



HAL
open science

Contribution à la compréhension de l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté par polarisation sur silicium : étude de la réactivité du substrat et influence des étapes de prétraitement sur le dépôt

Aurore Guise

► To cite this version:

Aurore Guise. Contribution à la compréhension de l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté par polarisation sur silicium : étude de la réactivité du substrat et influence des étapes de prétraitement sur le dépôt. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL076N . tel-01753024

HAL Id: tel-01753024

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753024>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Ecole des Mines de Nancy

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – UMR 7570

Contribution à la compréhension de l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté par polarisation sur silicium : étude de la réactivité du substrat et influence des étapes de prétraitement sur le dépôt

THÈSE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Ecole doctorale : Energie, Mécanique, MAériaux

Discipline : Science et Ingénierie des Matériaux

par Aurore GUISE

Soutenue publiquement le 13 novembre 2008 devant la commission d'examen

Composition du jury :

<i>Rapporteurs</i>	Mr GHEERAERT Etienne	Professeur
	Mr ARNAULT Jean-Charles	Ingénieur CEA HDR
<i>Examineurs</i>	Mr BARRAT Silvère	Professeur
	Mme BAUER-GROSSE Elisabeth	Professeur
	Mr BELMAHI Mohammed	Professeur
	Melle BOZZOLO Nathalie	Maître de Conférences HDR
	Mr PORTAIL Marc	Ingénieur de Recherche CNRS
	Mr SAADA Samuel	Ingénieur CEA

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, situé à l'Ecole des Mines de Nancy.

Je remercie chaleureusement Messieurs Henri MICHEL, ingénieur CNRS et Jean-Philippe BAUER, Professeur, successivement directeurs du laboratoire, pour l'accueil qu'ils m'ont réservée.

J'exprime toute ma gratitude envers Madame Elizabeth BAUER-GROSSE, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, et responsable de l'équipe diamant pour avoir été aussi présente et investie que l'aurait été un co-encadrant. J'ai grandement apprécié la convivialité des relations que nous avons entretenues, ainsi que nos discussions et les précieux conseils qu'elle m'a prodiguée.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Silvère BARRAT, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy, pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe « diamant » et pour avoir assuré la direction de cette thèse. J'ai été particulièrement sensible à la confiance qu'il m'a témoignée et à l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je tiens à lui exprimer toute mon estime pour son soutien durant ces trois années et pour sa disponibilité.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Etienne GHEERAERT, Professeur à l'Institut Néel de Grenoble, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur de ce mémoire.

Mes sincères remerciements vont également à Mr Jean-Charles ARNAULT, Ingénieur au CEA de Saclay, pour avoir accepté d'être rapporteur et pour m'avoir permis de bénéficier de ses compétences en matière d'analyses chimiques des surfaces, à travers une collaboration très enrichissante. J'ai beaucoup apprécié sa patience et sa pédagogie lors de nos différents échanges.

Je remercie également vivement Monsieur Samuel SAADA, Ingénieur au CEA de Saclay qui m'a accueillie dans le cadre de cette même collaboration et qui gentiment a accepté d'examiner ce travail. En tant qu'ancien « thésard » de l'équipe diamant du LSGS, il a su garder de bons contacts avec Silvère et Elizabeth et nous faire partager son expérience et son savoir.

Merci à Melle Nathalie BOZZOLO, enseignant chercheur à l'Université Paul Verlaine de Metz, pour avoir spontanément accepté de participer au jury de ma thèse et pour m'avoir fait découvrir les techniques d'imagerie en orientation notamment sur le MET, qui n'a plus aucun secret pour elle... J'espère que le fait de travailler à nouveau pendant quelque temps sur la thématique du diamant lui a rappelé de bons souvenirs de son passage au laboratoire en tant que doctorante. J'ai vraiment apprécié son dynamisme et son professionnalisme.

J'associe à ces remerciements Messieurs Mohammed BELMAHI, Professeur à la Faculté des Sciences & Techniques de l'UHP, Nancy I et Marc PORTAIL, Ingénieur de Recherche CNRS au CNRS-CRHEA de VALBONNE pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'exprime également ma gratitude envers Monsieur Patrice MISKA, enseignant chercheur à l'Université Henri Poincaré à Nancy, pour avoir donné de son temps précieux et partagé ses compétences sur les techniques de microscopie à force atomique.

Je suis également reconnaissante envers Monsieur Abdessamad AOUNI, Professeur à l'Université de Tanger pour sa sympathie et les échanges fructueux que nous avons eu dans le cadre d'une collaboration sur le carbure de silicium. Nous avons eu du plaisir à l'accueillir au laboratoire lors de ses deux séjours estivaux. Il n'a pas hésité à mettre à contribution ses connaissances en microscopie électronique à transmission pour m'aider dans mes démarches d'analyses.

Je tiens à remercier toutes les personnes du laboratoire ou de l'Ecole qui m'ont, à un moment ou à un autre, consacré une partie de leur temps, et dont j'ai su apprécier la rigueur et la qualité du travail, notamment le personnel administratif : Valérie, Martine, Sylvie ou le personnel technique : Francis, qui a toujours de précieux conseils à donner en informatique et qui s'investit beaucoup auprès des doctorants dans leur démarche de rédaction, Sylvie MIGOT pour sa convivialité et son aide précieuse pour la préparation des lames minces, Christian ETIENNE toujours prêt à relever des défis, comme la découpe de matériaux récalcitrants par exemple, André MEZIN notre référence en mécanique, dont j'apprécie beaucoup la compagnie.

Et enfin, les dernières personnes à qui je pense chaleureusement, et pas des moindres sont mes anciens « collègues », tous ceux qui ont vécu la même expérience, et sont conscients de ce que représente un travail de thèse, avec ses bons moments, ses périodes plus difficiles...

Merci à Nico pour sa bonne humeur constante, son aide technique, sa contribution à ce travail à travers la mise à disposition du RHEED, pour « ses gros bras » parfois très utiles lors du démontage du réacteur ! à Natalia et Isa mes deux « copines », pour m'avoir toujours soutenue et accompagnée lors des petites pauses cafés, ainsi qu'à tous les doctorants dont j'ai beaucoup apprécié la compagnie pendant les repas du midi ou soirées partagées : les trois « Eric », Vishnu, Rodrigo, Noura, David, Laure, Elena, et les « nouveaux » : Cyril, Grégory, Carine, Tony... et les doctorants des autres laboratoires de l'Ecole avec qui j'ai un passé commun à l'EEIGM : Adeline et Véro...

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Contexte et objectifs	5
I.1 Principales méthodes de synthèse du diamant.....	5
I.1.1 Les techniques haute pression.....	5
I.1.1.1 High Pressure High Temperature (HPHT).....	5
I.1.1.1.a Principe.....	5
I.1.1.1.b Trois grands types de produits.....	5
I.1.1.2 Le diamant de détonation.....	7
I.1.2 Les techniques basse pression.....	7
I.1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur.....	7
I.1.2.1.a Principe.....	7
I.1.2.1.b Méthodes de germination.....	9
I.1.2.1.c Types de films obtenus par CVD.....	12
I.1.2.1.d Avantages de la technique CVD pour l'élaboration de diamant.....	13
I.1.2.1.e Limitations et défis à relever.....	14
I.1.2.2 Autres techniques « basse pression ».....	15
I.2 Diamant épitaxié par CVD.....	15
I.2.1 L'épitaxie.....	15
I.2.2 Choix du substrat pour la croissance CVD du diamant.....	18
I.2.2.1 Atouts du silicium parmi différents types de matériaux.....	19
I.2.2.2 Carburation du silicium.....	24
I.2.2.3 L'épitaxie du diamant sur silicium : état de l'art.....	26
I.2.3 Importance de l'épitaxie sur les propriétés du diamant.....	28
I.3 Applications actuelles et potentielles du diamant CVD.....	30
I.3.1 Electronique passive.....	30
I.3.2 Electronique active.....	31
I.3.3 Optique.....	32
I.3.4 Détection.....	32
I.3.5 Mécanique.....	33
I.3.6 Acoustique.....	33
I.3.7 Autres applications.....	34
I.4 Objectifs.....	34
BIBLIOGRAPHIE	36
Chapitre II : Démarche expérimentale	47
II.1 Synthèse du diamant par MPCVD.....	47
II.1.1 Description du bâti de dépôt.....	47
II.1.2 Protocole d'élaboration.....	50
II.1.2.1 Etapes de préparation du substrat.....	50
II.1.2.2 « Nettoyage » des éléments du réacteur les plus soumis au plasma.....	53
II.1.2.3 Reproductibilité : résultats préliminaires.....	54
II.2 Techniques de caractérisation.....	58
II.2.1 Microscopie Electronique à Balayage.....	58
II.2.1.1 Analyse d'images en mode SE.....	58
II.2.1.2 EBSD.....	59
II.2.2 Microscopie Electronique à Transmission.....	61
II.2.2.1 Préparation des lames.....	61

II.2.2.2 Acquisition des clichés CBED, indexation et traitement des données....	61
II.2.3 RHEED.....	63
II.2.4 Analyses chimiques de surface.....	66
II.2.4.1 XPS.....	66
II.2.4.2 EELS.....	67
II.2.5 AFM.....	68
BIBLIOGRAPHIE.....	71

Chapitre III Etude des modifications chimiques et physiques du silicium avant et pendant la germination du diamant.....	74
III.1 Introduction.....	74
III.2 Caractérisation du substrat suite aux prétraitements <i>ex situ</i> et <i>in situ</i> du substrat	76
III.2.1 Modifications physico-chimiques du substrat.....	76
III.2.2 Modifications morphologiques du substrat.....	83
III.2.2.1 Préchauffage.....	83
III.2.2.2 Décapage du silicium sous plasma hydrogène.....	83
III.2.2.2.a Cavités à la surface du substrat.....	85
III.2.2.2.b Îlots allongés selon [110].....	98
III.2.2.2.c Analyse globale de la topographie du silicium.....	100
III.2.2.2.d Mécanismes de formation et développement du SiC lors du plasma H ₂	106
III.3 Effet d'une étape de carburation supplémentaire du substrat.....	108
III.4 Etude séquentielle pendant l'étape BEN.....	112
III.5 Etude de l'influence de la tension du BEN sur le substrat.....	116
III.6 Analyse microstructurale des composés formés à l'interface silicium/diamant	121
III.7 Conclusion.....	127
BIBLIOGRAPHIE.....	129

Chapitre IV Influence des paramètres de préparation et de polarisation du substrat sur les caractéristiques du diamant.....	136
IV.1 Introduction.....	136
IV.2 Influence du décapage hydrogène.....	137
IV.3 Ajout d'une étape intermédiaire : la carburation.....	139
IV.4 Influence des paramètres associés à l'étape de polarisation.....	143
IV.4.1 Analyse micrographique et topographique du substrat après le BEN.....	143
IV.4.2 Variation de la durée du BEN.....	144
IV.4.3 Variation de la tension du BEN.....	147
IV.4.4 Interdépendance durée et tension.....	153
IV.4.5 Variation de la pression.....	157
IV.4.6 Variation de la température.....	160
IV.4.7 Variation du pourcentage de méthane.....	163
IV.4.8 Influence de la densité de puissance du plasma.....	166
IV.5 Intérêt des techniques d'imagerie en orientation pour l'étude des films minces.	168
IV.5.1 Paramètres de synthèse du film étudié.....	169
IV.5.2 Caractérisation de la surface substrat après croissance.....	170
IV.5.3 Distribution en orientation des cristaux dans le film mince.....	173
IV.6 Conclusion.....	179
BIBLIOGRAPHIE.....	182

Conclusion générale.....	191
---------------------------------	------------

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les pierres et les métaux précieux exercent une fascination chez l'homme depuis l'antiquité. Le diamant a particulièrement intrigué nos ancêtres qui le consacraient comme la plus précieuse des gemmes. Les Grecs le nommaient "Adamas" (indomptable, invincible) car ils n'étaient parvenus ni à le tailler ni à le scier. Un descriptif des propriétés du diamant a été retrouvé dans un ouvrage de Pline l'Ancien («Histoire de la Nature », 79 après JC), il était étonnamment détaillé pour l'époque. Sa transparence, sa particularité de ne pouvoir s'échauffer, ou celle de résister au choc du marteau sans se briser y ont été reportées.

Ce n'est qu'au milieu du XVII^{ème} siècle qu'un savant anglais (Robert Boyle) démontra que le diamant était inflammable s'il était soumis à de fortes chaleurs. Dès 1772, le français Antoine Lavoisier engagea des recherches qui lui permirent de démontrer que le diamant supportait de très hautes températures s'il n'entrait pas en contact avec l'air. Nous savons que le diamant est entièrement composé de carbone grâce à S. Tennant qui établit peu de temps après qu'il correspondait à une forme allotropique du carbone au même titre que le graphite.

Les premiers diamants artificiels auraient été synthétisés en 1893 par Henri Moissan suite à des études sur les conditions géologiques de formation du diamant et sur des météorites. En partant du principe que la fonte saturée en carbone augmente son volume au moment de la solidification, ce dernier eut l'idée d'adjoindre du charbon à de la fonte, de les porter à des températures très élevées puis de refroidir brusquement la fonte liquéfiée dans un récipient clos résistant afin que des précipités de carbone cristallisent sous haute pression. Ses résultats difficilement reproductibles furent contestés mais il fit cependant figure de visionnaire, présentant la voie haute pression qui devait permettre cinquante ans plus tard la synthèse industrielle du diamant artificiel.

En effet, c'est en 1953 que des chercheurs du groupe suédois ASEA ont commencé à fabriquer du diamant synthétique grâce à la technique HPHT (Haute Pression Haute Température). La même année, le puissant groupe américain General Electric démarra lui aussi la production de diamant synthétique, la société sud-africaine De Beers, les Russes et les Chinois lui succédèrent. Cette nouvelle source de diamant allait permettre de profiter pleinement des propriétés remarquables du diamant et de développer de nombreuses

applications industrielles jusqu'alors difficiles à exploiter du fait des coûts d'extraction. Effectivement, ce matériau est souvent considéré comme le matériau ultime pour l'industrie, combinant une dureté et une conductivité thermique exceptionnelles, une transparence sur une large bande spectrale, une ténacité et une incompressibilité hors norme, une grande inertie vis-à-vis de la plupart des réactifs chimiques à température ambiante...

Dès les années 1950-1960, la possibilité de synthétiser du diamant à basse pression par dépôt chimique en phase vapeur, connu sous l'abréviation anglophone « CVD » (Chemical Vapor Deposition), a été imaginée presque simultanément par Eversole aux Etats-Unis et par Spitsyn et Deyarguin en URSS. Cette technique a été développée surtout depuis les années 1980. La déposition de diamant sur substrats a suscité beaucoup d'intérêt en sciences des matériaux parce qu'elle allait permettre de palier le manque de pierres relativement grosses et laissait alors entrevoir de nouvelles applications du diamant notamment dans les domaines de l'optique et l'électronique qui s'avéraient trop coûteuses avec les autres techniques d'élaboration. Il faut cependant préciser que seul le diamant monocristallin nous permet de jouir de propriétés optimales nécessaires pour certaines applications, or il est difficile d'obtenir de tels dépôts par CVD à moins d'utiliser des substrats en diamant. La disponibilité et la taille de ce type de substrat étant limités, l'idée est donc de faire croître des films sur des substrats monocristallins de grande taille, et dont les caractéristiques cristallographiques sont proches de celle du diamant pour favoriser l'orientation préférentielle des cristaux constituant le film. C'est ce que l'on appelle la croissance épitaxiée, et pour ce faire, un substrat tel que le silicium est un bon candidat. De nombreux travaux relatifs à la croissance de diamant sur silicium ont été effectués dans années 1990 et des progrès significatifs ont été réalisés. Un certain nombre d'investigations ont été également entreprises pour mieux comprendre les mécanismes de germination hétérogène et les phénomènes se produisant à l'interface substrat/dépôt. Mais ces derniers ne sont pas encore élucidés et certains objectifs comme la réduction de la désorientation des cristaux (appelé également mosaïcité) restent toujours un défi. Des essais encourageants ont été réalisés sur des matériaux plus exotiques (comme l'Iridium) cependant la disponibilité de ces supports est limitée et leur élaboration est exclusivement réalisée en laboratoire. L'obtention de films quasi monocristallins sur des substrats plus accessibles comme le silicium reste donc un enjeu international et constitue pour nous un objectif essentiel.

Dans le premier chapitre consacré à la description du contexte et des objectifs de notre étude nous avons introduit les différentes techniques d'élaboration du diamant et établi une

comparaison entre les différents types de matériaux qui en résultent. L'intérêt des techniques CVD est exposé et les méthodes de germination associées sont détaillées : la germination assistée par polarisation permet de réaliser des films hétéoépiaxiés. Le choix du substrat étant un facteur déterminant pour la qualité du futur dépôt, nous avons confronté le silicium avec d'autres substrats testés dans le cadre de recherches sur l'épitaxie du diamant. Certaines de ses propriétés sont en effet avantageuses dans le cadre de ce procédé d'élaboration.

Les travaux effectués précédemment au laboratoire ont permis de déterminer la fenêtre de paramètres pour laquelle la synthèse du diamant est possible sur silicium, d'optimiser l'homogénéité des dépôts, et de mettre en évidence des défauts structuraux ou chimiques de dépôts MPCVD; conséquence de la formation d'un film polycristallin. Notre objectif est d'améliorer la qualité chimique et structurale des dépôts tout en contrôlant le procédé. Les montages, protocoles expérimentaux ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvres pour analyser nos échantillons sont présentés dans le chapitre II.

L'état de surface du substrat ayant une influence majeure sur la qualité diamant, il nous a semblé indispensable de vérifier l'effet de chaque étape de la synthèse sur ce dernier. Le troisième chapitre de ce manuscrit est donc consacré aux analyses chimiques, morphologiques, et structurales de la surface du silicium. Ces résultats, obtenus en collaboration avec J.C. Arnault et S. Saada (CEA Saclay) nous ont permis de valider ou non la pertinence des étapes de préparation du substrat dans notre configuration. En effet leur rôle est souvent admis dans la communauté comme le reflète leur dénomination (étape de «décapage », de « carburation »...), mais il n'est pas toujours vérifié. Or la diversité des montages expérimentaux, des protocoles d'élaboration, et des conditions dans lesquelles nous travaillons, rend les comparaisons difficiles ce qui nous a conduit à caractériser l'ensemble des étapes conduisant au dépôt.

Dans le quatrième chapitre nous avons choisi de focaliser notre étude sur les premiers stades de la synthèse du diamant en étudiant soit des cristaux isolés soit des couches très minces. Notre démarche consiste à nous affranchir de la croissance sélective qui élimine les cristaux désorientés azimutalement en conservant ceux qui sont épitaxiés. En effet il nous semble pertinent de comprendre les phénomènes régissant la formation du diamant afin d'augmenter au mieux le taux de cristaux orientés initiaux plutôt que de compter sur la texturation pour tendre vers des films monocristallins. Un balayage des différents paramètres de germination a été réalisé afin de déterminer les conditions favorisant la densité et

l'orientation du diamant. Le suivi des paramètres électriques liés à la double décharge a été également effectué pour mieux appréhender les relations procédé-plasma-matériau. Ces études ont nécessité une maîtrise de la reproductibilité, question que nous avons soulevée dans le chapitre II. La mise au point d'un protocole rigoureux s'est en effet avérée indispensable pour l'étude des premiers instants de la synthèse du diamant au vu des courtes durées de traitements en jeu. L'étude de l'influence de certains paramètres d'élaboration (durée de l'étape de carburation, tension de polarisation lors de l'étape de germination) sur les transformations de surface du silicium, corrélativement avec celle sur les propriétés du diamant nous a également permis de mettre en évidence certains phénomènes gouvernant la germination et l'épitaxie du diamant sur silicium. Enfin, à la fin de ce chapitre nous reportons une étude statistique de la distribution en orientation des cristaux dans un film mince préparé à partir des souches élaborées dans le cadre des travaux préliminaires. Ces travaux, réalisés en collaboration avec N. Bozzolo du LETAM (Metz), illustrent la pertinence d'une telle approche qui se développe actuellement au laboratoire.

C'est donc dans une logique chronologique, reflétant le déroulement de l'ensemble des étapes conduisant à la réalisation de revêtements diamant que ce manuscrit est structuré.

CHAPITRE I

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Chapitre I : Contexte et objectifs

I.1 Principales méthodes de synthèse du diamant

I.1.1 Les techniques haute pression

I.1.1.1 High Pressure High Temperature (HPHT)

I.1.1.1.a Principe

La technique HPHT (Haute Pression, Haute Température) recrée des conditions proches à celles des grandes profondeurs de notre planète (± 200 à 300 km) où règnent des pressions de 7 à 10 GPa et des températures moyennes de 1500°C . Il a donc fallu mettre au point un appareil pouvant supporter ces énormes pressions et températures.

C'est dans une presse hydraulique que du graphite est chauffé (entre 1000 et 1500°C) et comprimé (entre 5 et 10 GPa) en présence d'un solvant métallique tel que le nickel ou le fer, ceci pendant un certain temps afin que le diamant puisse croître. Dans la méthode dite du gradient de température, un germe de diamant est inséré dans le réacteur avant la réaction.

I.1.1.1.b Trois grands types de produits

Les diamants artificiels obtenus grâce à cette méthode peuvent être classés selon trois catégories.

Le produit principal correspond à des petits cristaux, s'étalant dans une plage d'une centaine de nanomètres jusqu'à $0,8$ mm. Ces derniers sont utilisés majoritairement pour le découpage, l'usinage ou le polissage des non métaux et métaux non ferreux. En effet, les excellentes propriétés de dureté, de résistance à l'usure et de conductivité thermique font du diamant le matériau idéal pour outils de coupe. Ces particules sont placées au niveau du tranchant des outils de coupe ou utilisées sous forme de poudres abrasives. Leur forme, taille ou teneur en métal est déterminante pour l'application visée : les poudres les mieux cristallisées sont plus résistantes et les plus pures ont une meilleure conductivité thermique, deux facteurs capitaux pour les applications abrasifs.

Il est possible de produire des monocristaux pouvant atteindre une taille de plusieurs millimètres. Pour fabriquer des cristaux de cette taille il est nécessaire de maintenir les

conditions extrêmes de synthèse jusqu'à une semaine voire plus, ce qui est difficile technologiquement et coûte cher. Les cristaux sont souvent jaune-brun suite à la synthèse HPHT mais il est possible d'obtenir des cristaux plus clairs en opérant à des températures plus élevées (2000-2500°C). En règle générale, les variétés les plus translucides sont utilisées en joaillerie. Les plus sombres sont réservés à l'industrie. Ce type de diamant synthétique est utilisé dans des domaines exigeants où ses performances vont justifier son coût élevé. Pour l'usinage par exemple, une arête de coupe parfaite et vive supprime toutes bavures et dispense de polissage. Les monocristaux sont également employés comme drain de chaleur pour le refroidissement de composants électroniques. Plus récemment, des entreprises comme la société américaine LifeGem et sa concurrente suisse Algodanza, utilisent la technique HPHT à des fins plutôt insolites : elles fabriquent des pierres avec du carbone issu des cendres de la crémation.

Le dernier type de produit est le PCD (polycrystalline diamond). Il s'agit de pièces d'aspect noir formées à partir d'une multitude de fines particules de diamant synthétique frittées sous hautes pressions et hautes températures en présence d'un solvant métallique. Le cobalt joue ce rôle et permet aux grains de diamant de se lier au sein d'une matrice métallique. La taille et la forme des objets peuvent être modulées avec un certain degré de liberté : des disques de 74 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur sont actuellement disponibles (sous forme de films soudés à un support en carbure de tungstène). Il existe également des pièces massives en PCD de diverses formes, mais de plus petite taille. Des inserts en PCD sous forme de pastilles sont appliqués sur le bord tranchant des lames de trépan de forage ou peuvent servir à polir le diamant naturel. Pour certaines applications les outils en diamant PCD présentent des avantages par rapport au diamant monocristallin. Les outils en PCD possèdent une meilleure ténacité, présentent une dureté et une résistance à l'usure uniformes dans toutes les directions. En effet, les cristaux de diamant individuels se clivent assez facilement lorsqu'ils sont sollicités parallèlement à certains plans. Il faut donc les orienter méticuleusement s'ils sont utilisés pour l'usinage. Aussi l'outil en polycristallin est ainsi 4 à 6 fois moins cher que le monocristallin.

Un des inconvénients majeur de la méthode HPHT est la dégradation de certaines propriétés (transparence, conductivité thermique) liée à l'utilisation de solvants métalliques. La limitation de la taille des cristaux est également un facteur contraignant. Quant au PCD, son caractère polycristallin limite la gamme d'applications dans laquelle il pourrait être utilisé.

I.1.1.2 Le diamant de détonation

La synthèse de nanoparticules de diamant sous l'effet de détonations a été découverte dans les années 1960. Du graphite est placé dans un fût de métal puis soumis à une explosion, grâce à mélange TNT/RDX (trinitrotoluène et hexogène) dans les proportions 3/2 engendrant des pressions de 5 GPa et des températures de 2000°C. Ce dernier cristallise en une fraction de secondes sous la forme de particules ayant un diamètre d'environ 5 nm. Le diamant de détonation est constitué d'un cœur de diamant enrobé de couches de graphite et de carbone amorphe.

C'est dans l'ancienne Union Soviétique que les premières recherches ont été menées. Elles ont fait entrevoir une vaste gamme d'applications industrielles relevant principalement de la tribologie : amélioration des revêtements de surfaces, polissage, lubrification, applications biomédicales. Ces nanopoudres sont également utilisées comme additif pour renforcer plastiques et caoutchoucs.

I.1.2 Les techniques basse pression

Les techniques basse pression concernent les traitements réalisés sous vide secondaire et jusqu'à la pression atmosphérique.

I.1.2.1 Dépôt chimique en phase vapeur

I.1.2.1.a Principe

Cette technique permet de travailler en dehors de la zone de stabilité du diamant dans le diagramme de phase du carbone (zone jaune, Figure I-1), et dispense donc d'atteindre de très hautes pressions et températures. Le procédé consiste à introduire des quantités variables de gaz dans une enceinte sous vide, à les activer pour fournir les conditions favorables à la croissance de diamant sur un substrat. Le mélange gazeux comprend une source de carbone et de l'hydrogène en grande quantité, leurs proportions peuvent varier selon le type de diamant voulu. Divers gaz carbonés peuvent être utilisés (hydrocarbures, alcools, cétones, oxydes de carbone, halogénures de carbone...) ^{1,2}. Des températures de substrat comprises entre 700 et 1000°C sont généralement nécessaires pour activer la croissance du diamant. Aux plus basses températures les vitesses de déposition sont faibles alors qu'aux plus hautes températures du graphite a tendance à se former. Néanmoins des études suggèrent que le diamant peut être produit à des températures allant jusqu'à 350°C ³ en travaillant avec des mélanges Ar/CH₄ qui abaisseraient l'énergie d'activation de croissance du diamant par rapport aux mélanges

H₂/CH₄, des dépôts ont même été réalisés à 150°C⁴. Ces résultats suggèrent que l'utilisation de substrats tels que les métaux, verres, céramiques ou polymères peut être désormais envisagée.

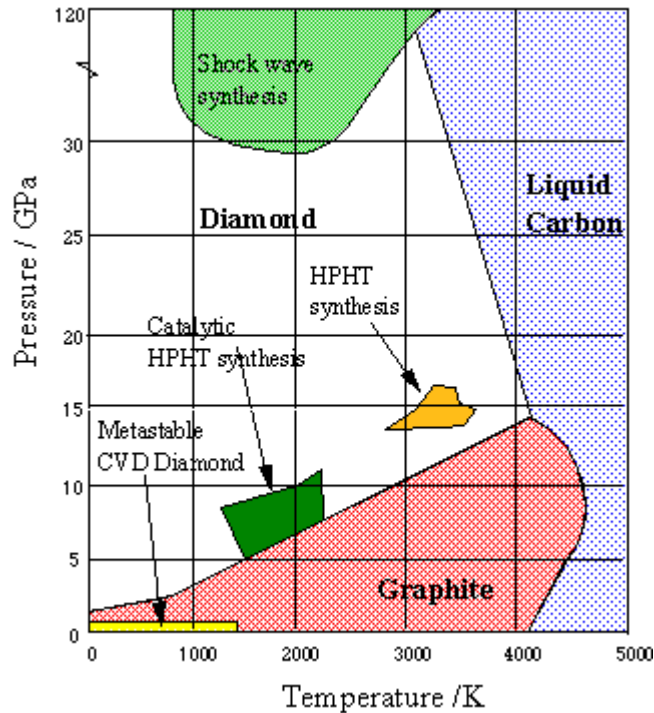


Figure I-1 : diagramme de phase du carbone élémentaire⁵

Le plasma est initié au dessus d'un substrat de sorte à ce que les atomes de carbone se condensent à sa surface. Du diamant et du graphite se forment simultanément, mais le second est éliminé au fur et à mesure du processus grâce à l'hydrogène. Le rôle de l'hydrogène atomique est crucial pour la gravure du carbone hybridé sp², le dépôt de diamant de bonne qualité résulte d'une dissociation efficace de H₂ en H monoatomique. L'hydrogène présente d'autres intérêts: sous sa forme moléculaire il supprime la formation d'aromatiques ainsi que celle d'hydrocarbures à longues chaînes qui entraîneraient respectivement la croissance de phases graphitiques sur le substrat et de polymères dans la phase gazeuse. L'hydrogène radicalaire crée des sites actifs sur le substrat et stabilise les liaisons pendantes des atomes de carbone sp³ présentes à la surface des cristaux avant d'être remplacées par des espèces carbonées, il joue donc le rôle d'un catalyseur. Enfin l'hydrogène transporte la chaleur de la source d'excitation au film en train de croître : sa faible masse molaire explique une bonne conductivité thermique. En plus du transfert de chaleur « physique » par collisions,

l'hydrogène est à l'origine d'un apport de chaleur au système par un procédé chimique de recombinaison de H atomique en H moléculaire lors de la collision avec le substrat ⁶.

Les sources d'énergie les plus communes pour initier le plasma sont : le filament chaud (HFCVD), la décharge micro-onde (MPCVD), et les décharges d'arc. Elles engendrent la décomposition des gaz conduisant à une chimie complexe au sein de la phase gazeuse et à la surface du substrat. Les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors la croissance de diamant sont toujours à l'étude, et la grande variété de procédés de croissance utilisés ne simplifie pas la tâche.

Les différents procédés de synthèse de films de diamant sont généralement classés en fonction de la pression dans l'enceinte réactive. Les très basses pressions correspondant à quelques dixièmes de Pascal sont utilisées jusqu'à maintenant surtout dans le cadre de la recherche.

Les pressions de travail sont plus couramment comprises entre 1 et 400 hPa, ou voisines de la pression atmosphérique. Ces techniques dites « à pression réduite » conduisent à une assez bonne uniformité et à une grande pureté des couches; les vitesses de croissance de ces films sont comprises entre 0,1 et 10 $\mu\text{m/h}$.

Les procédés permettant de travailler à la pression atmosphérique sont avantageux du point de vue de la vitesse de croissance (100 à 930 $\mu\text{m/h}$ pour un film) mais la faible pureté et la non-uniformité des couches en limitent l'utilisation.

1.1.2.1.b Méthodes de germination

Sans prétraitement de surface, la densité de germination (nombre de cristaux par unité de surface) sur un substrat poli miroir tel que le silicium est de 10^5 cm^{-2} seulement, ce qui est trop faible pour la croissance de films de diamant. Cette limitation est liée à la grande énergie de surface du diamant (6-9 J/m^2 pour les plans {111} comparé à celle du silicium à 1,5 J/m^2) et à la faible probabilité de « collage » des précurseurs du diamant sur les substrats. Cette propriété ainsi que le grand écart entre les paramètres de maille du diamant et du silicium expliquent la formation d'îlots 3D associés au mode de croissance Wolmer-Weber. Deux méthodes permettant d'assister l'étape de germination du diamant obtenu par MPCVD sont couramment utilisées. Elles sont décrites ci-dessous :

1) Un prétraitement mécanique du substrat ou sablage permet de créer des défauts en surface dont la géométrie va favoriser la germination hétérogène du diamant.

Dans le même esprit, Dennig *et al.*⁷ ont montré qu'un décapage *ex situ* de substrats en silicium par une solution de KOH créait une surface rugueuse caractéristique avec des figures proéminentes, des pyramides constituées de plans (111). La densité de cristaux formés serait d'autant plus importante que l'angle est aigu au sommet des îlots de Si (Figure I-2). Plusieurs explications sont proposées : il y aurait plus de liaisons pendantes, et un flux de réactif plus important sur ces sites, aussi l'énergie interfaciale nécessaire à la formation germes sur ces surfaces fortement convexes serait plus faible.

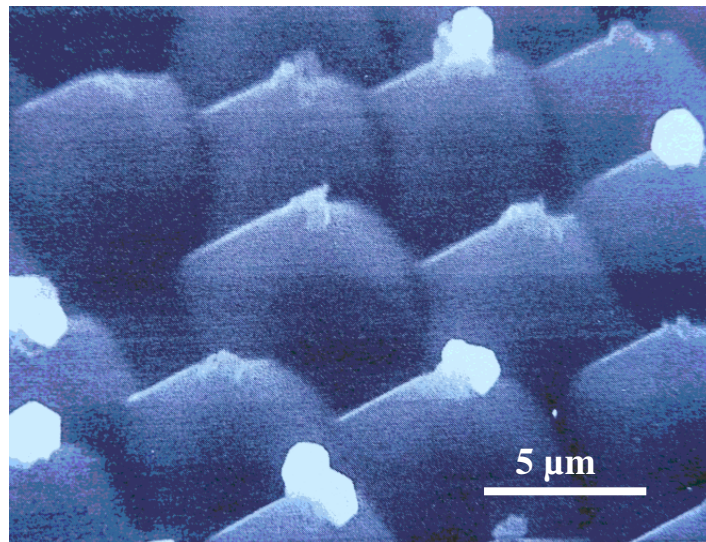


Figure I-2 : micrographie d'un échantillon de Si (100) traité par KOH puis soumis à un traitement de germination sans polarisation (tilté à 45°)

D'autres études plus récentes suggèrent que le diamant germerait préférentiellement dans des sillons qui peuvent être notamment créés par la formation de SiC^{8,9}.

2) La germination assistée par polarisation ou BEN (Bias Enhanced Nucleation) consiste à polariser négativement un substrat de silicium par rapport au plasma. La double décharge ainsi créée accélère les espèces carbonées chargées positivement vers la surface du silicium qui se transforme de façon complexe et favorise *in fine* la germination du diamant. La

polarisation engendre parfois une rugosité des substrats, ce qui pourrait être à l'origine de l'activation de la germination comme dans le cas des prétraitements *ex situ*.

De nombreux groupes de recherches ont étudié les mécanismes de la germination assistée par BEN, cependant il existe encore un débat associé à ces phénomènes et qui est justifié par la complexité du procédé. Deux principaux mécanismes sont proposés dans la littérature: le facteur clé de ces propositions est la distribution en énergie des particules chargées positivement.

- *La théorie de la mobilité de surface* suggère que les variations de la chimie du plasma jouent un rôle important lors de la germination ¹⁰. Ces changements correspondent à l'augmentation de la dissociation des composés hydrocarbonés au dessus de la surface du substrat pendant la polarisation. En surface la concentration en hydrogène augmente et contribue à l'augmentation de la température comme l'ont mesuré Sheldon *et al.* ¹¹ et Jiang *et al.* ¹². La diffusion étant thermiquement activée, la mobilité des espèces carbonées est favorisée par le bombardement ionique. Celui-ci augmente également la densité des sites actifs (défauts, marches, clusters de carbone sp^3) nécessaires à la germination et peut casser des liaisons C-H facilitant ainsi l'étape préalable de déshydrogénation des atomes de carbone adsorbés et la formation d'une liaison C-C. Dans ce modèle les adatoms issus des collisions des espèces de la phase vapeur sont adsorbés en surface du substrat et se combinent pour former des clusters qui ne seront stabilisés qu'après avoir atteint une taille critique.

- *La théorie de la subplantation* (ou implantation superficielle) stipule que l'énergie de surface et l'accumulation de contraintes de compression sont à l'origine de l'apparition de sites de germination sp^3 . Dans ces modèles, les particules incidentes, ayant une énergie cinétique suffisante, peuvent s'implanter dans les premières couches du matériau. Les modèles de subplantation présentés dans la littérature ont été essentiellement développés pour décrire la croissance du diamant sur un substrat de silicium. Les atomes de C possédant une énergie minimale de 30 eV ¹³ vont pénétrer la matrice de la maille de silicium ¹⁴. Du fait de l'implantation de plusieurs atomes, la densité du substrat dans les couches superficielles augmente jusqu'à faire apparaître des contraintes de compression, ainsi les clusters de carbone d'hybridation sp^3 évoluent en germes de diamant. Grâce à l'hydrogène, seuls les clusters d'hybridation sp^3 subsistent.

- *Le modèle proposé par Stammer et al.*¹⁵ concerne les substrats de silicium, il est basé sur la formation par îlots d'une couche de β -SiC épitaxiée par implantation ionique et diffusion en volume. Lorsque cette couche est formée, l'implantation ionique du carbone dans la couche de β -SiC conduit à une sursaturation en carbone et à la formation de clusters de diamant en relation d'orientation avec β -SiC. Enfin le décapage par l'hydrogène atomique de la couche de β -SiC laisse apparaître des cristaux de diamant en surface. Si la polarisation du substrat se poursuit, les cristaux de diamant initialement orientés, présents en surface, vont croître sous forme de nanocristaux (germination secondaire).

Les techniques de prétraitement des substrats, *ex situ* et *in situ* influencent fortement les propriétés des films. La première permet d'obtenir des films polycristallins, voire texturés et la seconde engendre la formation de films hautement orientés si elle est bien maîtrisée, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

1.1.2.1.c Types de films obtenus par CVD

- Les films de diamant polycristallin ou microcristallin

Ce type de films possède une taille de grains de l'ordre du micron jusqu'à quelques dizaines de microns selon l'épaisseur du film¹⁶. Les cristaux sont orientés aléatoirement. Les champs d'applications touchent les domaines des abrasifs, du médical ou de l'environnement...

- Les films de diamant nanocristallin

Leurs grains mesurent d'une dizaine à une centaine de nm. Ils sont constitués d'un mélange de carbone en hybridation sp^2 et sp^3 dont le rapport peut être modulé. Ils sont obtenus dans des conditions favorisant la germination secondaire et contiennent donc de nombreux joints de grains, dans lesquels se concentrent défauts structuraux et chimiques. Un des principaux atouts de ce type de film est une rugosité très faible dispensant de tout polissage. Leurs propriétés mécaniques sont également meilleures que pour les films polycristallins et ils peuvent être transparents du fait de la faible taille des grains les composant.

Aujourd'hui les chercheurs distinguent également le diamant ultrananocristallin dont les grains mesurent entre 2 et 5 nm mais ce dernier présente beaucoup plus d'impuretés graphitiques aux joints de grain.

- Les films de diamant hautement orienté

De tels films sont le résultat de la croissance de germes obtenus par BEN sur des substrats soigneusement choisis. Cette technique de germination sous polarisation permet d'obtenir des cristaux de diamant épitaxiés par rapport au substrat, c'est-à-dire orientés en fonction de la structure de ce dernier : l'épitaxie sera définie plus précisément au paragraphe I.2. La désorientation des joints de grain est alors réduite suite à la coalescence de cristaux voisins orientés de la même manière. Ces films pourraient remplacer les monocristaux de diamant dans les dispositifs électroniques à condition qu'ils soient homogènes et aient de faibles densités de défauts. Nous nous pencherons sur les aspects de l'élaboration de ce type de films dans le cadre de ce travail.

- les films de diamant monocristallin

La synthèse de diamant monocristallin par CVD nécessite en général un monocristal de diamant comme substrat (homoépitaxie). Les tailles disponibles sont limitées à quelques millimètres de largeur et d'épaisseur. Ces monocristaux sont principalement utilisés comme abrasifs, dans l'industrie électronique, ou pour des applications liées aux sondes et détecteurs.

1.1.2.1.d Avantages de la technique CVD pour l'élaboration de diamant

A peu près mille publications scientifiques par an témoignent de l'enthousiasme qui entoure actuellement les dépôts CVD. L'intérêt réside dans la large panoplie de produits différents qu'on envisage de fabriquer par cette méthode qui se distingue de la méthode HPHT par une plus grande souplesse de mise en forme, en particulier la formation de films minces.

La croissance de diamant par CVD permet de déposer du diamant sur différents substrats, et donc d'ajouter les qualités du diamant à celles d'autres matériaux. On peut combiner par exemple la ductilité de l'acier à la résistance à l'usure du diamant, propriétés qui vont rarement de pair pour un seul matériau. Aussi, les films peuvent recouvrir des surfaces relativement grandes contrairement aux techniques HPHT qui sont employées pour produire

du diamant dispersé sous la forme de poudre. Des dépôts ont été réalisés sur des disques de plus de quinze centimètres de diamètre en travaillant à des fréquences de 915 MHz pour des puissances de plusieurs dizaines de kilowatts (60 kW) ¹⁷. Dans les mêmes conditions, si le plasma est excité en mode multiple, du diamant de bonne qualité peut être déposé sur des surfaces atteignant 30 cm de diamètre ¹⁸. Des surfaces plus grandes sont donc susceptibles d'être atteintes à l'avenir, ce qui laisse entrevoir de nouvelles applications.

Un autre intérêt du diamant élaboré par CVD est la possibilité de nuancer ses propriétés. En réglant certains paramètres de traitement comme la proportion ou la nature des gaz, mais également la pression, la température, et la méthode de traitement elle-même, il est possible de faire varier sa composition (rapport sp^3/sp^2 , dopage), de faire varier la taille des grains, la rugosité des films... Ces caractéristiques ont une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du matériau : optiques, mécaniques (dureté), électriques (conductivité)...

Les outils recouverts de diamant CVD offrent plusieurs avantages comparés aux inserts polycristallins (PCD): des tranchants multiples sur les outils simples, un prix réduit pour des outils avec des conceptions avancées. La maîtrise de la morphologie de surface du dépôt dispense de polir le diamant et permet donc d'utiliser des outils avec le dépôt brut sans rectification. Enfin le diamant CVD polycristallin ne contient pas de liants et a une dureté plus élevée que celle du PCD (85-100 GPa), une conductivité thermique plus élevée, des propriétés de résistance à l'usure et à l'abrasion bien meilleures.

1.1.2.1.e Limitations et défis à relever

Plusieurs facteurs font obstacle au développement industriel du diamant CVD.

Même si la croissance de diamant CVD est possible sur de grandes surfaces par rapport aux autres méthodes, ces surfaces restent trop petites pour certaines applications, telles que la fabrication de transistor à grande échelle.

Les vitesses de croissance du diamant CVD sont habituellement plutôt faibles, de l'ordre du micromètre par heure, voire quelques centaines de nm, même si elles ont été améliorées dans quelques secteurs très spécifiques. Dans un premier temps l'accélération de la vitesse de dépôt a pu être obtenue en augmentant la puissance micro-onde ¹⁹, néanmoins ces modifications engendrent des frais de fonctionnement croissants. Des vitesses de croissance

de 50 à 150 $\mu\text{m.h}^{-1}$ ont été atteintes plus récemment grâce à l'optimisation de la géométrie des réacteurs de dépôt permettant d'augmenter la densité puissance du plasma ^{20,21}.

Le coût de revient du diamant CVD est encore relativement élevé et des alternatives meilleur marché sont souvent utilisées au détriment de cette méthode.

Enfin, l'industrialisation du procédé exige des degrés de reproductibilité et d'uniformité élevés qu'il est difficile d'atteindre. En effet de petits changements de la chimie du plasma peuvent engendrer des modifications non négligeables sur le résultat obtenu. La compréhension des phénomènes en jeu exige beaucoup de temps en terme de recherche. Même si de nombreux travaux ont été réalisés dans ce sens depuis les années 1990, les mécanismes de germination ne sont pas complètement élucidés et la recherche dans le secteur est actuellement désormais orientée sur les aspects « applications ». C'est dans ce contexte, que nous avons souhaité focaliser notre étude sur les premiers stades de formation de diamant.

I.1.2.2 Autres techniques « basse pression »

Les techniques à basse pression sont nombreuses mais certaines restent encore du ressort de la recherche fondamentale. Nous citerons celles utilisant un chalumeau ²² ou une torche plasma ²³, les synthèses assistées par laser ²⁴, la croissance hydrothermale ^{25,26}, la synthèse par PVD ²⁷...

I.2 Diamant épitaxié par CVD

I.2.1 L'épitaxie

Étymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". Parmi les différents types de dépôts de films minces, la croissance épitaxiale correspond à la situation où le substrat influence significativement l'ordre cristallographique du film. L'épitaxie consiste donc à faire croître un cristal sur un autre cristal choisi consciencieusement pour contrôler ses propriétés cristallographiques. Si les 2 matériaux sont identiques, il s'agit d'homoépitaxie et s'ils sont différents, on parle d'hétéroépitaxie. Le terme « Hard heteroepitaxy » est employé si le matériau à faire croître diffère fortement du substrat, mais ils doivent au moins avoir en commun un de ces aspect : paramètre de maille, structure cristalline ou composition chimique.

Dans certains cas d'hétéroépitaxie, la croissance est dite cohérente. Cette dénomination concerne les couches épitaxiées en accord de maille avec le substrat ou celles présentant un paramètre de maille très proche de celui du substrat, avec un écart à la cohérence ne dépassant pas 1 à 2 %. La couche compense cet écart élastiquement si son épaisseur reste faible (quelques nm) et la croissance est bidimensionnelle, le matériau croît monocouche par monocouche (croissance type Van der Merwe).

On parle de semi-cohérence lorsqu'il existe un désaccord de maille entre substrat et dépôt, traduit par des réseaux cristallins et/ou des paramètres de maille différents. Les premières couches atomiques du matériau déposé « s'accommodent » au réseau du substrat puis les atomes tendent naturellement à retrouver leur arrangement cristallographique originel au fur et à mesure de la croissance. Si la maille du cristal contraint par son substrat est relaxée élastiquement en deçà d'une épaisseur critique, il est énergétiquement plus favorable de créer des défauts d'interface aux plus fortes épaisseurs (relaxation plastique). Les contraintes d'épitaxie relaxent généralement par l'introduction de dislocations de type coin (cf Figure I-3) et/ou la propagation de dislocations préexistantes. Elles génèrent des champs de contraintes en compression dans le film, au voisinage de zones en tension, un équilibre des champs va donc minimiser l'énergie du système.

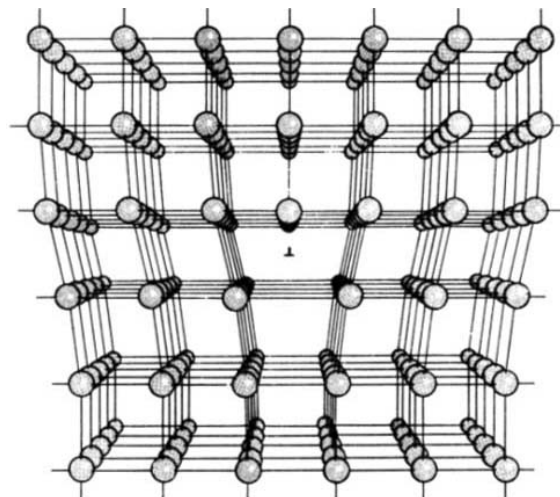


Figure I-3 : exemple d'une dislocation coin

La relaxation plastique se fait progressivement avec l'épaisseur de couche déposée car les dislocations interagissent de façon répulsive et il faut augmenter l'épaisseur de la couche pour alimenter la force motrice qui les fait avancer. Pour des désaccords paramétriques importants (supérieurs à 10-15%) l'épaisseur critique est très faible. Il se peut cependant que la relaxation soit uniquement élastique, auquel cas elle conduit à la formation de nanostructures en surface de la couche épitaxiée. Ce mode de croissance est notamment recherché pour l'élaboration de nanostructures quantiques, îlots quantiques, fils quantiques et boîtes quantiques.

Dans le cas de l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium, en l'absence de contraintes thermiques associées à un traitement à chaud, le film est en tension sous l'effet des contraintes de cohérence tandis que le substrat est soumis à une sollicitation en compression. En effet le paramètre de maille du diamant est bien inférieur à celui du silicium (cf Tableau I-2). La Figure I-4, représente une interface semi-cohérente entre le diamant et le silicium.

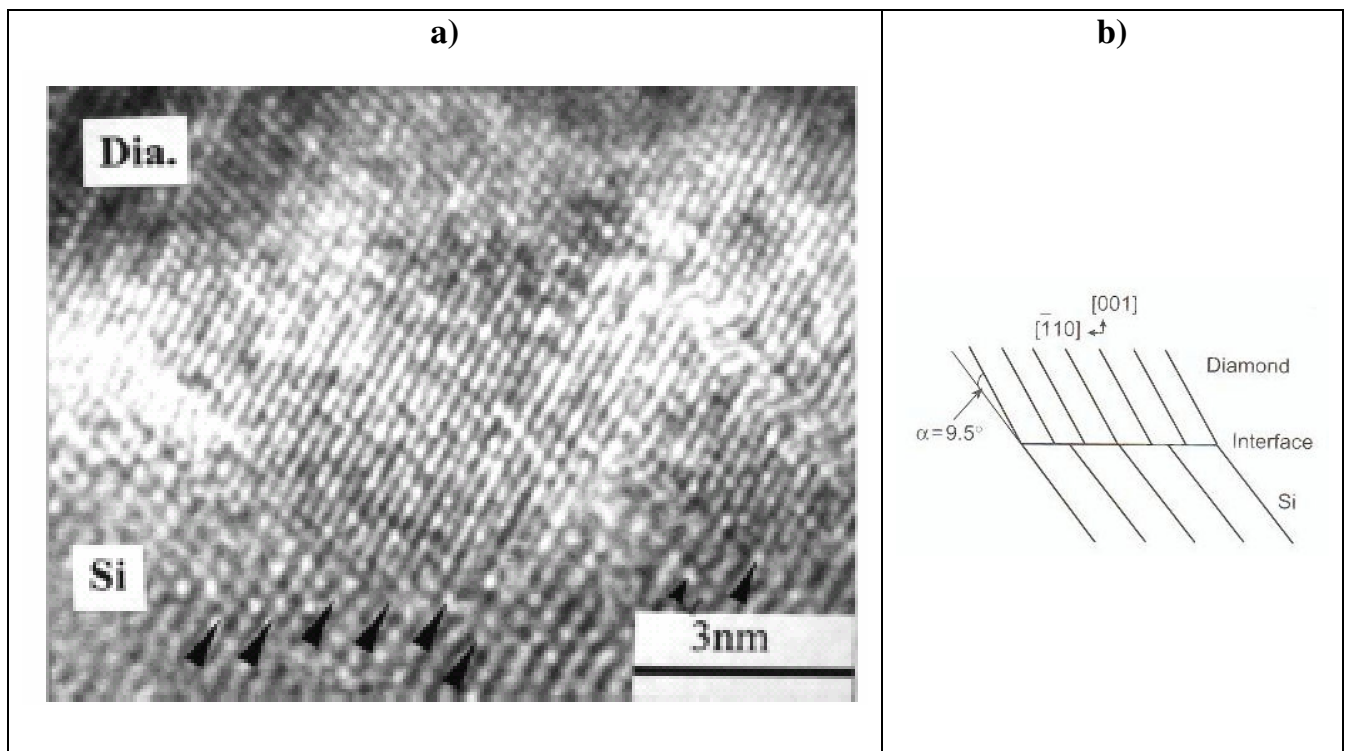


Figure I-4: a) micrographie MET haute résolution de l'interface diamant/silicium²⁸ et b) schéma montrant le rapport de cohérence 2/3 des plans {111} du silicium et du diamant.

D'autres facteurs, comme un écart important entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat peuvent engendrer des contraintes à l'interface. Nous développerons cet aspect dans le prochain paragraphe.

I.2.2 Choix du substrat pour la croissance CVD du diamant

Le diamant possède une structure dérivée de la structure cubique à faces centrées, celle de la Blende, son équivalent diatomique (cf Figure I-5). En plus des atomes aux coins du cube et au centre de chaque face, quatre des huit sites tétraédrique sont occupés, ce qui donne finalement huit atomes par maille élémentaire (contre 4 pour une structure cfc classique), et fait que chaque atome de carbone a quatre voisins (liaisons sp^3). Cette structure est en fait formée par deux sous-réseaux CFC décalés de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, son groupe d'espace est $Fd\bar{3}m$ et son paramètre de maille est : $a = 3,5667 \text{ \AA}$.

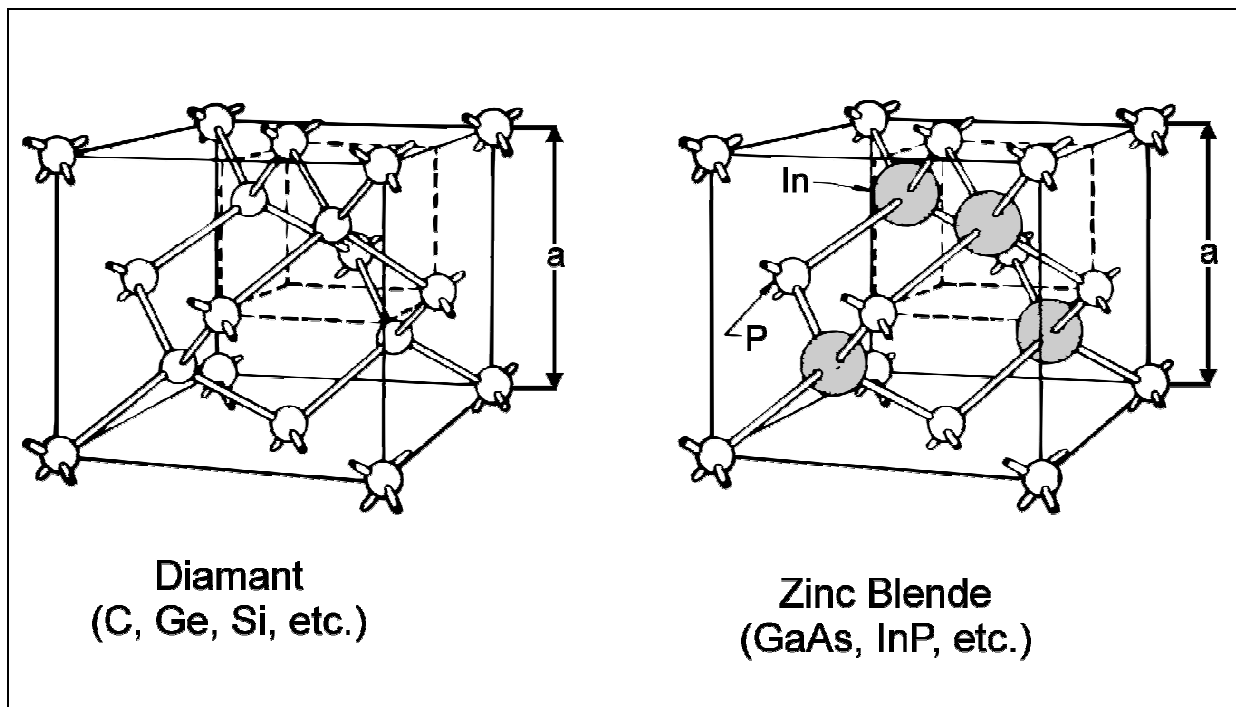


Figure I-5 : structure cristallographique du diamant et autres semi-conducteurs ainsi que celle de la blende

Au-delà de sa structure cristallographique, le choix des substrats dépend de plusieurs critères, et notamment de ses propriétés physiques. Sa température de fusion doit être plus élevée que la température atteinte lors de la croissance de diamant (en règle générale autour de 700°C). Le matériau doit avoir un coefficient de dilatation thermique comparable à celui du diamant. En effet à de telles températures, le substrat est dilaté lorsque le diamant est déposé à sa surface. Pendant l'étape de refroidissement, le substrat retrouve sa taille initiale tandis que le film de diamant, de par son faible coefficient d'expansion, se contracte très peu. Par conséquent le film de diamant est soumis à des contraintes de compression, ce qui génère une courbure de l'échantillon. Cela peut même engendrer la fissuration ou le décollement du film. Les contraintes dans le film liées à l'écart de coefficient de dilatation des 2 matériaux sont proportionnelles à la variation de la température. Une solution pour les réduire est donc de limiter la température du dépôt.

I.2.2.1 Atouts du silicium parmi différents types de matériaux

Pour tenter de réaliser de l'épitaxie de diamant par CVD il est nécessaire de disposer de grandes surfaces monocristallines : le silicium est un bon prétendant sur ce point car il est disponible sous cette forme et abordable économiquement.

Il a un point de fusion suffisamment élevé (1956°C) et un coefficient de dilatation thermique relativement bas.

Il présente la même structure cristallographique que le diamant, mais avec un paramètre de maille de 5,43071 Å.

Il peut former une couche localisée de carbure (quelques nanomètres) en présence d'un précurseur carboné dans des conditions d'élaboration du diamant. Cette couche dite de conversion a un intérêt si elle est de bonne qualité puisqu'elle permet de réduire l'important écart des paramètres de maille qui est de 52 % entre le silicium et le diamant. En effet il n'est plus que de 22 % entre SiC et le diamant. De nombreux travaux relatifs à la croissance de diamant sur silicium évoquent la formation de ce composé ²⁹ mais cette réaction n'est pas automatique, en effet l'épitaxie du diamant pouvant être directe sur le silicium ²⁸. Nous reviendrons plus précisément sur ce phénomène dans le prochain paragraphe.

Aussi il a également été démontré que les substrats carburigènes, qui se distinguent des autres matériaux par leur affinité avec le carbone, permettent d'obtenir des films plus adhérents. Ces derniers sont caractérisés par le développement d'une couche de carbure sur leur surface en présence de l'élément carbone, sous certaines conditions. Le carbure favoriserait la croissance du diamant et améliorerait son adhérence en relaxant partiellement les contraintes à l'interface provoquées par la contraction du substrat au refroidissement et/ou l'écart des paramètres de maille.

Les différents matériaux utilisés comme substrats peuvent être divisés en trois catégories selon leur réactivité avec le carbone (Tableau I-1).

Tableau I-1 : caractéristiques des différents types de matériaux testés comme substrats pour le dépôt de diamant CVD

Réactivité avec le Carbone		très faible	partielle	importante
Type de substrats	Métaux	<i>cuivre étain plomb argent or iridium</i>	<i>platine palladium rhodium</i>	<i>titane zirconium vanadium hafnium tantale chrome molybdène cobalt tungstène nickel fer yttrium aluminium</i>
	Non-métaux	<i>germanium alumine</i>	-	<i>bore silicium</i>

Les matériaux ne présentant pas ou peu d'affinité avec le carbone ne forment pas de carbure. Par conséquent la couche de diamant n'adhérera pas bien à la surface. Ils peuvent néanmoins être employés pour faire des films autoportés de diamant.

Les substrats présentant une affinité partielle (formation d'une solution solide matériaux/carbone) avec le carbone agissent comme des puits de carbone. Le carbone se dissout en surface, et il est transporté en volume formant une solution solide. La germination

du diamant est favorisée par une saturation en C à la surface du matériau, elle ne commence qu'une fois le substrat saturé en carbone. Cette réaction peut nettement modifier les propriétés physiques du composé résultant.

Pour certains métaux carburigènes tels que le titane, la couche de carbure continue à se développer alors que le diamant croît et peut mesurer quelques centaines de micromètres. De telles couches « tampon » peuvent alors nettement affecter les propriétés mécaniques des films de diamant. Des composés contenant du silicium tels que la silice (SiO_2), le quartz et le Si_3N_4 , peuvent également former des couches de carbure. Des carbures, tels que le carbure de silicium (SiC), carbure de tungstène (WC) et de titane (TiC) sont souvent employés comme substrats pour le dépôt de diamant.

Wolter *et al.* ont étudié l'effet du matériau utilisé comme substrat sur la densité de germes de diamant obtenus après un traitement de polarisation (cf Figure I-6a)³⁰. Ils ont traité différents substrats carburigènes ou non et les expériences ont montré que cette propriété avait une influence majeure sur la germination du diamant. La Figure I-6b met en évidence le lien entre l'enthalpie de formation du carbure pour les substrats carburigènes et les densités de germination du diamant. Plus la valeur absolue de l'enthalpie de formation du carbure est élevée, plus la densité de cristaux de diamant formée sur ce type de substrat est élevée. Enfin, le cuivre n'ayant aucune affinité avec le carbone, il n'engendre que de très faibles densités de cristaux comparé aux matériaux carburigènes.

Parmi ces matériaux il apparait clairement que le silicium est le substrat idéal pour obtenir des densités de germination élevées. Cette caractéristique est favorable pour le développement de films hautement orientés par croissance sélective.

Les surfaces du type Si(100) sont privilégiées dans le cadre des dépôts de diamant pour différentes raisons.

L'intérêt majeur est la possibilité d'obtenir des films très peu rugueux par élargissement des faces {100} du diamant lorsque l'on réalise l'épitaxie sur Si (100). Cela dispense de polir la surface du diamant après croissance, étape techniquement complexe vu sa dureté. Une surface lisse est une caractéristique capitale pour certaines applications du diamant.

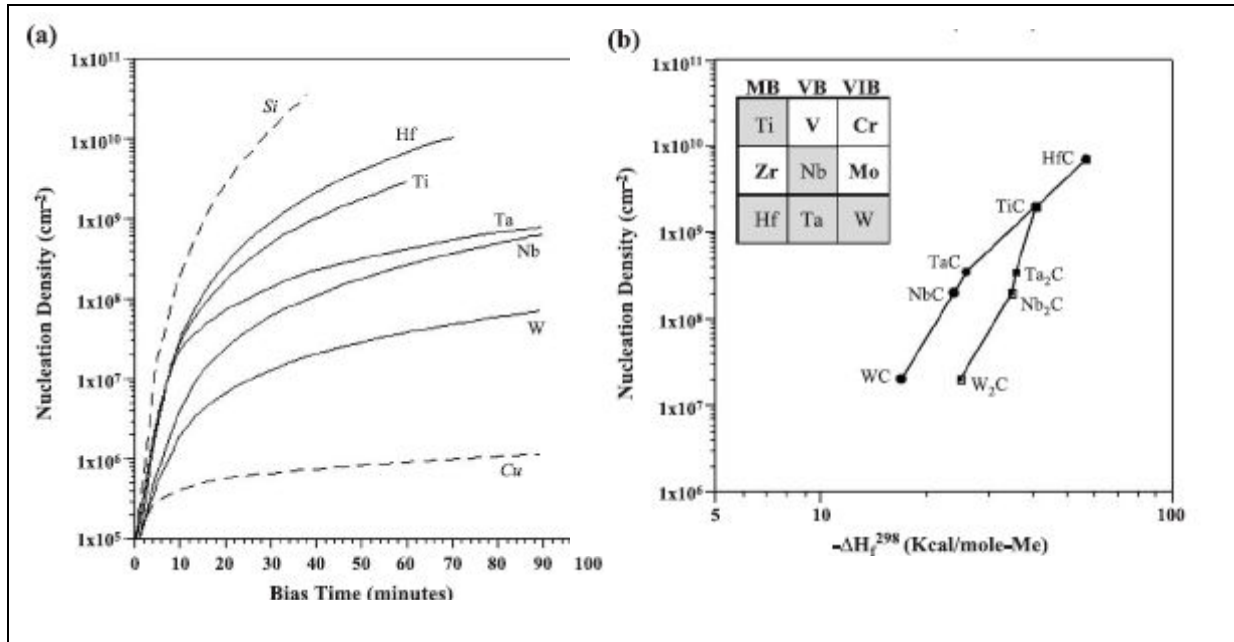


Figure I-6 : a) densité de germination en fonction de la durée du bias pour différents métaux réfractaires, le silicium et le cuivre, b) densité de germination après une heure de polarisation en fonction de l'enthalpie de formation du carbure

Selon Su *et al.*³¹ dans le cas d'échantillons de silicium polarisés les densités sont plus élevées sur les surfaces de type (100). Cette différence pourrait être liée au décapage du silicium pendant le bombardement. Les faces (100) qui présentent des densités atomiques plus faibles sont plus sensibles au décapage plasma et laissent entrevoir les plans (111) ce qui favoriserait la germination du diamant. Selon certains auteurs c'est avant tout la rugosité croissante de la surface qui permet de favoriser la germination³². D'autres travaux vont dans le même sens, dans la mesure où l'on augmente considérablement les densités en présence de marches à la surface du substrat³³.

Cependant, notamment dans le cas d'une préparation du substrat par sablage, l'abrasion est censée être plus active sur les plans (100) vu leur caractère plus « mou ». Or d'après Barrat³⁴, à conditions de préparations identiques, les substrats (111) sont associés à des densités de germes de diamant plus élevées que les substrats (100). Cette différence s'expliquerait par des surfaces (111) présentant une densité de liaisons pendantes plus importante.

Pour finir nous avons confronté le silicium avec les matériaux qui présentent techniquement le plus d'intérêt en tant que substrats pour la préparation de diamant hétéroépitaxié (cf Tableau I-2). Ces derniers n'interagissent pas ou peu avec le carbone aux températures de dépôt.

Il s'agit tout d'abord des métaux nobles: Pt, Ir, Au et Pd. Les deux premiers ont été les plus étudiés. D'autres substrats notamment céramiques affichent des atouts pour cette application.

Tableau I-2 : comparatif de substrats pour le dépôt de diamant

Matériau	Si	Métal noble		Céramique	
		Pt	Ir	c-BN	β -SiC
Structure	diamant	CFC	CFC	diamant	diamant
Paramètre de maille (Å)	5,4307	3,9240	3,8392	3,6147	4,3596
Ecart à la cohérence (%)	52	10	7,6	1,3	22
Désorientation	$2^\circ * (^{12})$	$2^\circ ** (^{35})$	$0,16^\circ * (^{37})$	-	$< 0,2^\circ * (^{39})$
		$< 1^\circ ** (^{36})$	Azimutale : 0,08° / polaire : 0,15° ⁽³⁸⁾		

* FWHM de la réflexion {004} sur le diagramme de rotation des rayons X du diamant, à corrélérer avec la désorientation polaire

** FWHM de la réflexion {111} sur le diagramme de rotation des rayons X du diamant

Dans le cas de l'Iridium, la possibilité de réduire fortement la désorientation entre les cristaux de diamant initiaux a été établie, de tels films voient leurs joints de grains de faible désorientation disparaître rapidement lors de la croissance colonnaire. Ce matériau suscite actuellement beaucoup d'intérêt dans la communauté du diamant, intérêt que l'on peut apprécier au vu du nombre croissant de publications y faisant référence ^{37,38,40}.

Ces substrats présentent cependant des inconvénients majeurs, à savoir que les échantillons monocristallins de surface relativement grande sont peu disponibles.

L'iridium est déposé en hétéroépitaxie sur des substrats monocristallins de MgO ou de SrTiO₃. Le diamètre des monocristaux de platine est limité à 1 cm dans le commerce, pour obtenir de plus grandes surfaces, le Pt doit être déposé sur du saphir (Al₂O₃). Les étapes de préparation sont donc multipliées et plus de défauts sont susceptibles de se développer. Enfin, les substrats de base sont des matériaux chers et / ou exotiques.

Malgré son grand écart à la cohérence avec le diamant, le silicium permet d'élaborer des films hautement orientés. Son prix est abordable et il est largement disponible, sa production est en plein essor de par le développement de l'activité des semi-conducteurs, notamment des diodes. La possibilité de la formation d'une couche intermédiaire de carbure le rend attractif et laisse entrevoir une progression au vu des bons résultats obtenus sur SiC massif ³⁹.

I.2.2.2 Carburation du silicium

Le caractère carburigène du silicium et les conditions de germinations du diamant très proches de celle de la carbonisation du silicium par CVD (présence précurseur carboné et hautes températures), nous ont mené à établir une bibliographie pour identifier les paramètres dictant la formation de carbure. Le carbure de silicium cubique est intéressant comme couche de conversion entre le diamant et le silicium car il est isomorphe à ces derniers et présente un paramètre de maille intermédiaire.

De très nombreuses études ont été réalisées dans l'optique d'optimiser la carbonisation du silicium par CVD ou MBE, elles ont également permis de mieux appréhender les mécanismes en jeu.

Pour faire croître des films de SiC de bonne qualité et en épitaxie sur du Si, il est établi qu'il faut d'abord préparer une couche de conversion (ou « buffer layer ») à la surface du substrat avant l'étape de croissance. Cette première étape dite de carbonisation peut être réalisée par CVD, une multitude de précurseurs carbonés peut être utilisée : CH₄, C₂H₂, C₃H₈, C₂H₄, CH₃Cl, activés ou non par un plasma. Elle est également réalisée par MBE (Molecular Beam Epitaxy) à partir de sources de carbone gazeux ou solide (graphite pyrolytique) ⁴¹ ou par

ablation laser de cibles de SiC (ou alternativement de Si et C)⁴². Pendant la seconde étape, pour faire croître le film de SiC, une source de silicium, sous la forme de silanes ou d'organométalliques par exemple, vient s'ajouter à la source de carbone.

Ce sont donc les informations relatives à la couche de conversion qui nous intéressent compte tenu du mode de synthèse du diamant. Différentes hypothèses ont été émises quant à son intérêt. Plusieurs explications ont été avancées pour justifier l'intérêt de l'étape de carbonisation quant à l'amélioration de l'épitaxie du SiC sur Si.

Les défauts structuraux dans la couche de carbonisation relaxeraient les contraintes dues à l'écart de 8% entre les coefficients d'expansion thermique de Si et SiC et à l'écart des paramètres de maille de l'ordre 20%⁴³.

D'autres chercheurs pensent que la composition graduelle de cette couche permet de minimiser les contraintes liées à l'écart des paramètres de maille⁴⁴.

En opposition à cette dernière hypothèse, certains auteurs soulignent l'importance du contrôle des phénomènes de diffusion à l'interface par l'intermédiaire de cette couche de conversion. Soigneusement élaborée, elle empêcherait la diffusion du silicium du substrat vers le film. En effet le coefficient de diffusion du silicium dans un cristal de SiC parfait est faible⁴⁵. Il a été prouvé qu'une couche de conversion stœchiométrique, et donc associée des gradients de composition abrupts aux interfaces, améliorerait sensiblement l'orientation du film de β -SiC⁴⁶. Ainsi la croissance du film de β -SiC ne serait pas perturbée par un excès de silicium et serait mieux contrôlée.

Le phénomène de diffusion du carbone vers le silicium n'est guère évoqué dans la littérature. La solubilité du C dans Si est limitée et il est souvent admis que c'est la diffusion du silicium vers la surface qui est dominante lors de sa carburation⁴⁷. Aussi il ne semble pas y avoir de diffusion importante de C à travers SiC : d'après Ferro *et al.*⁴⁸ dans certaines conditions une couche de carbone se forme en surface de SiC mais aucun phénomène « d'intermixing » n'est mis en évidence.

Lorsque les atomes de Si diffusent vers la surface du substrat, c'est essentiellement entre les premiers îlots apparus afin de les faire croître et de former un film de SiC stœchiométrique. Ce processus non uniforme peut générer des défauts dans le substrat ou « voids » augmentant la rugosité à l'interface SiC/Si et entraînant la formation de défauts

microstructuraux dans le film. Cela peut compromettre la réalisation de dispositifs SiC pour la microélectronique. Cependant d'après Seo *et al.* ⁴⁹, les films avec des *voids* présenteraient une meilleure cristallinité. Scholz *et al.* ⁵⁰ ont détecté moins de macles et de fautes d'empilement au voisinage de ces structures, leur présence permettrait de relaxer ponctuellement les contraintes de cohérence.

Le mécanisme de formation des *voids* ainsi que le moment de leur formation font encore débat tout comme le mécanisme de formation des premières couches de SiC.

Ces cavités dans le silicium sont quasiment toujours observées lors du processus de carbonisation réalisé avec des gaz hydrocarbonés mais également dans d'autres cas, avec une source de carbone pur en l'absence d'hydrogène ⁵¹. Le recouvrement complet du silicium par un film de SiC dès les premiers stades semble critique pour supprimer la formation des *voids* comme le montrent Seo *et al.* ⁴⁹.

De nombreux facteurs tels que la pression, la température, la vitesse de chauffage, le type et les flux d'espèces, la dilution du gaz carboné dans l'hydrogène jouent sur la présence ou non de *voids* ainsi que la qualité des films de SiC.

On citera l'influence de la pression sur la formation de *voids* : si on augmente cette dernière, la croissance latérale du SiC est plus rapide. En effet la couche épitaxiée croît sur les *voids* encore très petits avant qu'ils aient le temps de se développer ⁵².

Dans la même optique ⁵⁰, en CVD thermique, à des températures relativement basses et concentrations de précurseurs carbonés importantes, les densités de germes de SiC sont plus élevées et la formation de *voids* freinée.

Même si l'importance de certains paramètres a été mise en évidence, les conditions optimales pour l'élaboration de SiC sur Si ne sont toujours pas établies.

I.2.2.3 L'épitaxie du diamant sur silicium : état de l'art

Comme cela a été démontré dans les années 1990 par Yugo *et al.*⁵³, suivi par Jiang *et al.*⁵⁴, les films de diamant CVD hétéroépitaxiés peuvent être élaborés sur des substrats de silicium grâce à la germination *in situ* assistée par polarisation (BEN).

Les mécanismes conditionnant la germination orientée ne sont toujours pas clarifiés à l'heure actuelle. De nombreux paramètres expérimentaux gouvernent le BEN, et leur rôle a besoin d'être évalué. Des études concernant l'influence des paramètres du BEN sur la densité des cristaux existent^{55,56} cependant peu d'entre elles apportent des informations sur l'orientation des cristaux. De plus, les comparaisons entre ces études sont délicates à cause de la diversité des systèmes expérimentaux (en termes de considérations géométriques ou de qualité du vide) et la variété des techniques d'investigation.

Dans le cas par exemple d'études sur les désorientation de films de diamant hétéroépitaxés <100>, des auteurs ont comparé la largeur à mi-hauteur (FWHM) des diagrammes de rotation obtenus par diffraction des rayons X pour avoir une information sur l'écart angulaire autour d'un pôle. L'analyse des diagrammes de rotation de la réflexion {004} du diamant donne une indication sur le niveau de la désorientation polaire. Une valeur de 12° a été mesurée par Schreck *et al.* sur un film de 10 µm d'épaisseur⁵⁷. Jiang *et al.* ont montré qu'ils pouvaient améliorer la qualité structurale d'un film de 10 µm en optimisant les conditions de croissance, l'angle correspondant à la désorientation polaire maximale est alors passé de 9 à 2°¹².

Plus tard Schreck *et al.* ont mesuré l'écart azimutal autour du pôle {220} en considérant que ce dernier reflétait mieux les désorientations introduites durant l'étape de germination^{58,39}. L'inconvénient de ces techniques est la nécessité de disposer de films épais pour obtenir une diffusion X significative, en conséquence les mesures intègrent toute l'épaisseur du film. De plus il est délicat de comparer des échantillons avec différentes densités de cristaux puisque la FWHM dépend de la taille des cristaux et la croissance sélective intervient dès le début de la croissance pour les échantillons qui ont une densité de cristaux élevée. Aussi les désorientations polaires et azimutales peuvent être interdépendantes : si des cristaux ont des désorientations azimutales associées à de grandes désorientations polaires ils vont rapidement disparaître suite à la croissance sélective.

Des auteurs ont mesuré des “pourcentages de cristaux orientés” dont les valeurs fluctuent entre 10 et 80 %^{59,60,61,62}. Cependant il est rarement spécifié si les valeurs reportées sont des moyennes ou si elles sont déterminées localement et si le comptage a été effectué avant ou après coalescence des cristaux. Dans le dernier cas et compte tenu de l'évolution sélective, des films ayant déjà subi une sélection verraient le pourcentage augmenter considérablement.

Nos premières expériences au laboratoire ont permis d'obtenir des taux d'épithaxie proches de 6 %⁶³ après une étape de polarisation très courte mais il a été démontré que ces valeurs pouvaient s'élever à 16 % si un traitement de carburation précédant le BEN était appliqué. D'autres améliorations ont été apportées par la suite notamment en optimisant l'étape de décapage (avec une densité de puissance du plasma optimale) et ont permis d'atteindre des taux de 25 %⁶⁴.

I.2.3 Importance de l'épithaxie sur les propriétés du diamant

Parmi les excellentes propriétés du diamant on compte une dureté extrême ainsi qu'une résistance à l'usure et une conductivité thermique élevée, une transparence dans une large gamme de longueurs d'onde, une grande inertie chimique et résistance aux radiations... Mais les propriétés du diamant peuvent être sensiblement différentes selon sa microstructure, comme le montre le Tableau I-3. Elles sont d'autant plus intéressantes que les cristaux constituant le film sont orientés les uns par rapport aux autres.

C'est la présence de joints de grains dans les films de diamant polycristallin qui est responsable de ces différences. Ces interfaces freinent les phonons mais également les électrons d'où une limitation des propriétés de conduction du son, de la chaleur ou de la mobilité électrique dans le cas des semi conducteurs dopés.

Tableau I-3 : Comparaison des propriétés des différents films de diamant avec d'autres semi-conducteurs ou métaux

	Film diamant (cubique)			Cuivre (fcc)	β -SiC	Si
	monocristallin	épitaxié (CVD)	polycristallin (CVD)			
Paramètre de maille (Å)	3,567			3,61	4,35	5,43
Densité (kg/m ³)	3515	2800-3510		8960	3210	2340
Conductivité thermique à T° ambiante W/cm.K	20-30	6,54 ⁽³⁰⁾	3,35 ⁽³⁰⁾ -20 ⁽⁶⁵⁾	3,5-3,9	4,9 ⁽⁶⁶⁾	1,5 ⁽⁶⁷⁾
Largeur de bande (eV)	5,4			-	2,2-3,4 ⁽⁶⁶⁾	1,1
Dureté (GPa)	57 sur (100) et 104 sur (111) ⁽⁶⁸⁾	nc	81 ⁽⁶⁸⁾	1,5	22-30	10
Résistivité électrique (ohm.cm)	10 ¹⁴ -10 ¹²	5*10 ¹¹ ⁽⁶⁹⁾	2,3*10 ¹⁰ ⁽⁷⁰⁾ texture de fibre (100)	1,69*10 ⁻³	10 ² -10 ⁶	6.4*10 ⁴
Coefficient d'expansion thermique (10 ⁻⁶ K ⁻¹) à 20°C	0,8 ⁽⁷¹⁾ -1,05	nc	1-1,7 ⁽⁷²⁾	16,8	4,63 ⁽⁷¹⁾	2,62-7,6 ⁽⁷¹⁾
Résistance à la compression (GPa)	2,8	nc	de 0,3 à 1,4 selon épaisseur	nc	3,9	nc
Module élastique (GPa)	1050 ⁽⁷³⁾	1180 ⁽⁷³⁾ 830 ⁽⁷⁴⁾	1220 ⁽⁷³⁾	137	400-700 ⁽⁶⁶⁾	150-190 ⁽⁶⁶⁾
Mobilité trous (cm ² /V.s) à T° ambiante	3400* ⁽⁷⁵⁾ 1500 (IIa)** 518 (IIb)** ⁽⁷⁶⁾	309 ⁽⁷⁷⁾	30-40 ⁽⁷⁸⁾	-	40 ⁽⁶⁷⁾	420-600 ⁽⁶⁷⁾
Mobilité électrons (cm ² /V.s) à T° ambiante	4500 * ⁽⁷⁵⁾ 1800 (IIa) **	300-400 ⁽⁷⁹⁾ 278 ⁽⁸⁰⁾	10-30 ⁽⁷⁹⁾	-	750-1000 ⁽⁶⁷⁾	1200-1500 ⁽⁶⁷⁾
Rigidité diélectrique (MV/cm)	20 ⁽⁷⁵⁾	1 ⁽⁸¹⁾ 10* ⁽⁸²⁾	1,5-4 ⁽⁸¹⁾	-	1,5-3 ^(66,67)	0,3-0,6 ⁽⁶⁷⁾

*diamant CVD homoépitaxié

nc : non connu

**diamant naturel

Les désorientations entre cristallites produisent un réseau de dislocations aux joints de grains qui piège les porteurs de charge ¹⁴. Les pièges sont initialement neutres mais ils se chargent par capture de porteurs créant ainsi une barrière de potentiel qui va bloquer leur passage. La diminution de l'angle de désorientation entre les grains permet d'améliorer notablement les propriétés électriques des films de diamant dopé.

Aussi des impuretés s'accumulent dans ces joints de grains ⁸³. Elles peuvent induire des absorptions significatives qui vont par exemple dégrader les propriétés optiques du diamant. Ces impuretés élémentaires incluent l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et d'autres atomes.

D'autres défauts dits structuraux sont courants dans les films polycristallins : macles, fautes d'empilement. Ils ont fait l'objet de beaucoup d'études ces dernières années, en particulier au sein du laboratoire ⁸⁴.

Enfin, les films de diamant polycristallin ont des propriétés anisotropes, car la croissance colonnaire induit une microstructure constituée de monocristaux « coniques ». Par exemple, la conductivité thermique est bien meilleure perpendiculairement au substrat que parallèlement à ce dernier, les phonons se propageant dans cette direction subissant de la diffusion aux joints de grains ⁸⁵.

1.3 Applications actuelles et potentielles du diamant CVD

1.3.1 Electronique passive

La très bonne conductivité thermique du diamant justifie l'engouement pour son utilisation en tant que dissipateur thermique en électronique. Les dispositifs électroniques de haute puissance tels que des diodes laser ou des transistors génèrent beaucoup de chaleur sur des petites surfaces créant des flux supérieurs à plusieurs kW/cm². Le diamant naturel est utilisé depuis longtemps pour ces applications mais son prix augmentant exponentiellement avec la taille des cristaux, les applications sont limitées à de petites surfaces.

I.3.2 Electronique active

Avant que le diamant soit un acteur majeur dans l'électronique, sa microstructure et son dopage doivent être parfaitement maîtrisés. Ses propriétés uniques présagent des avancées technologiques importantes. Le dopage p est réalisé par implantation de bore depuis un certain temps déjà mais le dopage n au phosphore ⁸⁶ ou au soufre ^{87,88} n'a été obtenu qu'à partir des années 2000.

Le diamant pourrait intervenir là où le silicium échoue, en effet, dopé il est un semi-conducteur à grand gap pouvant supporter des conditions extrêmes de température et de fréquence. La tolérance du diamant vis-à-vis de voltages importants (cf Tableau I-3) permettrait de réduire la taille des composants. Des composants en diamant continueraient à fonctionner à des températures pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés, alors que ceux en silicium cessent généralement de fonctionner au-delà de 180°C. Les propriétés du diamant aux hautes températures restent acceptables même si la mobilité des trous et la conductivité thermique chutent sensiblement avec la température. Pour l'instant l'utilisation de SiC comme remplaçant du silicium est privilégiée dans l'électronique active car la recherche qui lui est associée est plus mature. Une autre contrainte à surmonter pour le développement de l'utilisation du diamant dans l'électronique est la haute énergie d'activation des accepteurs.

Des applications sont envisagées dans les domaines de l'automobile, des télécommunications, de la distribution d'énergie, de l'aérospatial sous la forme de transistors de puissance de type MESFET (Metal Semiconductor Field Effect Transistor) ou MISFET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect Transistor) ou de diodes Shottky.

Le potentiel du diamant dans la réalisation d'écrans plats à effets de champ (FED pour Field Emission Display) a été reconnu ⁸⁹. Le principe de ce type d'écran repose sur l'extraction d'électrons d'un matériau sous la forme de pointes coniques de l'ordre du micromètre, formant chacune un pixel, cf Figure I-7. Le diamant CVD hydrogéné possédant une faible affinité électronique est un très bon émetteur d'électrons ⁹⁰ et un faible champ électrique appliqué à sa surface permet d'extraire facilement un électron sous vide. Le prototype constitué d'îlots de diamant polycristallin dopé p opère à une pression d'environ 10^{-5} mbar. Les plots de diamant polarisés négativement émettent des électrons qui sont accélérés par la contre électrode (Gate) et vont heurter l'écran phosphore créant ainsi de la lumière visible.

Les nanotubes de carbone (CNT) présentent aussi cette caractéristique et leur exploitation dans le développement de cette technologie semble avoir pris de l'avance sur le diamant.

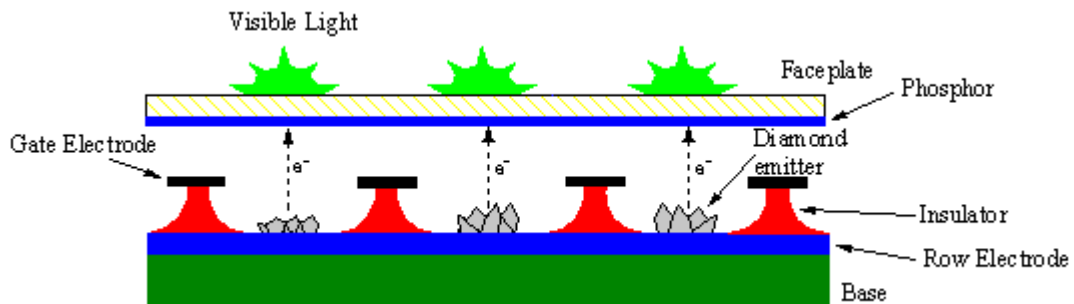


Figure I-7 : Schéma de principe d'un écran à émission de champ à cathode froide en diamant

I.3.3 Optique

En optique, le diamant offre la possibilité de fabriquer des fenêtres transparentes sur une large gamme de longueur d'onde (de l'UV à l'IR lointain). Le diamant est en mesure de remplacer le béryllium très toxique, toujours utilisé pour la fabrication de fenêtres de tubes ou de détecteur à rayons X grâce à sa transparence aux rayons X et sa résistance à des pressions différentielles de plus d'une atmosphère. Il est également le candidat idéal pour le développement d'un laser ultraviolet ⁹¹, destiné à remplacer le laser bleu. Sa longueur d'onde serait plus courte (235 nm contre 405 nm), garantissant ainsi la mise en place de disques optiques de stockage (CD ou DVD-ROM) de plus grande capacité.

I.3.4 Détection

Les progrès réalisés dans la synthèse du diamant CVD ont permis d'envisager la construction de détecteurs à semi-conducteur de différents types de radiations allant du rayonnement ultraviolet aux rayons gamma et de détecteurs de particules de fortes énergies (alpha, bêta, neutrons ou ions lourds). La bonne tenue physique du diamant aux rayonnements ionisants permet de l'utiliser comme détecteur de ces radiations et permet de travailler en milieux hostiles: centrales nucléaires, espace (radiations cosmiques). C'est le principe de photoconduction qui intervient dans la détection de rayonnements énergétiques. Un photon d'énergie supérieure au gap du diamant (5,45 eV) libère une paire électron-trou. Les

particules chargées quant à elles créent des paires électron-trou en percutant le détecteur. Ces charges peuvent être séparées en appliquant un champ électrique, le courant mesuré est représentatif de l'intensité du rayonnement reçu ou du type de particule. La vitesse des porteurs est au moins deux fois plus grande dans le diamant que dans le Silicium (Tableau I-3) ainsi ces détecteurs sont extrêmement rapides.

I.3.5 Mécanique

Pour tirer bénéfice de la dureté et du très faible coefficient d'usure du diamant, des plaquettes d'usinage en métal dur revêtues de diamant ont été développées pour le travail des métaux non ferreux, des composites ⁸, des céramiques et du bois. Avant de commercialiser ces produits il a fallu surmonter les problèmes d'adhésion. Comparés aux revêtements classiques comme le nitrure de titane, les revêtements en diamant ont une plus grande longévité, des vitesses de coupe plus élevées, et ils permettent l'usinage à sec, un argument de poids pour la protection de l'environnement. Le même type d'outils est inutilisable pour les métaux ferreux parce qu'ils ont une grande affinité pour le carbone et le diamant est dissout à leur contact. Deux types de technologies existent : des films de diamant autoporté brasés sur un support ou des films de diamant déposés directement sur des métaux durs du type WC-Co, des céramiques Al_2O_3 , TiC, SiAlON ou des métaux ferreux en insérant une barrière de diffusion entre film et substrat (ex : SiC). Pour améliorer leur tranchant, des lames de rasoirs ou du matériel médical de précision sont également recouverts de diamant. En dehors des outils de coupe, les dépôts de diamant CVD peuvent être appliqués pour limiter les frottements et augmenter la durée de vie d'anneaux de valve, et autres pièces de moteur ou de boîte de vitesse ⁹².

I.3.6 Acoustique

La vitesse de propagation du son dans le diamant est en moyenne de 10 km/s, soit trois fois plus élevée qu'à travers le quartz. Grâce à cette caractéristique, le diamant intervient dans la fabrication de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW pour surface acoustic wave filters). Ces filtres sont constitués d'une couche de matériau piézo-électrique (ZnO ou AlN) ⁹³, ⁹⁴ déposée sur du diamant CVD. Le diamant s'adresse surtout aux dispositifs devant supporter des hautes fréquences (2 à 3 GHz). En effet, la fréquence d'utilisation du filtre étant égale au rapport de la vitesse de l'onde sur la distance inter électrodes, l'utilisation de ce matériau évite de réaliser des lithographies très fines. Les domaines d'applications visés sont par exemple la communication mobile (Filtres passe bande RF).

I.3.7 Autres applications

Les applications potentielles sont extrêmement variées. Nous citerons encore les capteurs de température, de gaz ou de pression fonctionnant dans conditions sévères, les composants diélectriques (tubes micro-onde haute puissance), les cathodes froides ⁹⁵, les supports de masque pour la lithographie aux rayons X... La biocompatibilité du diamant en fait un bon candidat pour la protection des prothèses humaines, ou pour le développement de biopuces.

Un engouement récent pour les centres colorés du diamant (N-V ou NE8) émettant des photons uniques en réponse à une excitation contrôlée s'explique par un champ d'application potentiel tout à fait novateur. Une telle source permet en effet de développer des dispositifs de cryptographie quantique assurant la confidentialité, l'intégrité et/ou la non-interception de transmissions de données.

Les chercheurs redoublent d'efforts également aujourd'hui pour améliorer des électrodes destinées à éliminer les nitrates ou polluants organiques dissous dans l'eau rejetée par les industriels ^{96,97}. Un prototype de cellule solaire en diamant ayant un rendement de 50 % (contre 10 % pour les cellules photovoltaïques en Si) a été mis au point par T. Fisher ⁹⁸.

I.4 Objectifs

Nous avons exposé l'intérêt de la technique CVD pour l'élaboration de dépôts de diamant sur des surfaces relativement grandes. Sous cette forme, le matériau offre des perspectives dans de nombreux domaines d'applications. Pour profiter des propriétés exceptionnelles du diamant, ce dernier doit être de bonne qualité structurale, c'est pour cette raison que nous le faisons croître en épitaxie. Une germination assistée par polarisation (BEN) et une étape de croissance maîtrisée peuvent mener à des films hautement orientés voire monocristallins. Les difficultés rencontrées lors de la croissance du diamant sur certains matériaux et le manque de disponibilité des substrats ont contribué à la popularité du silicium. Ce dernier est très réactif vis-à-vis du carbone, c'est pourquoi nous avons réalisé une bibliographie sur les phénomènes de carbonisation du silicium. Cette réaction peut être avantageuse dans la mesure où les composés formés présentent un des paramètres de maille

intermédiaires entre celui du diamant et du silicium, or l'écart à la cohérence a son importance dans la formation des défauts entre les mailles du dépôt et du substrat.

De nombreux travaux relatifs à l'hétéroépitaxie du diamant ont déjà été réalisés mais les mécanismes de germination ne sont pas encore clarifiés. Nous proposons pour mieux comprendre les phénomènes régissant l'épitaxie, d'étudier les premiers stades de formation du diamant, et notamment de vérifier l'effet des prétraitements du substrat, en réalisant des analyses chimiques et structurales de la surface du silicium. Aussi nous étudierons l'influence des paramètres de dépôt sur l'épitaxie du diamant en les corrélant avec les informations relatives à l'état de surface du substrat, le but ultime étant d'améliorer l'orientation des cristaux au vu des résultats relevés dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

¹ I. Watanabe, K. Sugata

“Diamond films synthesized by microwave plasma CVD of ethyl alcohol, etc.”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27 (1), No. 8, p. 1397 (1988)

² K. Ito, T. Ito, I. Hosoya

“Diamond synthesis by the microwave plasma CVD method using a mixture of carbon monoxide and hydrogen gas”
Chemistry Letters, No. 4, p. 589 (1988)

³ X. Xiao, J. Birrell, and J. E. Gerb, O. Auciello and J. A. Carlisle

“Low temperature growth of ultrananocrystalline diamond”
Journal of Applied Physics, Vol. 96, p. 2232 (2004)

⁴ H.J. Ramos, G.M. Malapit, A. Montecillo

“Low temperature DC plasma CVD diamond and diamond-like carbon thin films”
The 30th International Conference on Plasma Science, p. 264 (2003)

⁵ F.P. Bundy

“The P,T Phase and Reaction diagram for elemental Carbon”
Journal of Geophysical Research. Vol. 85 (B12), p. 6930 (1980)

⁶ V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin, S. F. Durrant

“Effects of the addition of helium on the synthesis of diamond films”
Thin Solid Films, Vol. 377-378, p.182-187 (2000)

⁷ P. A. Dennig and D. A. Stevenson

“Influence of substrate topography on the nucleation of diamond thin films”
Applied Physics Letters, Vol. 59, p. 1562 (1991)

⁸ Y. Chang

“Chemical vapor deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias enhanced nucleation method”
Nanotechnology, Vol. 17, p. 5544 (2006)

⁹ S. T. Lee, H. Y. Peng, X. T. Zhou, N. Wang, C. S. Lee, I. Bello, Y. Lifshitz

“A Nucleation Site and Mechanism Leading to Epitaxial Growth of Diamond Films”
Science, Vol. 287, No. 5450, p. 104 (2000)

¹⁰ B. R. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, W. Zhu, Y. -C. Wang, R., F. Davis, and J. T. Glass

“Epitaxial nucleation of diamond on beta-SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition”
Diamond and Related Materials, Vol. 2, p. 142-146 (1993)

- ¹¹ B. W. Sheldon, R. Csencsits, J. Rankin, R. E. Boekenhauer, and Y. Shigesato
“Bias-enhanced nucleation of diamond during microwave-assisted chemical vapor deposition”
Journal of Applied Physics, Vol. 75, p. 5001-5008 (1994)
- ¹² X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, K. Urban, W. Jäger
“Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001)”
Journal of Applied Physics, Vol. 83, p. 2511 (1998)
- ¹³ Y. Lifshitz, G. D. Lampert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kilik, D. Marton, J.W. Rabalais
“Growth mechanisms of DLC films from C+ ions: experimental studies”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, p. 318-323 (1995)
- ¹⁴ X. Jiang and C.-P. Klages
“Heteroepitaxy of diamond on silicon”
Ceramics International, Vol. 22, No. 5, p. 443-448 (1996)
- ¹⁵ M. Stammer, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht, H. P. Strunk
“Diamond nucleation on silicon during bias treatment in chemical vapour deposition as analysed by electron microscopy”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, p. 747 (1997)
- ¹⁶ P. W. May, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich
“Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition : Experiment and modelling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size”
Journal of Applied Physics, Vol. 101, No. 5 (2007)
- ¹⁷ Y. Ando, Y. Yokota, T. Tachibana, A. Watanabe, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao and K. Oura
“Large area deposition of 100-textured diamond films by a 60-kW microwave plasma CVD reactor”
Diamond and Related Materials, Volume 11, No. 3-6, p. 596-600 (2002)
- ¹⁸ B. Dischler and C. Wild
“Low-pressure synthetic diamond : manufacturing and applications”
Berlin : Springer-Verlag, (1998)
- ¹⁹ Y. Ando, T. Tachibana and K. Kobashi
“Growth of diamond films by a 5-kW microwave plasma CVD reactor”
Diamond and Related Materials, Volume 10, No. 3-7, p. 312-315 (2001)

- ²⁰ C. S. Yan, Y. K. Vohra, H. K. Mao and R. J. Hemley
“Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond”
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 99,
No. 20, p.12523-12525 (2002)
- ²¹ Y. Mokuno, A. Chayahara, Y. Soda, Y. Horino and N. Fujimori
“Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by
microwave plasma CVD”
Diamond and Related Materials, Vo. 14, No. 11-12, p. 1743-1746 (2005)
- ²² T. Abe, M. Suemitsu, N. Miyamoto
“Microcrystalline diamond deposition using inert-gas curtain combustion-flame method”
Journal of Crystal Growth, Vol. 143, No. 3-4, p. 206-212 (1994)
- ²³ F. X. Lu, G. F. Zhong, J. G. Sun, Y. L. Fu, W. Z. Tang, J. J. Wang, G. H. Li, J. M. Zang, C.
H. Pan, C. X. Tang, T. L. Lo, Y. G. Zhang
“A new type of DC arc plasma torch for low cost large area diamond deposition”
Diamond and Related Materials, Diamond '97 Conference, Edinburg, Scotland,
ROYAUME-UNI , Vol. 7, No. 6, p. 737-741 (1998)
- ²⁴ D. K. Mishra, X. Tian, T. Soga¹, T. Jimbo and M. Sharon
“Diamond Synthesized at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition in Vacuum”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 42, p. L1164-L1166 (2003)
- ²⁵ X.-Z. Zhao, R. Roy, K. A. Cherian and A. Badzian
“Hydrothermal growth of diamond in metal–C–H₂O systems”
Nature, Vol. 385, p. 513 - 515 (1997)
- ²⁶ A. Szymanski, E. Abgarowicz, A. Bakon, A. Niedbalska, R. Salacinski, J.Sentek
“Diamond formed at low pressures and temperatures through liquid-phase hydrothermal
synthesis”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, No. 3, p. 234-235 (1995)
- ²⁷ Ibn Charaa Mohammed
« Etude de la synthèse du diamant sur silicium par PVD assistée aux ions: Nouveaux
processus de germination et croissance »
Thèse de l’Université de Poitiers, Poitiers, FRANCE (1996)
- ²⁸ X. Jiang and C.L. Jia
“Diamond epitaxy on (001) silicon: an interface investigation”
Applied Physics Letters, Vol. 67, No. 9, p. 1197-1199 (1995)

- ²⁹ B. E. Williams, J. T. Glass
“Characterization of diamond thin films: Diamond phase identification, surface morphology, and defect structures” *Journal of Materials Research*, p. 373-384, Vol. 4 (1989)
- ³⁰ S. D. Wolter, D. Borca-Tasciu, G. Chen, J. T. Prater, Z. Sitar
“Processing and thermal properties of highly oriented diamond thin films”
Thin Solid Films, Vol. 469, p. 105 (2004)
- ³¹ Y.-H. Su, L. Chang, H.-G. Chen, J.-K. Yan and T. Chou
“The orientation effect of silicon grain on diamond deposition”
Diamond and Related Materials, Vol. 14, p. 1753 (2005)
- ³² C. F. M. Borges, S. Schelz, L. Martinu, M. Moisan
“Adhesion of CVD diamond films on silicon substrates of different crystallographic orientations”
Diamond and Related Materials, Vol. 5, p. 1402-1406 (1996)
- ³³ J.C. Arnault, S. Pecoraro, J. Werckmann, F. Le Normand, N. Motta, R. Polini
“Early stages of the HFCVD process on multi-vicinal silicon surfaces studied by electron microscopy probes”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, p.1612-1616 (2001)
- ³⁴ Barrat Silvère
« Caractérisations morphologiques, chimiques, et structurales de cristaux et films de diamant élaborés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde »
Thèse INPL, Institut National Polytechnique de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, FRANCE
p.73 (1994)
- ³⁵ T. Tachibana, Y. Yokota, K. Kobashi, M. Yoshimoto
“Heteroepitaxial growth of {1 1 1}-oriented diamond films on platinum{111}/sapphire{0001} substrates”
Journal of Crystal Growth, Vol. 205, No1-2, p. 163-168 (1999)
- ³⁶ T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, K. Kobashi
“Growth of {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 9-10, p. 1633-1636 (2001)
- ³⁷ T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusakabe, S. Morooka, M. Watanabe, H. Maeda
“Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 7, p. 1380-1387 (2000)

- ³⁸ S. Gsell, M. Fischer, R. Brescia, M. Schreck, P. Huber, F. Bayer, and B. Stritzker, D. G. Schlom
“Reduction of mosaic spread using iridium interlayers: A route to improved oxide heteroepitaxy on silicon”
Applied Physics Letters, Vol. 91, No. 6, p. 061501 (2007)
- ³⁹ K.-H. Thürer, M. Schreck, B. Stritzker
“Limiting processes for diamond epitaxial alignment on silicon”
Physical Review B, Vol. 57, p. 15454 (1998)
- ⁴⁰ J. C. Arnault, F. Vonau, J. Faerber, J. Arabski, G. Schmerber, F. Wyczisk, P. Legagneux
“Early stages of diamond BEN-HFCVD on iridium”
Physica status solidi A. Applied research, Vol. 199, No.1, p. 27-32 (2003)
- ⁴¹ T. Takami, Y. Igari, I. Abe, S. Ishidzuka, I. Kusunoki
“AFM study of a SiC film grown on Si(100) surface using a C₂H₄ beam”
Applied Surface Science, Vol. 169-170, p. 300-304 (2001)
- ⁴² L. Rimai, R. Ager, W. H. Weber, J. Hangas, A. Samman, W. Zhu
“Deposition of epitaxially oriented films of cubic silicon carbide on silicon by laser ablation: microstructure of the silicon-silicon-carbide interface”
Journal of Applied Physics, Vol. 77, No. 12, p.6601-6608 (1995)
- ⁴³ S. Nishino, J. A. Powell, and H. A. Will
“Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices”
Applied Physics Letters, Vol. 42, No. 5, p. 460 (1983)
- ⁴⁴ D.L. Smith
“Thin Film Deposition: Principles and Practice”
New York: McGraw Hill, 221 (1995)
- ⁴⁵ K. Zekentes, N. Becourt, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, J. Stoemenos, J.M. Bluet, J. Camassel and J. Pascual,
“Gas Source molecular Beam Epitaxy of β -SiC on Si Substrates”
Applied Surface Science, Vol. 102, p. 22 (1996)
- ⁴⁶ N. Becourt, B. Cros, J. L. Ponthenier, R. Berjoan, A. M. Papon, C. Jaussaud
“Characterization of the buffer layer in SiC heteroepitaxy”
Applied Surface Science, Vol. 68, No. 4, p. 461-466 (1993)
- ⁴⁷ C. D. Stinespring, J. C. Wormhoudt

“Surface studies relevant to silicon carbide chemical vapor deposition”
Journal of Applied Physics, Vol. 65, No. 4, p. 1733-1742 (1989)

⁴⁸ G. Fero, G. Monteil, H. Vincent, V. Thevenot, M.D. Tran, F. Cauwet and J. Bouix
“Atomic Force Microscopy Growth Modelling of SiC Buffer Layers on Si(100) and Quality Optimization”
Journal of Applied Physics, Vol. 80, No. 8, p. 4691 (1996)

⁴⁹ Y. H. Seo, K. S. Nahm, K. Ch. Kim, H. W. Shim, K. S. Nahm, E.-K. Suh and H. J. Lee
“Epitaxial Growth of Void Free β -SiC on Si by the Pyrolysis of Tetramethylsilane”
Journal of the Korean Physical Society, Vol. 33, p. S324-S329 (1998)

⁵⁰ R. Scholz, U. Gösele, F. Wischmeyer, E. Niemann
“Prevention of micropipes and voids at β -SiC/Si(100) interfaces”
Applied Physics A, Vol. 66, p. 59 (1998)

⁵¹ J. Scheiner, R. Goldhahn, V. Cimalla, G. Ecke, W. Attenberger, J. K. M. Lindner, G. Gobsch and J. Pezoldt
“Spectroscopic ellipsometry studies of heteroepitaxially grown cubic silicon carbide layers on silicon”
Materials Science and Engineering B, Vol. 61-62, p.526-530 (1999)

⁵² K. C. Kim, C. I. Park, J. I. Roh, S. H. Lee, K. S. Nahm and Y. S. Yang
“Characterization of 3C-SiC(100) Grown on Si(100) Substrate”
Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 38, No. 5, p. 676-682 (2000)

⁵³ S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, T. Muto
“Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition”
Applied Physics Letters, Vol.58, No. 10, p. 1036 (1991)

⁵⁴ X. Jiang, C.-P. Klages
“Heteroepitaxial Diamond Growth on (100) Silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 2, p. 1112 (1993)

⁵⁵ 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, p. 559 (1995)

⁵⁶ J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt, J. Robertson, P. Würzinger, P. Pongratz
“Investigation of bias enhanced nucleation of diamond on silicon”
Journal of Applied Physics, Vol.79, p. 4388 (1996)

- ⁵⁷ M. Schreck, R. Hessmer, S. Geier, B. Rauschenbach, B. Stritzker
“Structural characterization of diamond films grown epitaxially on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 3, p. 510 (1994)
- ⁵⁸ M. Schreck, K.-H. Thüerer, R. Klarmann, B. Stritzker
“Influence of the nucleation process on the azimuthal misorientation of heteroepitaxial diamond films on Si (100)”
Journal of Applied Physics, Vol. 81, p. 3096 (1997)
- ⁵⁹ J. C. Arnault
“Highly oriented diamond films on heterosubstrates: current state of the art and remaining challenges”
Surface Review and Letters, Vol. 10, p. 127 (2003)
- ⁶⁰ N. Ishigaki, S. Yugo
“Mechanism of diamond epitaxial growth on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, p. 1646 (2000)
- ⁶¹ E. Maillard-Schaller, O.M. Küttel, P. Gröning, P. Aebi, L. Schlapbach
“Formation of a oriented beta-SiC layer during the initial growth phase of diamond on silicon (100)”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, p. 282 (1997)
- ⁶² T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, H. Kawarada
“Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(100) substrates via beta-SiC buffer layer”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, p. 4898 (1995).
- ⁶³ S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse
“Towards homogeneous and reproducible highly oriented diamond films”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, p. 300 (2001)
- ⁶⁴ I.-H. Choi, S. Barrat, E. Bauer-Grosse,
“Quantitative characterization of the true epitaxial ratio in the first stage of the MPCVD diamond synthesis”
Diamond and Related Materials, Vol. 12, p. 361 (2003)
- ⁶⁵ E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher and P. Koidl
“Thermal conductivity of CVD diamond films: high-precision, temperature-resolved measurements”
Diamond and Related Materials, Vol. 5, No. 6-8, p. 688-692 (1996)

- ⁶⁶ M. Mehregany and C. Zorman
“SiC MEMS: Opportunities and Challenges for Applications in Harsh Environments”
Thin Solid Films, Vol. 518, p. 355-356 (1999).
- ⁶⁷ P. G. Neudeck
"Silicon Carbide Electronic Devices"
Encyclopedia of Materials: Science and Technology, vol. 9, K. H. J. Bushchow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilshner, E. J. Kramer, and S. Mahajan, Eds. Oxford: Elsevier Science, p. 8508-8519 (2001)
- ⁶⁸ <http://www.e6.com>
- ⁶⁹ Q. Su, J. Lu, L. Wang, J. Liu, J. Ruan, J. Cui, W. Shi and Y. Xia
“Electrical properties of [1 0 0]-oriented CVD diamond film”
Solid-State Electronics, Vol. 49, No. 6, p. 1044-1048 (2005)
- ⁷⁰ Q. Su, Y. Xia, L. Wang, J. Liu and W. Shi
“Optical and electrical properties of different oriented CVD diamond films”
Applied Surface Science, Vol. 252 , No. 23, p. 8239-8242 (2006)
- ⁷¹ H. Liu, D. S. Dandy
“Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent development”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, No. 10, p.1173 (1995)
- ⁷² D. J. Pickrell, K. A. Kline and R. E. Taylor
“Thermal expansion of polycrystalline diamond produced by chemical vapor deposition”
Applied Physics Letters, Vol. 64, p. 18 (1994)
- ⁷³ C. A. Klein, G. F. Cardinale
“Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond”
The Proceedings of SPIE, Vol. 1759, p. 178-193, Diamond Optics V, Albert Feldman; Sandor Holly (1992)
- ⁷⁴ P. Gluche, M. Adamschik, A. Vescan, W. Ebert, F. Szücs, H. J. Fecht, A. Flöter, R. Zachai and E. Kohn
“Application of highly oriented, planar diamond (HOD) films of high mechanical strength in sensor technologies”
Diamond and Related Materials, Vol. 7, No. 6, p. 779-782 (1998)
- ⁷⁵ J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook

“High Carrier Mobility in Single-Crystal Plasma-Deposited Diamond”
Science, Vol. 297, No. 5587, p. 1670 – 1672 (2002)

⁷⁶ J. A. von Windheim, V. Venkatesan, D. M. Malta and K. Das
“Comparison of the electric properties of single-crystal and polycrystalline diamond by hall effect and capacitance-voltage measurements”
Diamond and Related Materials, Vol. 2, No. 5-7, p. 841-846 (1993)

⁷⁷ X. C. He, H. S. Shen, Z. M. Zhang, X. J. Hu, Y. Z. Wan and T. Shen
“Growth of CVD heteroepitaxial diamond on silicon (001) and its electronic properties”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 9-10, p. 1626-1631 (2000)

⁷⁸ V. I. Polyakov, A. I. Rukovishnikov, N. M. Rossukanyi and V. G. Ralchenko
“Electrical properties of thick boron and nitrogen contained CVD diamond films”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 3-7, p. 593-600 (2001)

⁷⁹ B. R. Stoner, S. R. Sahaida, J. P. Bade, P. Southworth, P. J. Ellis
“Highly oriented, textured diamond films on silicon via bias-enhanced nucleation and textured growth”
Journal of Materials Research, Vol.8, No. 6, p.1334-1340 (1993)

⁸⁰ J. T. Glass,
“Presentation of Gorham’s conference on CVD diamond and diamond like carbon coating technology”, Orlando, 6-8 March 1994

⁸¹ R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier and B. Stritzker
“Correlation between breakdown voltage and structural properties of polycrystalline and heteroepitaxial CVD diamond films”
Diamond and Related Materials, Vol. 3, No. 4-6, p. 951-956 (1994)

⁸² H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori
“Field-Effect Transistors using Boron-Doped Diamond Epitaxial Films”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 28, p. L2153-L2154 (1989)

⁸³ E. Titus, D.S. Misra , A.K. Sikder, P.K. Tyagi, M.K. Singh, A. Misra, N. Ali, G. Cabral, V.F. Neto and J. Gracio
“Quantitative analysis of hydrogen in chemical vapor deposited diamond films”
Diamond and Related Materials, Vol. 14, No. 3-7, p. 476-481 (2005)

⁸⁴ N. Bozzolo, S. Barrat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse
"Spatial distribution of stacking faults and microtwins in isolated crystals and textured diamond films"
Diamond and Related Materials, Vol. 5, p.1532 (1996)

- ⁸⁵ J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb and C. F. Gardinier
“Large anisotropic thermal conductivity in synthetic diamond films”
Nature, Vol. 359, p. 401 (1992)
- ⁸⁶ S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda
"Phosphorus doped CVD diamond"
Diamond and Related Materials, Vol. 9, p. 935-940 (2000)
- ⁸⁷ M. Nishitami-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki,
and T. Ando
“Sulfur-doped Homoepitaxial (001) Diamond with n-type Semiconductive Properties”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 3-6, p. 941 (2000)
- ⁸⁸ D. Saada, J. Adler and R. Kalish,
“Sulfur: a potential dopant for n-type diamond”
Applied Physics Letters, Vol. 77, p. 878 (2000)
- ⁸⁹ D. Hong, D.M. Aslam
“Poly-diamond gated field-emitter display cells”
IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 46, No. 4, p. 787 (1999)
- ⁹⁰ X. L. Peng
“Field-emission characteristics of chemical vapor deposition-diamond films”
Thin Solid Films, Vol. 370, No. 1-2, p. 63-69 (2000)
- ⁹¹ K. Horiuchi
“Diamond ultraviolet light-emitting device”
Oyo Butsuri, Vol.70, No. 11, p.1317-1320 (2001)
- ⁹² M. Seal
“Applications exploiting the extreme properties of diamonds”
Materials Science and Engineering B, Solid-state materials for advanced technology, Vol. 11,
No. 1, p. 167-171 (1992)
- ⁹³ K. Higaki, H. Nakahata, H. Kitabayashi, S. Fujii,
“High Power. Durability of Diamond Surface Acoustic Wave Filter ”
IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, Vol. 44, No. 36,
p. 1395 (1997)
- ⁹⁴ M. B. Assouar
thèse de l’Université Henry Poincaré (2001)

⁹⁵ J. Robertson; M. J. Rutter

“Band diagram of diamond and diamond-like carbon surfaces”

Diamond and Related Materials, Vol. 7, p.620-625 (1998)

⁹⁶ C. Levy-Clement, N.A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuve, Ch. Cominellis, A. Fujishima

“Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater”

Diamond and Related Materials, Vol. 12, p. 606 (2003)

⁹⁷ M. A. Quiroz Alfaro, S. Ferro, C. A. Martínez-Huitle, and Y. Meas Vong

“Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment”

Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol. 17, No. 2, p. 227-236 (2006)

⁹⁸ http://exploration.vanderbilt.edu/news/news_diamond.htm

CHAPITRE II

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

Chapitre II Démarche expérimentale

Dans ce chapitre nous décrivons le système de dépôt ainsi que le protocole auquel nous nous sommes conformé pour la préparation des échantillons. La reproductibilité des essais a été testée avant de valider ce dernier. Les différentes techniques de caractérisations auxquelles nous avons eu recours sont décrites dans une seconde partie.

II.1 Synthèse du diamant par MPCVD

La technique MPCVD est utilisée au LSGS depuis 1989, deux réacteurs ont été développés jusqu'à aujourd'hui, nous avons travaillé avec le réacteur de seconde génération qui a la particularité d'être équipé d'un système de polarisation et de chauffage indépendant.

II.1.1 Description du bâti de dépôt

Une vue d'ensemble de notre réacteur MPCVD est présentée Figure II-1. L'enceinte est constituée d'une cavité résonnante cylindrique en acier inoxydable surmontée d'un guide d'onde permettant de transmettre l'onde micro-onde à travers un hublot en quartz qui assure l'étanchéité. Elle est maintenue sous vide grâce à un système de pompage constitué d'une pompe primaire et une pompe secondaire. Différents gaz peuvent être introduits grâce à une station de débitmètres massiques, les plus utilisés sont l'hydrogène et le méthane. Ces derniers ne sont pas purs à 100% et peuvent contenir quelques traces de composés carbonés et/ou oxygénés. Nous avons listé les teneurs en impuretés indiquées sur les bouteilles de gaz dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : impuretés présentes dans les gaz utilisés pour la germination et croissance du diamant (en ppm mole)

gaz \ impuretés	H ₂ O	O ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	Autres CnHm	N ₂
H ₂	≤ 3	≤ 2	-	-	≤ 0,05	-
CH ₄	< 5	< 10	< 200	< 10	< 50	< 200

Une microfuite est également à notre disposition pour ajouter quelques ppm d'azote pendant la croissance par exemple. L'interaction entre le mélange gazeux et les micro-ondes engendre la formation d'une décharge lumineuse dans laquelle les molécules peuvent être dissociées en espèces radicalaires, ioniques ou atomiques. Les synthèses sont réalisées en mode décharge dans la mesure où les échantillons sont plongés dans le plasma. Le générateur micro-onde utilisé dans ce travail fonctionne à une fréquence de 2,45 GHz et sa puissance maximale est de 1000 W. L'intérieur du réacteur schématisé Figure II-2 met en évidence le système de chauffage par induction du porte-substrat et le montage de polarisation de l'échantillon. Un générateur radiofréquence (400 kHz) de puissance maximale 6 kW alimente une bobine de cuivre refroidie à l'eau située à l'intérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'un passage de courant hermétique et isolé électriquement du reste du bâti.

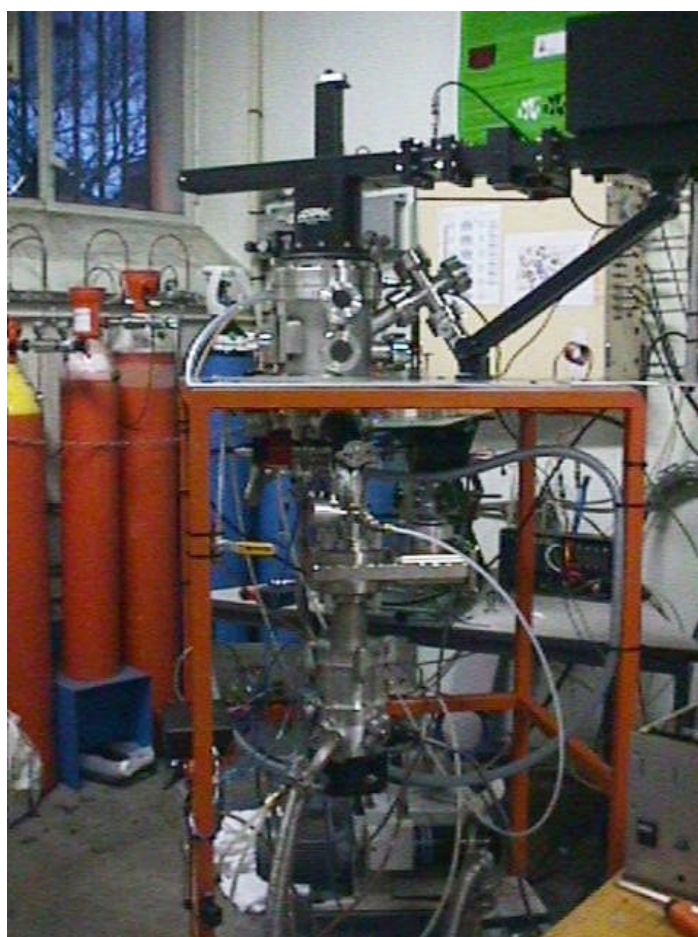


Figure II-1 : vue globale du réacteur MPCVD

Un plot en molybdène supportant l'échantillon de silicium est imbriqué dans un cylindre en graphite chauffé par induction grâce à la bobine qui l'entoure. L'inducteur a été utilisé en général en deçà de 3000 W, une augmentation de la puissance engendrant un parasitage électromagnétique sur le reste du système. Dans ces conditions l'échantillon peut atteindre des températures maximales de 600° C sans décharge et proches de 1000° C si un plasma est initié. Le suivi de la température a été effectué avec un pyromètre infrarouge positionné face à un des hublots disponibles.

Une anode est installée en vis-à-vis du porte-substrat en molybdène qui est relié à la masse et qui constitue la cathode. Une tension appliquée aux bornes de ces électrodes grâce à un générateur de courant continu permet ainsi de polariser un substrat de silicium positionné sur le porte-échantillon.

Un cache conique en molybdène entourant le porte échantillon a été développé pour améliorer l'homogénéité spatiale de la décharge micro-onde et donc celle des dépôts ¹. Nous le recouvrons de nitrure de bore qui résiste aux températures élevées et constitue un bon isolant électrique (BN) pour éviter le dépôt de diamant sur le cône et empêcher l'extension de la décharge diode. Un tube en quartz positionné autour du cône sera utilisé occasionnellement dans ce travail. Sa fonction est de confiner géométriquement le plasma pour augmenter la densité de puissance de ce dernier. Nous l'avons recouvert par PVD d'une fine couche de SiNx pour éviter toute contamination à l'oxygène pendant l'étape de germination.

Le Logiciel Deposit Sequence permet de piloter les commandes du réacteur et de contrôler précisément l'enchaînement des différentes étapes et les changements de paramètres associés. Ces paramètres sont les suivants : pression, débits, température via la puissance μ -onde ou celle de l'inducteur, composition gazeuse, tension de polarisation. Grâce à ce système, la reproductibilité est accrue. Un des points les plus importants à prendre en considération dans notre étude est le contrôle temporel des séquences, car parmi les traitements réalisés certains peuvent être très courts (de l'ordre de quelques dizaines de secondes). Des petites variations de durée de traitement peuvent avoir un impact conséquent sur le dépôt. Par exemple, Thürer *et al.* ont montré que dans certaines conditions de germination du diamant sur silicium, la fourchette de durée du BEN engendrant des films épitaxiés pouvait être très étroite ².

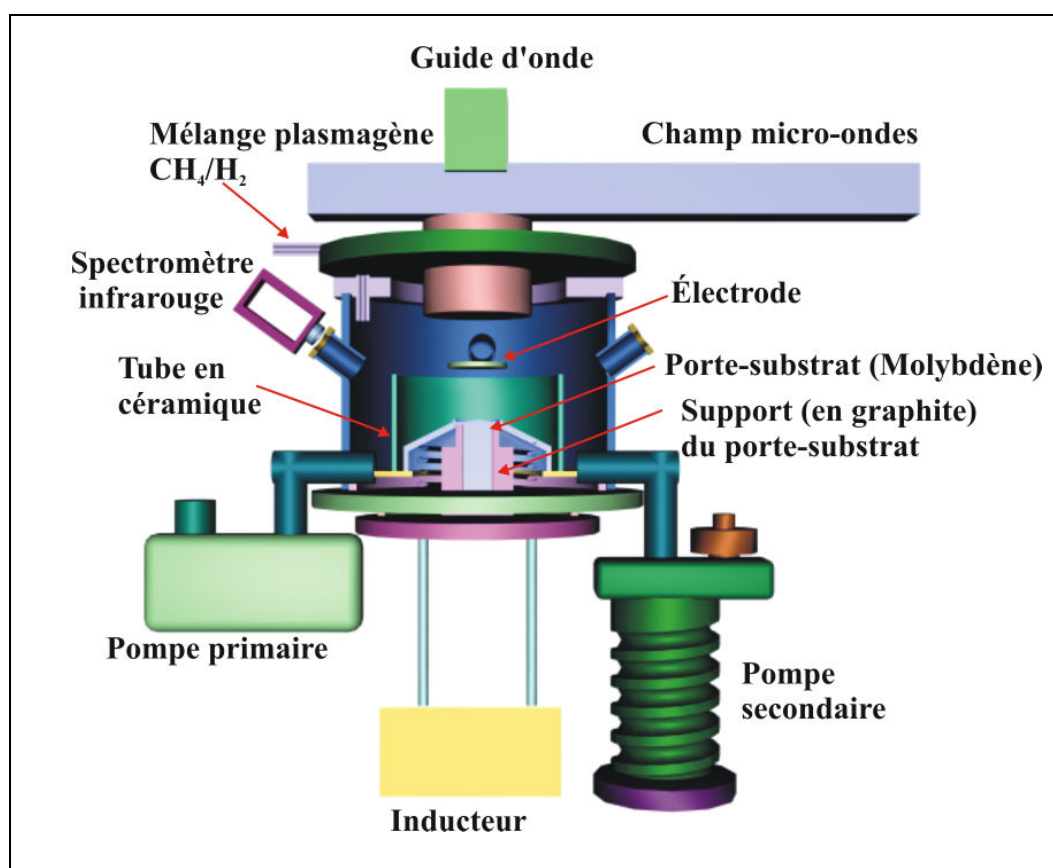


Figure II-2 : vue en coupe de la chambre de dépôt

II.1.2 Protocole d'élaboration

L'épitaxie exige une surface très propre et bien définie cristallographiquement d'où l'importance majeure des étapes de prétraitement du substrat préliminaires au dépôt.

II.1.2.1 Étapes de préparation du substrat

Les différentes étapes de préparation du substrat présentées Figure II-3 ont été largement inspirées des travaux reportés dans la littérature et ont été optimisées par notre équipe dans des travaux antérieurs.

Les échantillons de silicium utilisés dans ce travail sont polis miroir puis nettoyés et conditionnés sous vide par le fournisseur ACM. Il s'agit de silicium (100) dopé à l'arsenic. Après leur mise à l'air entraînant l'apparition de contaminants et de couches adsorbées en surface et suite aux manipulations liées à leur découpe, le nettoyage *ex situ* de ces échantillons est indispensable. Dans le cas du silicium, une fine couche d'oxyde natif (couche de 5 à 50 Å)

se forme naturellement en surface à température et pression ambiantes ³. Cet oxyde inhibe la germination du diamant et est préjudiciable à l'épitanie du diamant de par son caractère amorphe ⁴. La passivation du silicium à l'acide fluorhydrique permet d'éliminer cet oxyde en créant une surface de bonne qualité terminée par des liaisons Si-H, stables pendant quelques heures à température et pression ambiantes voire pendant plusieurs dizaines de jours si l'échantillon est placé dans un dessiccateur ⁵.

De nombreuses études intègrent une étape *in situ* de décapage du silicium sous plasma hydrogène durant en général entre 10 et 20 min dans la préparation des échantillons mais son action n'est pas souvent vérifiée ^{6,7,8,9,10,11}. On lui prête diverses fonctions dont celles de chauffer le substrat, de stabiliser la température, de nettoyer les contaminants restants mais surtout d'éliminer l'oxyde natif selon la réaction suivante ¹² :



Dans notre dispositif un système de chauffage indépendant nous permet de fixer la température indépendamment du plasma. C'est donc l'aspect « nettoyage de surface » qui nous intéresse plus particulièrement dans cette étape.

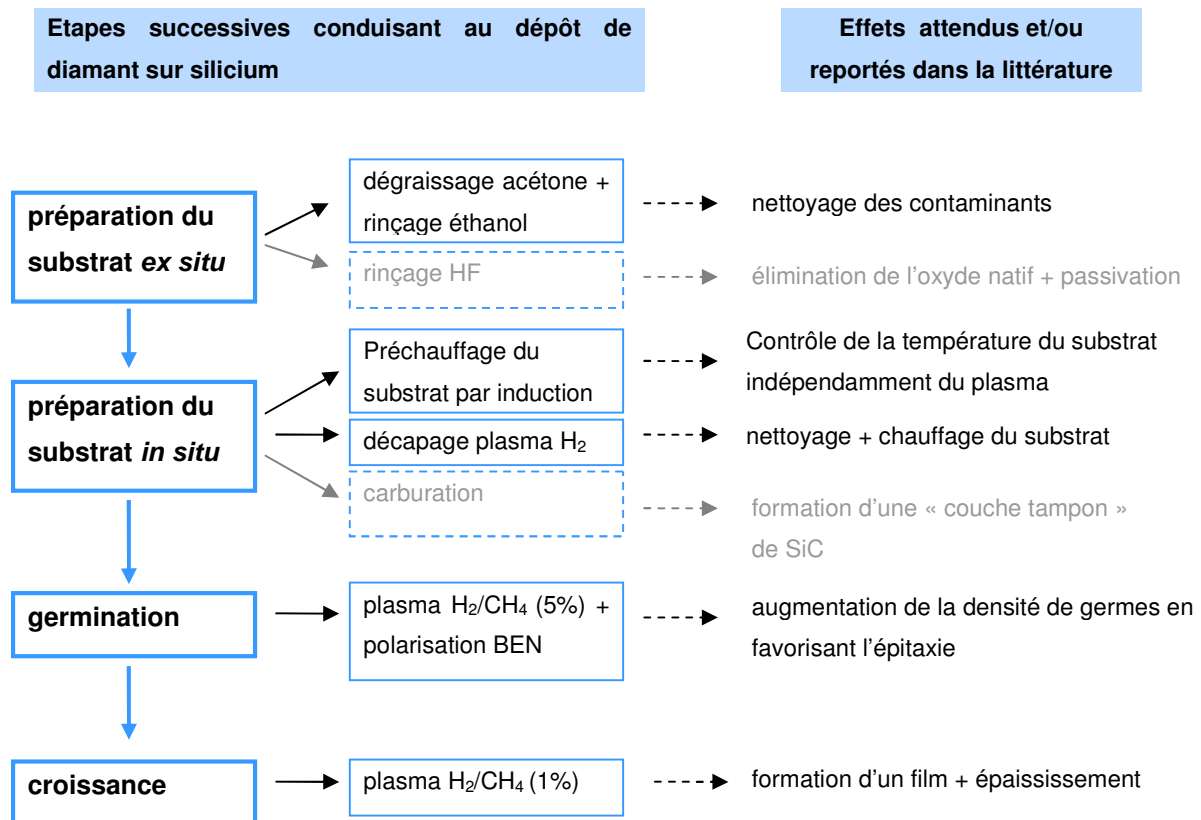


Figure II-3 : protocole utilisé pour l'élaboration du diamant par MPCVD assisté par polarisation

Dans un premier temps nous nous sommes conformés au protocole de la Figure II-3 excepté l'étape de carburation ainsi que celle de la passivation *ex situ*. En effet, dans le cadre de la thèse de S. Saada ⁵ il a été démontré, que le chauffage sous H₂ dans notre réacteur engendrait la réoxydation du silicium passivé ce qui rendait inutile l'étape de passivation *ex situ*. Dans nos expériences, le préchauffage par induction a été effectué sous vide ce qui conduit de la même manière à une réoxydation du silicium passivé. Cette réaction a été vérifiée grâce au test de la goutte d'eau. L'hydrogène désorbe complètement de la surface au delà de 550°C ¹³. A ces températures, le silicium n'est plus protégé contre l'oxydation et quelques ppm d'oxygène suffisent pour former une monocouche d'oxyde en une fraction de seconde. Le vide limite de notre réacteur atteint en pompant via la pompe secondaire est de 1,8.10⁻⁵ hPa. On ne peut donc pas s'affranchir de la présence d'oxygène résiduel dont la pression partielle est de l'ordre de 3,7.10⁻⁶ hPa.

D'autres auteurs tels que Morell *et al.* ¹⁴ ont montré en revanche qu'un simple chauffage de 10 min sous H₂ à 700°C en présence d'hydrogène moléculaire permettait de réduire de 80% SiO₂. Selon eux l'application d'un plasma hydrogène engendre aussi un décapage rapide du silicium pouvant former des cavités de 300 Å à la surface du substrat. Pour ne pas trop dégrader sa surface il semble donc raisonnable de réduire au maximum la durée de cette étape de décapage hydrogène.

L'élimination de SiO₂ par chauffage sous vide est également possible mais exige des conditions d'ultra-vide et d'assez hautes températures (900-1050°C). Tromp *et al.* ¹⁵ ont montré que contrairement au processus d'oxydation qui est uniforme latéralement, la sublimation du SiO₂ n'est pas homogène : des trous apparaissent dans le film de SiO₂ dégageant des zones de silicium nu. L'observation MET de lames transverses laisse penser que la diffusion de surface du Si dans ces trous est extrêmement rapide et que son comportement y est proche du liquide.

L'étape de carburation a été occasionnellement employée dans nos travaux et nous le préciserons, le cas échéant. L'ajout de cette étape entre le décapage et le BEN permettrait d'augmenter les densités de cristaux et le taux d'épitaxie ⁵. Lorsqu'elle est évoquée dans la littérature elle est souvent assez longue de 30 min, jusqu' à 10 h ^{16,17,18} mais sa durée n'est pas justifiée.

Dans un premier temps, nous avons vérifié si notre protocole permettait d'obtenir des dépôts reproductibles. Le rôle présumé de chaque étape méritant d'être vérifié dans nos conditions expérimentales, nous proposons de mieux appréhender les modifications de surfaces consécutives à chaque traitement dans le chapitre 3.

II.1.2.2 « Nettoyage » des éléments du réacteur les plus soumis au plasma

Deux éléments du montage sont directement soumis au plasma, il s'agit du cône et du porte échantillon en molybdène (Figure II-4a). Leur surface peut être décapée par le plasma ou contaminée par du carbone lors des phases de dépôt. Ces transformations peuvent modifier les conditions de travail. Pour cette raison nous nettoyons régulièrement ces pièces et changeons le dépôt de BN sur le cône. Dans un premier temps nous avons fixé cette période à une dizaine de synthèses, ces dernières durant 30 min chacune. Le porte échantillon est alors poli avant que ne se forme un dépôt important, observé en général au-delà de 15 à 20 synthèses. Le cône est débarrassé de sa couche de BN dès qu'elle commence à fissurer, puis à nouveau recouvert d'une couche de BN uniforme. Hormis le fait qu'il évite à la décharge de s'étendre au-delà du substrat, ce dépôt permet aussi de faciliter le nettoyage du cône. La Figure II-4b représente un cas extrême où la couche de BN s'est délamée et un dépôt est apparu localement sur le porte substrat laissant la trace de l'échantillon.

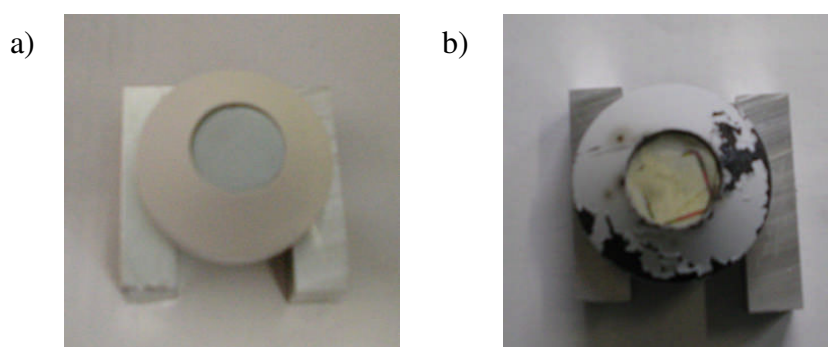


Figure II-4 : système porte substrat en molybdène + cône en molybdène recouvert de BN a) après nettoyage, b) après plusieurs synthèses

Sharda *et al.*¹⁹ ont étudié l'effet du porte-substrat sur la germination assistée par polarisation du diamant. Dans un premier temps ils n'ont pas observé de différences majeures si l'on modifiait sa forme (carré ou circulaire). Par contre l'évolution de son état de surface

s'est révélée capitale : un dépôt de diamant formé après 5 à 10 h de synthèse sur 5 mm tout autour de l'échantillon a entraîné une chute importante de la densité de cristaux. La double décharge était alors positionnée sur le pourtour du porte substrat plutôt que sur le substrat. Cette durée limite de synthèse au-delà de laquelle du diamant se forme sur le porte échantillon correspond à ce que nous observons.

Nous avons également constaté un comportement particulier de la décharge en présence de diamant. En effet le fait de polariser un échantillon déjà recouvert par du diamant entraîne une décharge plus intense que dans le cas de silicium vierge²⁰. Ce phénomène est lié à la faible affinité électronique du diamant illustrée par une importante émission secondaire. L'ionisation des espèces est plus intense au dessus d'une zone diamantée et le champ électrique y est plus élevé. C'est également pour cette raison que la décharge a tendance à se positionner là où il y a du diamant, et donc plutôt sur un porte substrat culotté que sur le silicium vierge. Cet aspect est à prendre en considération pour optimiser la reproductibilité des dépôts.

Bien que l'on n'ait pas observé de modifications des conditions de dépôt, l'anode est également polie régulièrement, un léger dépôt se formant à sa surface après quelques heures de synthèse.

II.1.2.3 Reproductibilité : résultats préliminaires

La reproductibilité des expériences et des dépôts obtenus par BEN est souvent problématique, mais peu d'auteurs évoquent ce problème.

Minle *et al.*²¹ ont polarisé 5 échantillons de silicium successivement dans les mêmes conditions et ont mesuré des variations importantes de courants entre chaque synthèse, ces valeurs pouvant passer du simple au double.

Kamiya *et al.*²² ont montré que les densités de cristaux pouvaient varier entre $8,4 \cdot 10^7$ et $1,3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ d'un échantillon à l'autre, après un prétraitement BEN identique sur des substrats en carbure de tungstène avec liant au cobalt (WC-Co).

Après avoir nettoyé le porte échantillon et déposé du BN sur le cône en molybdène, nous avons préparé une série de 9 échantillons. Nous avons suivi le protocole défini au

paragraphe II.1.2.1 et appliqué les mêmes conditions expérimentales pour chacun d'eux (cf Tableau II-2).

Tableau II-2 : paramètres d'élaboration des échantillons 1 à 9

étapes paramètres	<i>préchauffage</i>	<i>décapage</i>	<i>polarisation</i>	<i>croissance</i>
Débit total (sccm)	300	300	300	300
Pression totale (hPa)	$1,3 \cdot 10^{-5}$	20	13,3	16
Puissance μ -onde (W)	0	600	400	400
Durée (min)	5	1	1	30
CH ₄ (vol%)	0	0	5	1
H ₂ (vol%)	0	100	95	99
Tension de polarisation (V)	0	0	100	0
Température (°C)	550	850	820	750

Le dépôt de BN a été remplacé après la quatrième synthèse car il présentait des fissures. Après l'élaboration de l'échantillon 9, le revêtement BN est à nouveau dégradé. Un paramètre physique du procédé (intensité du BEN) et deux propriétés du dépôt (densité et taux d'épitaixie (TER) définis au paragraphe II.2.1) ont été mesurés pour ces échantillons et sont présentés respectivement sur les Figure II-5, Figure II-6 et Figure II-7.

Dans ces conditions d'élaboration, l'intensité du BEN augmente rapidement pendant 10 s puis se stabilise entre 8 et 10 mA tout en oscillant légèrement (± 1 mA). La première période transitoire est probablement liée à la stabilisation de la décharge. Nous ne pensons pas qu'elle est le résultat de l'introduction progressive du méthane car des décharges d'hydrogène pur sont associées à des intensités égales ou plus élevées que des décharges contenant 5% de méthane dilué dans l'hydrogène. Les variations de ± 1 mA constatées au cours du BEN sont peut être dues à la régulation de la pression et/ou à la stabilisation de la teneur en méthane dans le mélange gazeux.

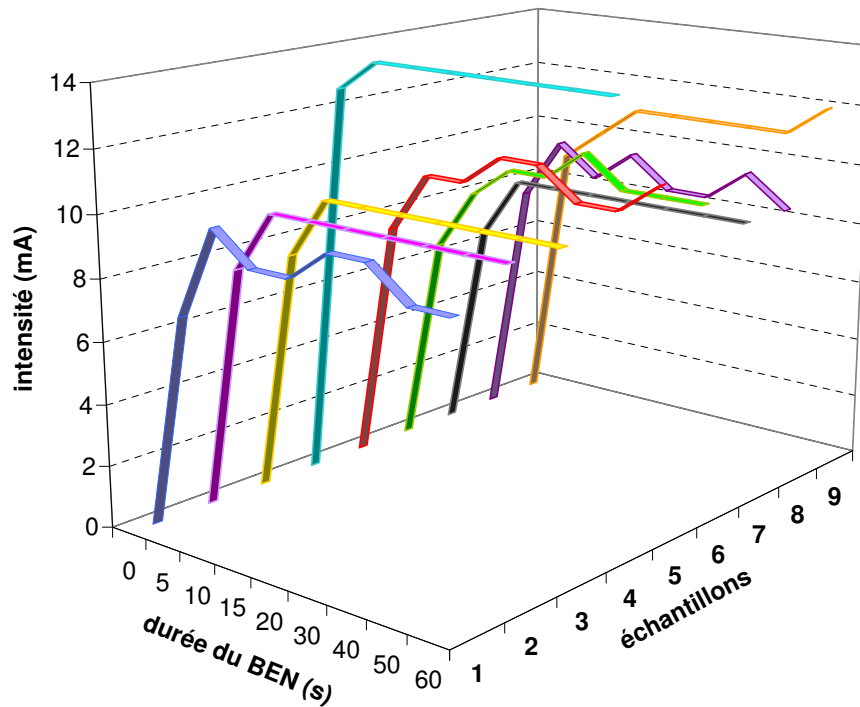


Figure II-5 : variation de l'intensité au cours du BEN pour une série d'expériences à paramètres fixés

D'autres facteurs susceptibles de faire varier l'intensité sont les modifications chimiques et morphologiques de la surface du silicium. Ces dernières peuvent en effet influencer l'émission secondaire d'électrons au niveau du substrat. S. Saada *et al.* ont montré que la formation de phases carbonées sur le substrat polarisé entraînait une augmentation de l'intensité ²³ de l'ordre de quelques dixièmes de mA à partir de 2 min de BEN. Mais ce phénomène n'explique pas les fluctuations de I vers des valeurs plus basses, aussi l'étape BEN est probablement trop courte dans notre cas pour que les espèces formées en surface du silicium aient une influence sur ce paramètre.

Dans cette série d'expériences, des intensités plus élevées ont été mesurées lors de l'élaboration des échantillons 4 et 9. Cette augmentation semble liée à la formation de fissures dans le film de BN sur le cône. Par contre, elle n'a pas d'influence notable sur les densités et le TER.

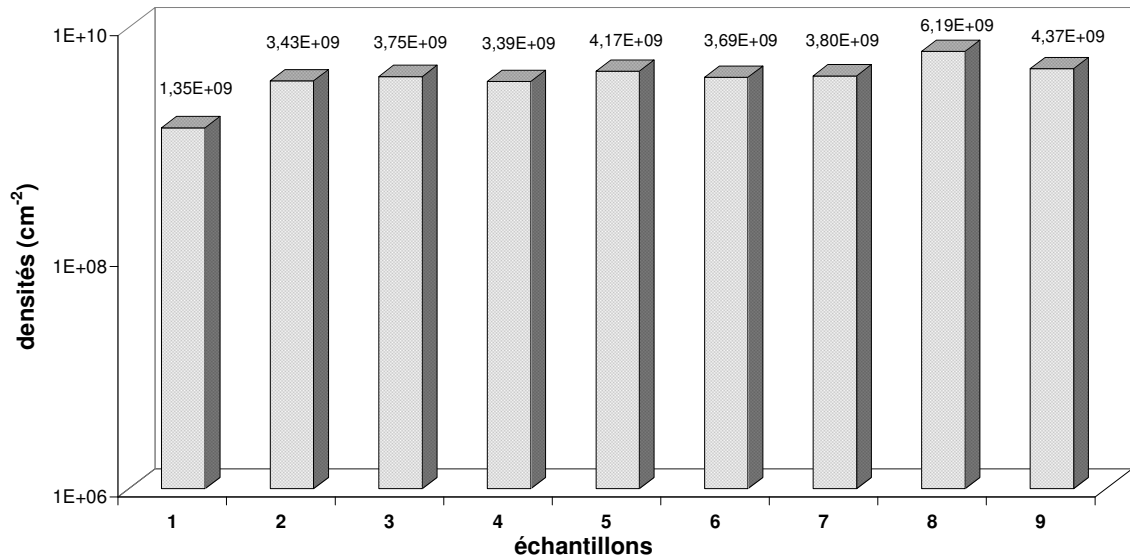


Figure II-6 : densités de cristaux de diamant pour une série d'expériences à paramètres fixés

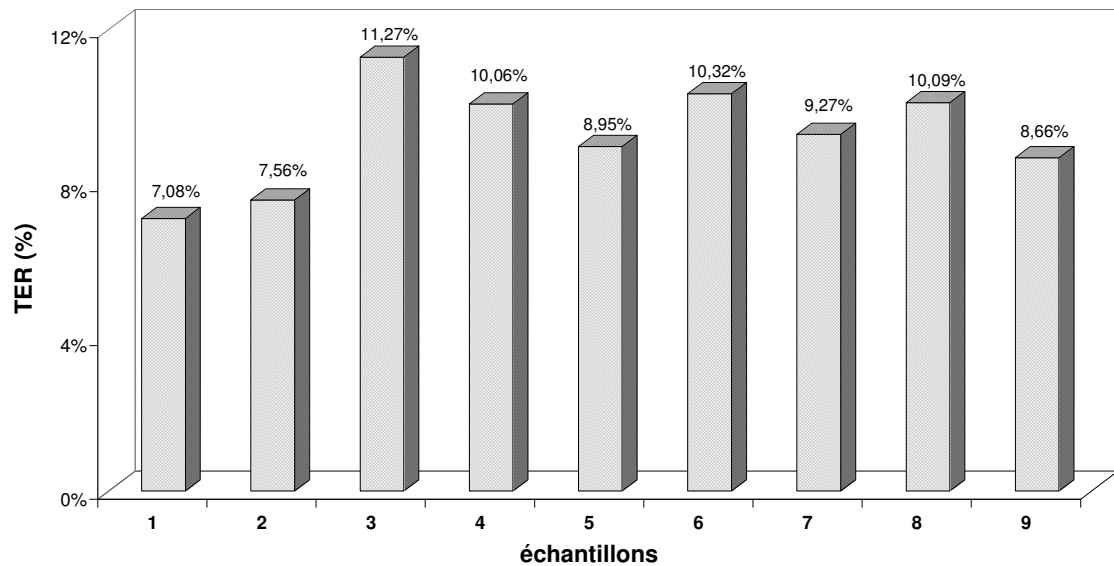


Figure II-7 : TER pour une série d'expériences à paramètres fixés

Nous constatons que le premier échantillon élaboré après le nettoyage du porte échantillon et du cône présente une densité légèrement inférieure aux suivants. Il semble que ce phénomène soit récurrent lorsque le plot en molybdène a été poli juste avant la synthèse. Il pourrait être associé au fait que le plot ne soit pas encore culotté. En ce qui concerne les TER, les deux premiers échantillons présentent des valeurs qui s'éloignent le plus de la moyenne. Il semble qu'il y ait ensuite une stabilisation relative des densités et taux (écarts types respectifs

de $9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ et 1,3%). Ces observations nous ont amené à ne pas prendre en considération les deux premiers échantillons élaborés après le nettoyage du plot.

Un suivi rigoureux des protocoles de préparation des échantillons et un entretien régulier de certaines pièces du réacteur permettent d'obtenir des échantillons d'une même série dont les caractéristiques sont proches. C'est pourquoi nous avons utilisé ce même protocole pour les séries d'expériences du chapitre III.

II.2 Techniques de caractérisation

Nous avons élargi les domaines de compétences de l'équipe en ce qui concerne la caractérisation du diamant épitaxié et de son substrat, afin de pouvoir étudier plus précisément les premiers stades de sa formation. Pour cela nous avons eu recours à des techniques d'analyses chimiques ou structurales des surfaces.

II.2.1 Microscopie Electronique à Balayage

II.2.1.1 Analyse d'images en mode SE

Nous avons utilisé un MEB FEG Philips XL30 principalement en mode UHR pour caractériser morphologiquement ou topographiquement substrats et dépôts.

Pour quantifier correctement l'épitaxie nous avons utilisé le taux d'épitaxie vrai (ou TER pour True Epitaxial Ratio) ²⁴. Le TER doit être mesuré avant coalescence des cristaux et correspond au nombre moyen de cristaux épitaxiés par rapport au nombre total de cristaux présents sur toute la surface du substrat. Il peut être évalué grâce à l'analyse de micrographies MEB d'échantillons ayant subi une étape de croissance limitée. Trente minutes de croissance suffisent pour obtenir des cristaux dont la taille avoisine les 200-500 nm et dont on distingue bien la morphologie et les arêtes. Les cristaux ayant des désorientations polaires et azimutales inférieures à $\pm 10^\circ$ ont été pris en compte. La formation de dislocations permettant de compenser les désaccords de maille entre le diamant et le silicium ou bien la formation d'une couche de conversion de SiC contenant des défauts sont des facteurs susceptibles d'expliquer de tels écarts par rapport à l'alignement idéal. Les TER ainsi que les densités moyennes ont été déterminés par analyse d'images en examinant entre 200 et 1000 cristaux sur des micrographies prises à différents endroits de chaque échantillon.

II.2.1.2 EBSD

Nous avons également eu recours à la technique EBSD (Electron Backscattering Diffraction) basée sur la diffraction des électrons rétrodiffusés. Ce mode d'imagerie utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à être diffractés sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. Elle permet de déterminer l'orientation des différents grains mais aussi d'identifier les phases présentes. Cette technique de caractérisation peut être mise en oeuvre dans les MEB spécialement équipés avec des systèmes commerciaux.

Couplé à un capteur CCD, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné en direction du détecteur et l'angle par rapport au faisceau d'électrons primaires est de l'ordre de 70 ° (Figure II-8). Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon, ils la pénètrent sur une certaine profondeur et sont diffractés par les plans cristallographiques selon un angle θ dont la valeur est donnée par la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2)$$

d_{hkl} représente la distance interréticulaire, λ la longueur d'onde et le nombre entier n l'ordre de diffraction.

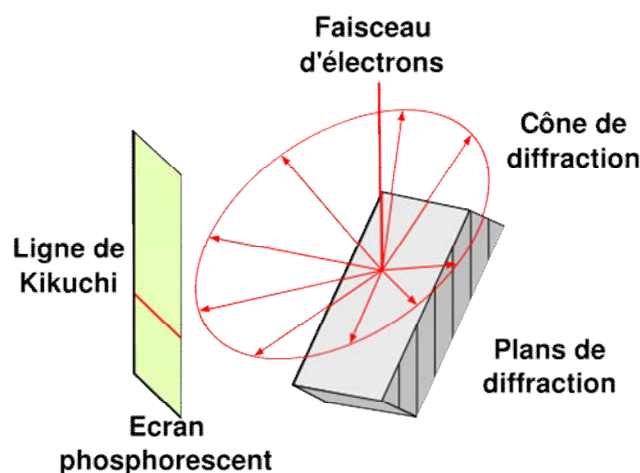


Figure II-8 : configuration échantillon /écran pour l'obtention de clichés EBSD

Les clichés de diffractions sont constitués de bandes de Kikuchi dont un exemple est donné Figure II-9. L'origine de ces lignes est liée aux phénomènes de diffusion inélastique.

La diffusion incohérente et inélastique éloigne progressivement les électrons de leur direction initiale et constitue une source “ponctuelle” dans l'échantillon. La diffraction se fait sur 360° et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractant. Sur l'écran, ces portions de cônes tronqués apparaissent sous la forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle lignes de Kikuchi. Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être, en connaissant la distance de l'écran à l'échantillon, convertis en angles et l'on peut ainsi déterminer les paramètres de maille.

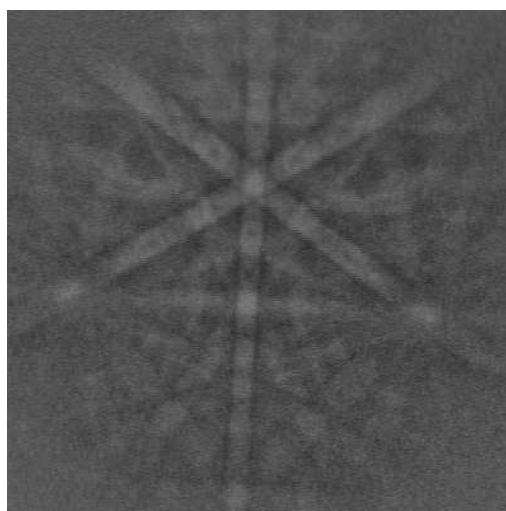


Figure II-9 : exemple d'un cliché de diffraction EBSD sur silicium vierge (100)

Pour obtenir une information plus globale sur l'échantillon, une zone de ce dernier est scannée, pas à pas, selon un quadrillage prédéfini. L'acquisition de clichés de diffraction indexés automatiquement permet d'identifier l'orientation cristalline en chaque point, repéré par ses coordonnées (X,Y). Une orientation exprimée sous forme d'angles d'Euler lui est ensuite associée ²⁵. Le traitement statistique de ces données permet de déduire la texture cristallographique (sous forme de figures de pole, fonction de distribution en orientation, ...) d'une fine couche à la surface d'un film avec la possibilité de visualiser la microstructure à travers divers informations d'orientation (cartographies en orientation ou désorientation...).

Pour l'analyse EBSD, le logiciel OIM DC (TSL/ EDAX) a été utilisé. Les données ont été analysées grâce au logiciel OIM Analysis.

II.2.2 Microscopie Electronique à Transmission

II.2.2.1 Préparation des lames

Les lames minces ont toutes été préparées en s'appuyant sur le principe de la dissolution sélective. Des petits carrés de 3x3 mm ont été découpés dans des échantillons de silicium de 10x10 mm recouverts de films de diamant couvrants mais minces. Le silicium a été dissous dans un mélange d'acide fluorhydrique, nitrique et acétique (HNA) afin d'isoler le film de diamant autoporté. En effet le diamant est inerte dans ce mélange acide, le carbure de silicium l'est également. Cette propriété laisse envisager la possibilité de l'observer à condition bien sûr qu'il se soit formé et qu'il soit fortement lié au diamant. Pour les films les plus minces (100-200 nm), des paillettes en suspension ont été récupérées et disposées sur des grilles fines en cuivre (sans film de carbone). Les morceaux de films plus épais (400-500 nm) ont été placés entre 2 disques de cuivre perforés en leur centre. Afin de les rendre transparents aux électrons, ces fragments ont subi un amincissement ionique de chaque côté de la lame. Les durées respectives de ces décapages ont été fixées suivant la zone à analyser. Ainsi nous avons obtenus des lames minces correspondant à un niveau donné dans l'épaisseur du film.

II.2.2.2 Acquisition des clichés CBED, indexation et traitement des données

La technique CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) est relative à la diffraction des électrons en faisceau convergent. L'échantillon est illuminé par un faisceau incident convergent dont le demi-angle de convergence est situé dans un domaine angulaire qui s'étend de $0,01^\circ$ à plusieurs degrés. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon, la zone diffractante est directement définie par la taille du faisceau incident.

Les clichés sont constitués de lignes Kossel et parfois de bandes de Kikuchi. En utilisant un faisceau convergent, le cliché de diffraction constitué de points que l'on obtient en faisceau parallèle dans le plan focal de l'objectif, se trouve remplacé par un cliché de disque comme le montre la figure présentée ci-dessous :

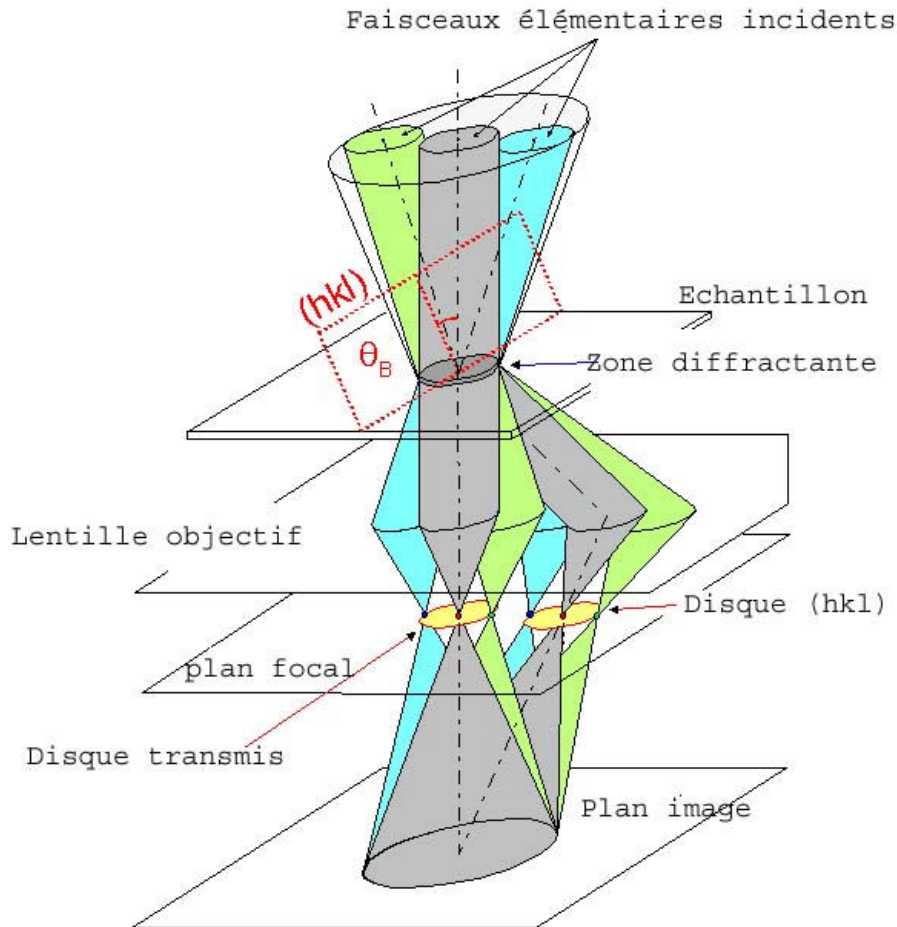


Figure II-10 : principe de la diffraction d'électrons en faisceau convergent

De par la nature convergente du faisceau d'électrons, il existe toujours une rangée de directions de faisceaux élémentaires incidents en position exacte de Bragg avec le plan (hkl), qui formeront une ligne diffractée intense dans le disque diffracté, que l'on appelle ligne d'excès (hkl). En raison de la conservation de l'intensité totale, on a apparition d'une ligne noire dans le disque central transmis appelée ligne de défaut (hkl), cf Figure II-11. Lorsque l'on a plusieurs rangées en position de Bragg pour différents plans dans le matériau, on observe plusieurs lignes défauts correspondant chacune à une série de plans réticulaires (avec les lignes d'excès associées).

Les bandes de Kikuchi, associées à la diffusion inélastique, apparaissent dans les diagrammes de diffraction des objets épais.

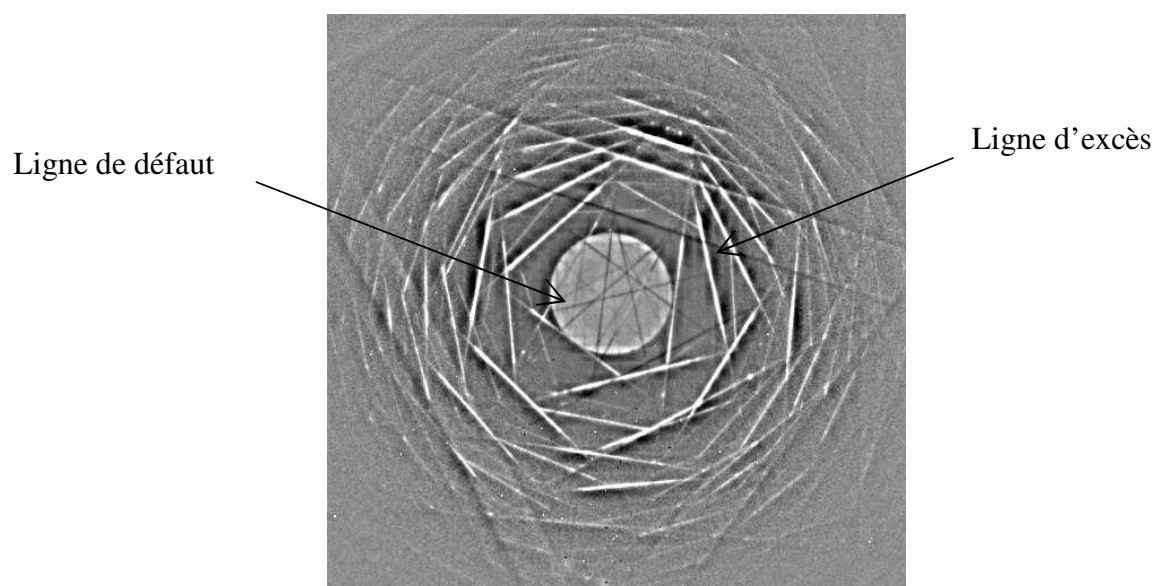


Figure II-11 : exemple d'un cliché CBED obtenu sur un cristal de diamant en axe de zone [001] (référence : substrat de silicium)

Comme dans le cas de l'EBSD il est possible d'obtenir des informations statistiques grâce à des outils spécifiquement développés. Comme l'on travaille sur des lames minces, l'information en orientation correspondra à la texture à un niveau précis dans le film.

Un MET Philips CM200 opérant à 200 kV et équipé d'une caméra CCD GATAN a été utilisé pour l'acquisition des clichés CBED. Nous avons travaillé avec un faisceau de 20 nm et balayé l'échantillon avec un pas de 50 nm. A noter que le balayage doit être effectué sur une zone transparente aux électrons mais assez épaisse pour obtenir une diffusion inélastique significative et pour produire des lignes Kossel/Kikuchi détectables. Les clichés ont été indexés grâce au logiciel Euclid's Phantasy (développé au LETAM ²⁶) après avoir appliqué un filtre d'image spécifique. Les données ont été analysées grâce au logiciel Channel5 de HKL Technology ²⁷ que l'on retrouve sur les systèmes EBSD.

II.2.3 RHEED

La diffraction des électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED : Reflection high-energy electron diffraction) est une technique expérimentale permettant de

déterminer la structure cristalline d'une surface, les paramètres de maille, les réorganisations de surface ou bien de suivre *in situ* la vitesse, l'épaisseur et la composition d'un film qui croît (suivi temporel de l'intensité diffractée).

Le principe du RHEED est relativement simple comme le montre la Figure II-12. Un faisceau d'électrons, d'une énergie de quelques dizaines de keV (30 keV dans notre cas), est dirigé sur la surface de l'échantillon avec un faible angle d'incidence ($\theta = 1$ à 4°) afin de limiter la profondeur de pénétration des électrons et d'être sensible seulement aux premiers plans atomiques. Les électrons qui interagissent avec la surface (environ 1 nm) subissent des chocs élastiques, qui sont à l'origine de la figure de diffraction. Une partie des électrons subit une diffusion inélastique qui transforme le faisceau incident, parallèle et monocinétique en un faisceau divergent et quasi-monocinétique. La profondeur sondée atteint alors environ 100 nanomètres. La diffusion élastique de ces électrons est à l'origine de lignes de Kikuchi, qui sont la signature d'un matériau bien cristallisé. Les électrons diffusés totalement inélastiquement contribuent au fond continu.

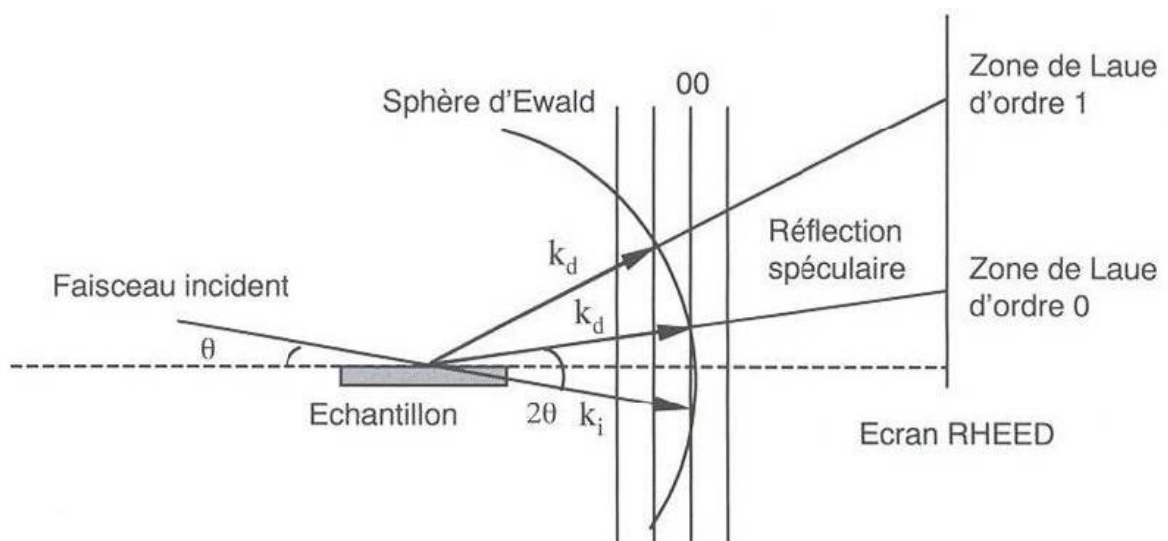


Figure II-12 : Construction de la sphère d'Ewald pour illustrer la formation du diagramme de diffraction d'électrons de hautes énergies (k_i et k_d représentent respectivement les vecteurs d'onde incident et diffracté)

Les électrons diffractés par la surface sont détectés par un écran fluorescent perpendiculaire au plan de l'échantillon, le cliché peut ensuite être numérisé à l'aide d'une

caméra CCD. L'analyse de la position des taches de diffraction peut se faire dans le cadre d'une théorie cinématique (diffusion élastique des électrons par la surface, pas de diffraction multiple). Les figures de diffraction observées sur l'écran correspondent à l'intersection du réseau réciproque de la surface avec la sphère d'Ewald de rayon k . Avec k , le module du vecteur d'onde des électrons du faisceau incident ($k=2\pi/\lambda$). Lorsque la surface est atomiquement plane, elle peut être modélisée par un arrangement périodique bidimensionnel d'atomes et son réseau réciproque correspond alors à un réseau de tiges perpendiculaires à la surface (Figure II-13). L'intersection de la sphère d'Ewald avec ce réseau de tiges devrait former des points mais le "relachement" des conditions de diffraction fait apparaître un diagramme en forme de tiges. En effet, il faut tenir compte de la divergence instrumentale angulaire et énergétique du faisceau d'électrons (la sphère d'Ewald possède donc une épaisseur non nulle) et des imperfections cristallines qui élargissent les tiges du réseau réciproque. Lorsque la surface est rugueuse, la diffraction est obtenue en transmission à travers les aspérités (diffraction en volume) et on observe alors un diagramme de diffraction constitué de taches.

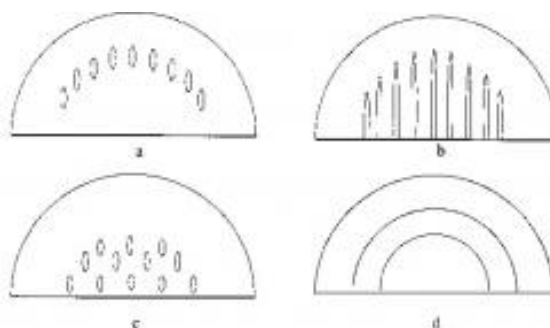


Figure II-13 : Clichés schématiques de diffraction RHEED d'une surface parfaitement lisse dans les conditions de diffraction idéales (a), d'une surface lisse dans les conditions de diffraction réelles (b), d'une surface rugueuse (c), d'une surface texturée (d).

À partir du cliché RHEED, il est également possible d'obtenir des renseignements sur les paramètres cristallins. En effet, l'écartement entre les lignes dépend des distances interréticulaires dans le plan de la surface. Lorsque la surface est rugueuse, on a aussi accès à l'écartement des plans selon la direction perpendiculaire au substrat, à partir de l'écart entre les taches de diffraction correspondantes. Une rotation de l'échantillon selon la normale à la surface permet d'explorer la structure cristalline suivant différentes directions cristallines.

Nous avons effectué ces analyses dans un système STAIB type kSA 400 doté d'un canon de 30 keV, indépendant du réacteur CVD. Ce système a été installé dans le cadre de la thèse de Nicolas BARTH, et est actuellement monté sur le réacteur de dépôt afin de réaliser des analyses *in situ*.

II.2.4 Analyses chimiques de surface

II.2.4.1 XPS

L'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet d'identifier tous les éléments (sauf l'H et l'He) et de distinguer leurs différents états chimiques en déterminant l'énergie des électrons des orbitales de coeur. L'XPS est sensible aux degrés d'oxydation des atomes car l'énergie de liaison d'un électron dépend de l'environnement chimique de l'atome.

Le principe régissant la spectroscopie XPS est l'effet photoélectrique résultant de l'interaction des photons avec la matière et plus particulièrement les électrons. En irradiant la surface par un rayonnement X mono énergétique de fréquence ν , des électrons peuvent être émis avec une énergie cinétique caractéristique E_C . La loi de conservation de l'énergie permet d'établir le bilan énergétique suivant:

$$E_C = h\nu - E_L - \Delta\phi \quad (3)$$

où E_L représente l'énergie de liaison caractéristique du composé, $\Delta\phi$ la fonction d'extraction spécifique au spectromètre et h la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s). L'énergie des photons $h\nu$ est de l'ordre du keV en XPS.

La mesure de l'énergie cinétique E_C des photoélectrons collectés par le détecteur permet de déduire l'énergie de liaison E_L en appliquant la relation (3).

La profondeur de pénétration en XPS est liée au libre parcours moyen inélastique λ qui vaut 3,2 nm et 3 nm respectivement pour les niveaux de coeur Si 2p et C 1s ²⁸. La résolution spatiale quant à elle est d'1 mm.

L'analyse XPS a été réalisée dans une enceinte OMICRON EA 125 constituée d'une source X monochromatique $AlK\alpha$ (1487 eV) et d'un analyseur hémisphérique avec multidétection (7 channeltrons). L'échelle de l'énergie de liaison a été calibrée grâce au pic de

l'or Au 4f 7/2 localisé à 83,6 eV. Les échantillons ont été transférés dans la chambre d'analyse sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-10} mbar. Les mêmes conditions d'analyses ont été appliquées pour tous les échantillons. L'angle θ existant entre la direction de collection de l'analyseur et la normale à la surface est de 51° . Dans cette configuration la profondeur sondée est égale à $(\lambda \times \cos \theta)$ soit 2 nm pour Si2p et 1,9 nm pour C1s.

Pour certains échantillons cependant, une acquisition supplémentaire a été réalisée en détection rasante ($\theta = 66^\circ$). Ces derniers ont été tiltés afin de réduire l'angle de collection des électrons. La profondeur moyenne d'analyse peut ainsi descendre jusqu'à une monocouche atomique et les spectres apportent des informations sur l'extrême surface. Dans cette configuration la profondeur sondée est égale à 1,3 nm pour Si2p et 1,2 nm pour C1s.

Le logiciel Eclipse (VG scientific) a été utilisé pour l'acquisition et le traitement des données et le logiciel Peakfit pour la décomposition spectrale. Des fonctions de Voigt comprenant chacune une composante Gaussienne et une Lorentzienne ont été choisies pour décomposer les spectres XPS. La largeur instrumentale est illustrée par la largeur à mi-hauteur de la fonction Gaussienne. Les largeurs à mi-hauteur des Lorentziennes liées aux phénomènes de désexcitation ont été fixées respectivement à 0,2 eV et 0,085 eV pour les niveaux de coeur C 1s et Si 2p. La décomposition des spectres a permis d'extraire les différentes composantes aux niveaux de coeur C 1s et Si 2p.

Des analyses semi-quantitatives peuvent être également déduites des spectres XPS normalisés en se basant sur la hauteur des pics ou sur la surface sous les pics. Nous avons défini le paramètre $r_{C_x} = C_x / C_{total}$ correspondant au rapport de l'aire de chaque pic C_x issu de la décomposition sur l'aire totale du spectre C 1s. De la même manière, nous avons calculé les paramètres r_{S_x} pour quantifier les contributions de chaque pic au niveau de coeur Si 2p.

II.2.4.2 EELS

La spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS pour Electron Energy Loss Spectroscopy) consiste à faire interagir un faisceau d'électrons avec un échantillon. Les électrons du faisceau incident peuvent céder de l'énergie au réseau des ions ou aux électrons. Les spectres de pertes d'énergie des électrons rétrodiffusés ou transmis par une cible solide révèlent ainsi des structures liées à l'excitation de phénomènes collectifs ou individuels

(plasmons et transitions électroniques). Elles sont observées dans un domaine de 1 à 100 eV à $(E_0 - E_p)$ où E_0 est l'énergie initiale des électrons et E_p est l'énergie caractéristique associée aux phénomènes de perte d'énergie.

Des mesures de pertes d'énergie des électrons peuvent également être faites avec un système de spectrométrie XPS, il s'agit alors de XEELS (X-ray Electron Energy Loss Spectrum). Des structures caractéristiques apparaissent sous la forme de satellites accompagnant les raies d'émission des électrons de coeur. Ces satellites correspondent exactement aux pertes d'énergie des électrons mesurées en spectrométrie EELS avec une énergie incidente E_0 égale à l'énergie cinétique des électrons ayant quitté le niveau de coeur en question.

L'intérêt des pertes d'énergie dans notre étude est de pouvoir distinguer la structure cristallographique du carbone²⁹ alors que l'XPS se restreint à l'identification des espèces de surface et à leur environnement chimique. Un spectre de perte d'énergie des électrons a été enregistré dans cette optique. Les pertes d'énergie ont été calculées en partant du pic de SiC au niveau de coeur C1s.

II.2.5 AFM

L'AFM repose sur la mesure des différentes forces d'interaction entre une pointe de taille nanométrique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Le but est d'acquérir des informations sur la topographie et les propriétés locales d'un échantillon.

Le levier (ou cantilever) se déplace sous l'effet des forces d'interaction entre la pointe et la surface. Sa déflexion est suivie par un faisceau laser dirigé sur sa face supérieure (Figure II-14). La position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur l'objet. Selon le mode de mesure considéré, la boucle de rétrocontrôle agit de telle manière que la sonde reste à force constante (mode contact) ou à gradient de force constant (mode dynamique oscillant dit mode "tapping"). Pour assurer ces valeurs de consignes elle pilote le déplacement vertical d'une céramique piézo-électrique sous l'échantillon. Le signal enregistré au final est donc la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique contrôlant la distance en z (profils isoforces).

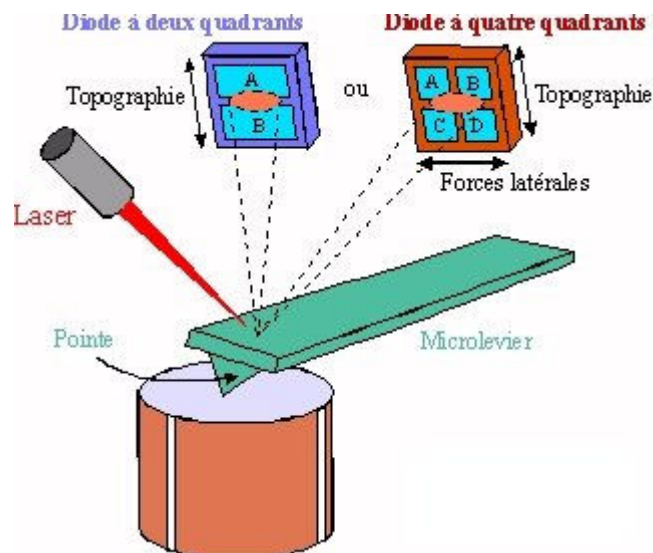


Figure II-14 : Principe de fonctionnement de l'AFM

Le balayage de l'échantillon, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur.

En mode contact, la pointe entre physiquement en contact avec la surface et sonde les forces de répulsion de courtes portées (quelques nm au maximum). Dans ce mode, la pression exercée par la pointe sur la surface peut être élevée : une force de 10nN (déflexion de 10 nm pour un cantilever de 1 N.m^{-1} de raideur) en bout de pointe (aire de contact : 3.10^{-6} m^2) crée une pression de 30 MPa et risque de déformer ou d'endommager une surface molle. Inversement, une surface très dure aura tendance à dégrader la pointe et à créer des doublons des motifs de la surface. La sensibilité en z approche le centième de nanomètre tandis que la résolution horizontale est de 1 nm.

En mode dynamique ("tapping"), le cantilever est amené à vibrer proche de sa fréquence de résonance (100 kHz) à quelques nanomètres de la surface avec une oscillation allant de quelques angströms sous ultra vide à quelques dizaines de nanomètres à pression ambiante. L'altitude z de la pointe est asservie pour maintenir l'amplitude des oscillations à une même valeur, ce qui revient à maintenir une variation de fréquence de résonance constante. Ce mode a l'avantage de limiter les forces de frictions présentes en mode contact tout en conservant une résolution dans la gamme du nanomètre.

La rugosité peut être déterminée de façon quantitative par le calcul de la RMS:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (4)$$

où z_n représente la hauteur du nième point, \bar{z} la hauteur moyenne des z_n dans la topographie AFM, et N le nombre de données.

Un microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) de modèle Dimension 3100 (Digital Instrument) a été utilisé en mode tapping dans le cadre de ce travail pour obtenir une information tridimensionnelle sur la topographie de surface des substrats traités. Sur ce modèle, une diode quatre cadrans mesure le déplacement du laser réfléchi à l'extrémité du cantilever et délivre un courant proportionnel à celui-ci. Les mesures ont été effectuées à pression atmosphérique et à température ambiante.

Pour conclure, nous insisterons sur l'importance du pilotage de notre système expérimental et particulièrement du contrôle temporel de tous les paramètres de synthèse pour l'obtention de dépôts reproductibles. Nous avons effectués des tests préliminaires permettant d'identifier les facteurs pouvant nuire à la reproductibilité des synthèses afin de définir un protocole de préparation des échantillons rigoureux pour la suite des essais. En effet le contrôle du procédé et du mode opératoire vont nous permettre d'étudier plus finement les tous premiers instants de synthèse du diamant. Dans cette optique, le recours à des techniques de caractérisations chimiques ou structurales des surfaces telles que l'XPS ou le RHEED, couplées à des analyses micrographiques ou topographiques vont nous permettre de mieux appréhender les mécanismes de germination du diamant sur silicium.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ S. Barrat, S. Saada, J.M. Thiebaut, E. Bauer-Grosse
“Synthesis of highly oriented CVD diamond films by ultra short bias enhanced nucleation step”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, p. 1637 (2001)
- ² K.-H. Thürer, M. Schreck, and B. Stritzker
“Limiting processes for diamond epitaxial alignment on silicon”
Physical Review B, Vol. 57, No. 24, p. 15454 (1998)
- ³ A. Bergmaier, M. Schreck, G. Dollinger, O. Schmelmer, K.H. Thürer, B. Stritzker
“Oxygen at the interface of CVD diamond films on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 8, p. 1142 (1999)
- ⁴ X. Jiang, E. Boettger, M. Paul, and C.-P. Klages
“Approach of Selective Nucleation and Epitaxy of Diamond Films on Si (100)”
Applied Physics Letters Vol. 65, p. 1519 (1994)
- ⁵ 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’Institut National Polytechnique de Lorraine (2000)
- ⁶ X. Jiang, K. Schiffmann, and C.-P. Klages
“Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon”
Physical Review B, Vol. 50, No. 12, p. 8402 (1994)
- ⁷ Y.-K. Kim, Y.-S. Han, J.-Y. Lee
“The effects of a negative bias on the nucleation of oriented diamond on Si”
Diamond and Related Materials, Vol. 7 p. 96 (1998)
- ⁸ W. Kulisch, L. Ackermann, B. Sobisch
“On the mechanisms of bias enhanced nucleation of diamond “
Physica Status Solidi A, Vol. 154 , p. 155 (1996)
- ⁹ Y. Hayashi, Y. Matsushita, T. Soga, M. Umeno, T. Jimbo
“Role of cyclic process in the initial stage of diamond deposition during bias enhanced nucleation”
Journal of Applied Physics, Vol. 91, No.12, p. 9752 (2002)
- ¹⁰ J.-K. Yan and L. Chang
“Chemical vapour deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias-enhanced nucleation method”
Nanotechnology, Vol. 17, p. 5544 (2006)

- ¹¹ X. Jiang, K. Schiffmann, A. Westphal, and C.-P. Klages
“Atomic-force-microscopic study of heteroepitaxial diamond nucleation on (100) silicon”
Applied Physics Letters, Vol. 63, No. 9, p. 1203 (1993)
- ¹² A. Assmuth, T. Stimpel-Lindner, O. Senftleben, A. Bayerstadler, T. Sulima, H. Baumgärtner, I. Eisele
“The role of atomic hydrogen in pre-epitaxial silicon substrate clearing”
Applied Surface Science, Vol. 253, p. 8389 (2007)
- ¹³ S. M. Gates, R. R. Kuntz, and C. M. Greenlief
“Silicon hydride etch products from the reaction of atomic hydrogen with Si(100)”
Surface Science, Vol. 207, p. 364 (1989)
- ¹⁴ G. Morell, I. M. Vargas, J. Y. Manso, J. R. Guzmán and B. R. Weiner
“In-situ phase-modulated ellipsometry study of the surface damaging process of silicon under atomic hydrogen”
Solid State Electronics, Vol. 116, p. 217 (2000)
- ¹⁵ R. Tromp, G. W. Rubloff, P. Balk and F. K. LeGoues
“High-temperature SiO₂ decomposition at the SiO₂/Si interface”
Physical Review Letters, Vol. 55, No. 21 p. 2332 (1985)
- ¹⁶ E. Maillard-Schaller, O.M. Küttel, P. Gröning, P. Aebi and L. Schlapbach
“Formation of an oriented β-SiC layer during the initial growth phase of diamond on silicon (100)”
Diamond and Related Materials, Vol. 2, No. 2, p. 282 (1997)
- ¹⁷ 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, No. 11, p. 1215 (1993)
- ¹⁸ D. G. Jeng, H.S. Tuan, R. F. Salat, Glenn J. Fricano
“Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates”
Applied Physics Letters, Vol. 56, No. 20, p. 1968 (1990)
- ¹⁹ T. Sharda, T. Soga, T. Jimbo, and M. Umeno
“Effect of substrate holder boundaries on reproducibility of bias-enhanced diamond nucleation”
Thin Solid Films, Vol. 406, p. 70 (2002)
- ²⁰ M. Schreck, T. Baur and B. Stritzker

“Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon”

Diamond and Related Materials, Vol. 4, No. 5-6, p. 553 (1995)

²¹ D.K. Milne, P.G. Roberts, P. John, M.G. Jubber, M. Liehr and J.I.B. Wilson

“Epitaxy of diamond on silicon”

Diamond and Related Materials, Vol. 4, p. 394 (1995)

²² S. Kamiya, N. Yoshida, Y. Tamura, M. Saka and H. Abé

“Quantitative measurement for the effect of enhanced nucleation on the adhesive strength of diamond coatings”

Surface and Coatings Technology, Vol. 142-144, p. 738 (2001)

²³ S. Saada, J.C. Arnault, N. Tranchant, M. Bonnauron, and P. Bergonzo

“Study of the CVD process sequences for an improved control of the bias enhanced nucleation step on silicon”

Physica Statu Solidis (a), Vol. 204, No. 9, p. 2854 (2007)

²⁴ I.-H. Choi, S. Barrat, E. Bauer-Grosse

“Quantitative characterization of the true epitaxial ratio in the first stage of the MPCVD diamond synthesis”

Diamond and Related Materials, Vol. 12, p. 362 (2003)

²⁵ H. J. Bunge

“Texture Analysis in Material Science”, Butterworths, London, 1982.

²⁶ J.-J. Fundenberger, A. Morawiec, E. Bouzy and J.-S. Lecomte

“System for creating orientation maps on TEM”

Materials Chemistry and Physics, Vol. 81, p. 535-537 (2003)

²⁷ <http://www.hkltechnology.com>

²⁸ S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn

“Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials”

Surface and interface analysis, Vol. 11, p. 577 (1988)

²⁹ J. Fink, Th. Müller-Heinzerling, J. Pflüger, B. Scheerer, B. Dischler, P. Koidl, A. Bubenzer and R. E. Sah

“Investigation of hydrocarbon-plasma-generated carbon films by electron-energy-loss spectroscopy”

Physical Review B, Vol. 30, No. 8, p. 4713 (1984)

CHAPITRE III

ÉTUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES ET
PHYSIQUES DU SILICIUM AVANT ET PENDANT
LA GERMINATION DU DIAMANT

Chapitre III Étude des modifications chimiques et physiques du silicium avant et pendant la germination du diamant

III.1 Introduction

L'état de surface du silicium juste avant la germination du diamant a une influence sur cette dernière en termes de durée d'incubation mais aussi d'homogénéité ou de qualité chimique et structurale du futur dépôt. Pour améliorer la qualité du diamant épitaxié sur silicium et mieux contrôler sa synthèse, il semble donc capital de connaître la topographie du substrat et les composés qui se forment suite aux différents prétraitements. Aussi, l'analyse des substrats pendant les premiers instants de la germination peut apporter des informations importantes pour la compréhension des mécanismes de formation du diamant par MPCVD assisté par polarisation.

Le silicium est très réactif vis-à-vis du carbone et de l'oxygène aux températures que l'on atteint pendant le traitement plasma^{1,2}. Ses transformations de surface dans les premiers instants de l'expérience dépendent fortement des techniques de prétraitement du silicium (*ex situ* ou *in situ*), du réacteur et /ou des paramètres d'élaboration : composition des gaz, température, densité de puissance du plasma, niveau du vide. Ces caractéristiques propres à un protocole d'élaboration et à un appareillage peuvent expliquer la difficulté de reproduire des expériences reportées dans la littérature.

Pour caractériser les transformations chimiques du substrat, nous avons donc choisi de réaliser une étude séquentielle par XPS suite aux traitements de préchauffage, décapage hydrogène puis BEN conduisant à la germination du diamant. Nous avons examiné l'influence de la tension de polarisation et mesuré l'effet de l'ajout d'une étape de carburation avant la polarisation.

La morphologie du substrat a été suivie quant à elle par microscopie électronique à balayage et AFM.

Le traitement de germination type adopté dans ce travail est caractérisé par une série d'étapes : A, B, C, D et E dont les paramètres expérimentaux sont décrits dans le Tableau III-1.

Tableau III-1: paramètres fixés pendant les différentes phases du prétraitement de germination

Étape	Description générale		Durée (s)	Pression (hPa)	CH ₄ /H ₂ (%)	P _{μ-onde} (W)	T (°C)	U _{BEN} (V)
A	<i>Ex situ</i>	-nettoyage ultra-son : acétone puis éthanol (séchage à l'air)	2*120	-	-	-	-	-
B	<i>In situ</i>	préchauffage	300	10 ⁻⁴	-	-	550	-
B'	<i>In situ</i>	préchauffage	300	13	0/100	-	550	-
C	<i>In situ</i>	décapage	60- 3600	20	0/100	600	850	-
D	<i>In situ</i>	carburation	600- 3600	13	1	400	780	-
E	<i>In situ</i>	polarisation	30-60	10	5/95	400	820	60- 180

Nous avons choisi de faire varier certains paramètres (cases grisées), leurs valeurs seront donc précisées le cas échéant. Une étude séquentielle a été réalisée, pour mesurer l'effet du préchauffage, du décapage sous plasma hydrogène, de la carburation, et du BEN sur le substrat. Enfin l'influence de la tension du BEN sur les transformations de surface a été évaluée.

Les échantillons ont été analysés *ex situ* par XPS dans les 48 h suivant leur élaboration. La nature de la surface montre que la contamination liée à la mise à l'air est négligeable. En revanche les mêmes analyses effectuées 3 mois après l'élaboration des échantillons dévoilent la présence de contaminants carbonés et de traces de composés résultant d'une réaction avec l'oxygène. Un déplacement important de tous les pics vers les plus hautes énergies caractéristiques de l'adsorption d'oxygène est à noter.

III.2 Caractérisation du substrat suite aux prétraitements *ex situ* et *in situ* du substrat

III.2.1 Modifications physico-chimiques du substrat

Dans un premier temps, quatre échantillons ont été préparés afin de pouvoir analyser l'évolution de l'état de surface du substrat au cours des premières phases de prétraitement. Ces derniers correspondent aux traitements décrits dans le Tableau III-2.

Tableau III-2: description des traitements qu'ont subi les échantillons E1 à E4

échantillon	E1	E2	E3	E4
étapes	A	A+B	A+B'	A+B+C (60 s)

Les spectres XPS globaux des échantillons E1, E2 et E3 sont semblables avec une contribution relativement importante à 530 eV caractéristique du niveau de cœur O 1s de l'oxygène (Figure III-1). Le point commun entre ces échantillons est qu'ils n'ont pas été soumis au plasma.

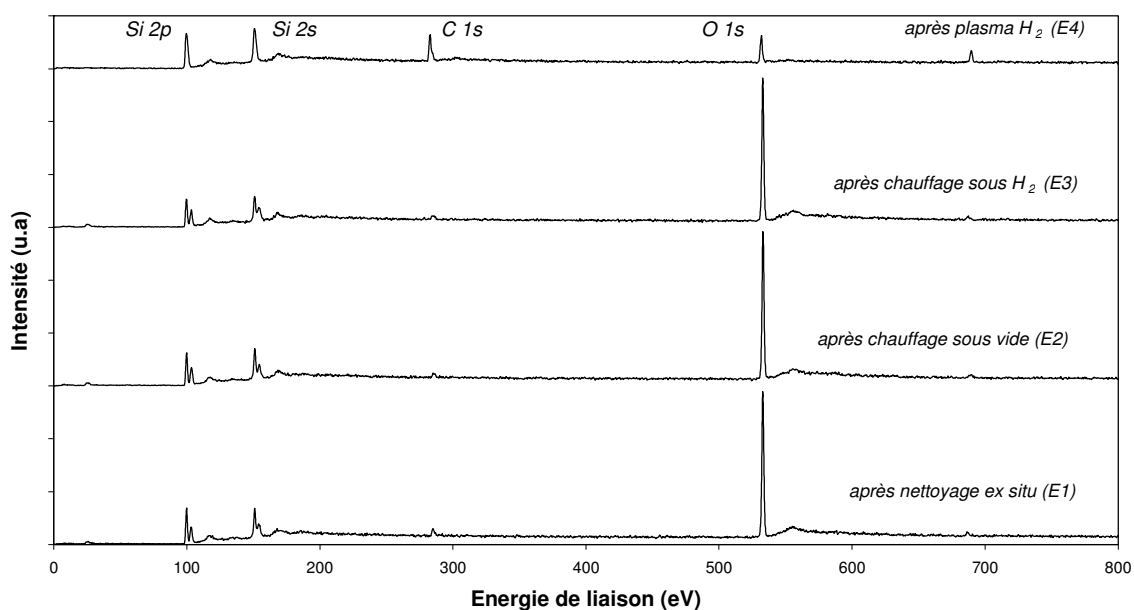


Figure III-1: Spectres globaux d'échantillons dont l'élaboration a été stoppée à différents stades du traitement

Les échantillons E2 et E3 ont été portés à 550°C, le premier sous vide, le second sous hydrogène. Le chauffage sous vide ainsi que le chauffage sous flux d'hydrogène sont connus pour désoxyder le silicium mais à plus hautes températures et dans des enceintes où le vide limite est poussé. Aussi dans notre configuration, ces traitements ne permettent pas d'éliminer l'oxyde natif, ils semblent ne pas avoir d'influence sur la chimie de surface du silicium. Leur rôle consiste donc seulement à préchauffer les échantillons.

Après 60 s de décapage (E4), l'intensité du pic caractéristique du niveau de cœur de l'oxygène O 1s diminue fortement alors que celle du niveau de cœur du carbone C 1s (282 eV) augmente sensiblement. Le rapport de concentration C 1s /O 1s augmente de 0,7 à 31,7 % entre les échantillons E2 et E4. Ce dernier a été calculé en considérant les hauteurs des pics pondérées par les sections efficaces de photo-ionisation, ou coefficients de Scofield valant respectivement 0,82 pour Si2p, 1 pour C1s et 2,93 pour O1s. Aux niveaux de cœur Si 2s (151 eV) et Si 2p (100 eV) la disparition des pics de droite confirme l'élimination de l'oxyde natif SiO₂.

Un petit pic à 691 eV, déjà présent avant le nettoyage *ex situ* semble s'intensifier après le décapage hydrogène. Il est attribué à une contamination par du fluor (F 1s) résultant probablement du polissage industriel, sachant que nous n'avons ni effectué de passivation à l'acide fluorhydrique ni utilisé d'outils en téflon lors de leur manipulation.

Pour connaître plus en détail la nature et la proportion des éléments au voisinage des atomes de carbone et de silicium nous avons enregistré les spectres résolus correspondant aux niveaux de cœur Si 2p et C 1s des échantillons E2 et E4 (Figure III-2) puis nous avons décomposé les pics associés.

Après l'étape de chauffage sous vide, le spectre du niveau de cœur Si 2p présente un large pic à des énergies plus élevées que celle du composant S₁ caractéristique du silicium élémentaire (Figure III-2a). Ce dernier peut être décomposé en deux contributions : S₅ à 103,5 eV, associé à l'oxyde SiO₂ et S₄ à 102,8 eV, attribué à des oxydes sous stoechiométriques SiO_x (0<x<2). Leur présence est consistante avec celle du pic intense O 1s de la Figure III-1.

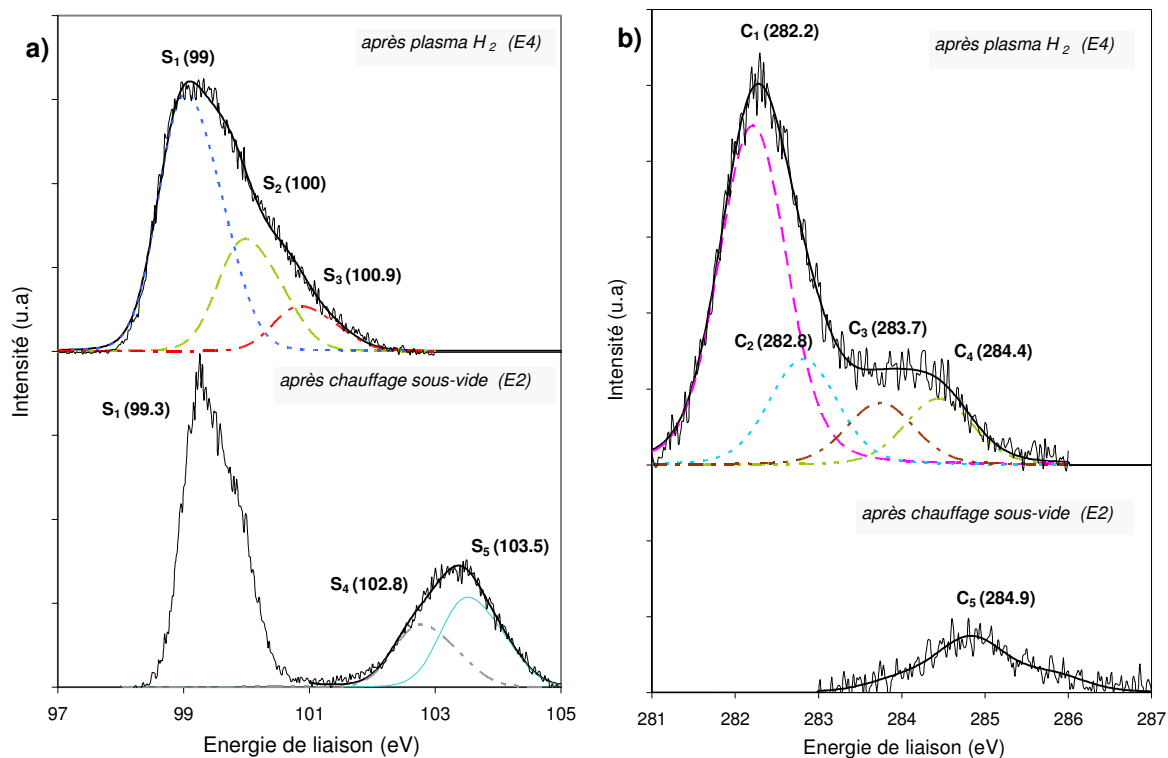


Figure III-2 : spectres XPS décomposés aux niveaux de cœur Si 2p (a) et C 1s (b) correspondant à des échantillons dont l'élaboration a été stoppée à différents stades du traitement

Le pic C₅ centré à 284,9 eV (Figure III-2b) a une largeur à mi-hauteur relativement grande, il correspond probablement à du carbone de contamination sous différentes formes. Cette contamination difficile à éliminer complètement malgré un nettoyage *ex situ* méticuleux a été constatée par plusieurs auteurs^{3,10}.

Après un décapage plasma H₂ d'une minute, une diminution importante de l'oxyde est confirmée aussi bien par l'affaissement du pic O 1s (Figure III-1) que par la disparition des pics SiO₂ et SiO_x (Figure III-2a). Les pics correspondant au carbone de contamination ont fortement diminués.

On note l'apparition de pics à 282,2 (C₁) et 100 eV (S₂) qu'on associe à la présence de SiC. En effet la différence d'énergie entre les pics correspondant aux liaisons C-Si, respectivement aux niveaux de cœur C 1s et Si 2p, est de $182,2 \pm 0,1$ eV^{4,5}.

La contribution C₂ à 282,8 eV (soit à +0,6 eV de Si-C) correspondrait quant à elle à des atomes de C réarrangés en surface de SiC après l'exposition au plasma⁶. D'après Stoner *et al.*³ l'excès de C présent sur SiC est lié à une reconstruction de surface caractéristique du

SiC lorsqu'il est soumis à de hautes températures plutôt qu'à la condensation du carbone présent en phase gazeuse, à l'arrêt du plasma. En tiltant l'échantillon E4 pour collecter les électrons venant de l'extrême surface, ce pic s'est intensifié par rapport aux autres, ce qui prouve que ces espèces sont présentes à l'extrême surface. Ce spectre, enregistré dans des conditions différentes, est présenté plus loin dans le manuscrit sur la Figure III-24b. Le facteur r_{C2} défini comme l'intensité relative du pic C_2 (cf chapitre II) passe alors de 18,6 à 25,5% alors que le facteur r_{C1} correspondant au SiC baisse de 58,9 à 46,4% lorsque l'on tilte l'échantillon. Ces valeurs peuvent être retrouvées respectivement sur la Figure III-28b et la Figure III-25b.

Un pic de faible intensité S_3 à 100,9 eV est associé à la formation d'oxycarbures, l'existence de ce type de composé constitué partiellement de carbone est vérifiée par la présence d'un pic C_4 au niveau de cœur du carbone à 284,4 eV. Ces contributions sont situées respectivement à + 0,9 eV du pic de SiC au niveau de cœur Si 2p et à + 2,2 eV du pic de SiC au niveau de cœur C1s. La position relative de nos pics semble être en adéquation avec celle des pics associés à des oxycarbures dans plusieurs travaux ^{6,7,8}.

Enfin il y a un pic de faible intensité à 283,7 eV (C_3), relatif à des espèces en extrême surface. Le facteur r_{C3} passe de 10,9 à 15,5% si l'échantillon est tilté (cf Figure III-28b et Figure III-25b). Il est relatif à des liaisons C-C, mais l'XPS ne permet pas de déterminer clairement l'hybridation du carbone: il peut s'agir de graphite ou de carbone amorphe. Il est peu probable d'avoir formé du diamant après un traitement plasma sous hydrogène pur. L'écart entre les pics relatifs à Si-C et C-C est $\Delta=1,5$ eV dans notre cas. Nous avons tenté d'établir une comparaison avec des résultats d'analyse XPS reportés dans la littérature. Des valeurs de Δ comprises entre 1,4 et 2 eV ont été recensées ^{4,5,6,9,10,11,12} mais l'hybridation du carbone n'est pas vérifiée. L'énergie de liaison du diamant serait légèrement supérieure à celle du graphite, de +0,2 eV selon Arezzo *et al.* ¹³ et jusqu'à +0,7 eV d'après Filik *et al.* ¹⁴.

Les informations relatives aux différents pics sont regroupées dans le Tableau III-3, les notations S_x et C_x seront réutilisées dans la suite du manuscrit.

Nos échantillons sont exempts d'oxyde natif après une courte étape de décapage sous un plasma hydrogène, cela confirme l'efficacité de cette étape.

Tableau III-3 : correspondance pics/composés aux niveaux de cœur Si 2p du silicium et C 1s du carbone

Si 2p	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
	Si	Si-C	Si-O-C	SiO _x	SiO ₂
C 1s	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
	Si-C	Réarrangement de C sur SiC	C-C	Si-O-C	Carbone de contamination

Cette transformation extrêmement rapide, associée à la formation de SiC s'explique certainement par la présence de carbone et pourrait résulter d'une réaction du type :



comme proposé par Stoner *et al.* ³.

Le carbure ainsi que des traces de liaisons C-C (dont on ne sait si elles sont caractéristiques de liaisons sp² ou sp³ à ce stade) ont été mis en évidence alors que nous n'avons pas introduit volontairement de carbone. La source de C n'est pas déterminée, il pourrait s'agir de contaminants carbonés restés à la surface du substrat malgré un nettoyage *ex situ* avant insertion dans l'enceinte ou de carbone résiduel présent dans l'enceinte ou dans les gaz utilisés. Le tableau II-1 montre en effet qu'il subsiste 0,05 ppm mole de molécules carbonées dans l'hydrogène. Les traces de carbone de contamination sur le substrat ont disparu dès le début du traitement plasma mais ces espèces ont probablement été redistribuées. Plusieurs auteurs ^{1,15} ont montré qu'un simple chauffage sous vide du silicium (à des pressions très basses de l'ordre de 10⁻⁶ à 10⁻⁹ hPa et à des températures de l'ordre de 750-1100°C) engendrait une carburation de la surface du silicium, ce qui signifie qu'aux températures atteintes lors du traitement plasma le silicium est très réactif avec le carbone, même si ce dernier est présent en quantités infimes. La Figure III-3 proposée par Mahalingam *et al.* ¹⁶ montre qu'il suffit effectivement de quelques ppm mole de carbone pour que le silicium se carbure comparé à d'autres éléments.

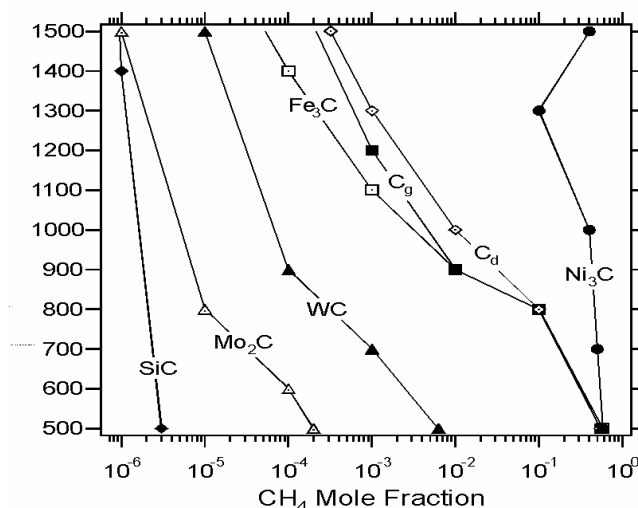


Figure III-3 : domaines de formation de plusieurs carbures en fonction de la température et de la fraction molaire de méthane ¹⁶

L'absence de SiO₂ alors que l'échantillon a été mis à l'air signifie qu'il n'a pas de zones de silicium «nu» après le décapage. Nous ne savons pas si le SiC se présente sous la forme de cristaux isolés ou d'un dépôt couvrant. Mais il est certain qu'un film protecteur a empêché la formation de l'oxyde natif, il peut s'agir de SiC ou d'autres espèces (graphite, carbone amorphe).

Comme nous l'avons déjà évoqué et à notre connaissance, peu d'études ont démontré l'efficacité d'un simple plasma hydrogène sur l'élimination de l'oxyde natif du silicium avant la germination du diamant. Néanmoins des équipes ont vérifié l'effet d'un plasma hydrogène associé à une polarisation de l'échantillon. Pinter *et al.* ¹⁷ ont étudié les modifications de la surface du silicium après un décapage hydrogène sous polarisation de 8 min. Ils ont constaté que le SiO₂ a été partiellement décapé par les ions H⁺. Les auteurs supposent que l'oxyde a cru à nouveau après l'ouverture du réacteur ou bien que la réduction de l'oxyde par H₂ a été contrebalancée par la présence d'oxygène résiduel dans l'enceinte. En revanche 15 min de BEN se sont avérées efficaces pour son élimination.

Stoner *et al.* ³ ont également constaté qu'une polarisation dans un plasma d'hydrogène pur ne permet pas de supprimer l'oxyde, ce n'est qu'une fois le méthane introduit dans l'enceinte qu'il est complètement réduit. Le bombardement ionique n'est donc pas une condition suffisante pour le nettoyage de l'oxyde, le carbone semble jouer un rôle prépondérant. D'autres études ont prouvé qu'un traitement BEN (CH₄+H₂) d'au moins 5 min

permet d'éliminer l'oxyde ^{10,13,18}. Enfin un substrat de silicium exposé 5 min à une simple décharge micro-onde dans un mélange gazeux constitué 3% de méthane dilué dans l'hydrogène a été complètement débarrassé de l'oxyde natif ¹⁹ qui le recouvrait. Dans nos expériences, de façon inattendue, la présence de carbone de contamination s'est révélée utile pour accélérer la réaction de désoxydation du substrat.

Waite *et al.* ⁹ ont fait des analyses XPS sur du silicium dont la surface a été préparée par rayage à la poudre de diamant, après un décapage H₂ de 15 min. Ils ont mis en évidence la présence de SiC résultant de l'interaction entre le diamant résiduel et le substrat. Dans une même logique, nous pouvons considérer que le carbone de contamination détecté à la surface de nos substrats avant le décapage a été redistribué pour réagir ensuite avec le silicium à haute température.

La diversité des méthodes utilisées pour le nettoyage des surfaces et les résultats reportés laissent penser qu'il est difficile de reproduire ces expériences sans prêter une grande attention à toutes les étapes de préparation des échantillons et aux conditions expérimentales associées. Or certaines données manquent souvent dans la littérature parmi lesquelles le vide limite du dispositif qui a un rôle déterminant au cours de cette étape de décapage au vu de la grande réactivité du silicium. Le caractère *ex situ* ou *in situ* des analyses chimiques mises en œuvre pour caractériser ces surfaces (XPS, RBS, ERDA...) est également capital sachant que le silicium peut se réoxyder à l'air ambiant.

Dans notre étude, des oxycarbures ont également été mis en évidence à l'extrême surface. Nous ne pouvons pas affirmer catégoriquement s'ils se sont formés *in situ* (l'oxyde natif décapé ou l'oxygène résiduel dans le réacteur sont des sources possibles d'oxygène) ou après la mise à l'air de l'échantillon.

En ce qui concerne la petite contribution de liaisons C-C constatée après le décapage, on peut penser qu'il s'agit de carbone amorphe formé par condensation d'espèces carbonées après avoir éteint le plasma.

III.2.2 Modifications morphologiques du substrat

III.2.2.1 Préchauffage

La première étape *in situ* consiste à chauffer l'échantillon sous vide pendant 5 min, ainsi des températures de 550°C sont atteintes. Une micrographie de la surface obtenue après cette étape est présentée Figure III-4. Nous observons des zones de forme globulaire dont le contraste est différent. L'analyse XPS montre seulement la présence de carbone de contamination, d'oxyde de silicium, aussi bien après un chauffage sous vide qu'après un chauffage sous hydrogène. À ces températures aucun nouveau composé ne se forme, mais il est possible qu'il y ait une ségrégation de surface des contaminants. Nous pouvons aussi imaginer que l'oxyde a été éliminé partiellement ou qu'il a crû localement.

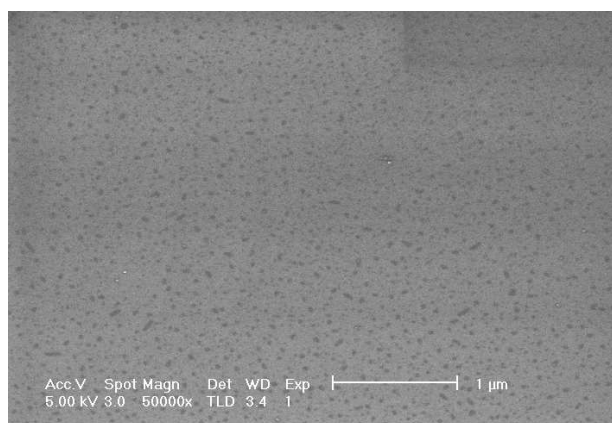


Figure III-4 : micrographies représentant la surface du silicium après chauffage sous vide à 550°C

III.2.2.2 Décapage du silicium sous plasma hydrogène

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'analyse du substrat après l'étape dite de « désoxydation » consistant en un décapage sous plasma H₂ pur. L'évolution de la surface du silicium a été étudiée pour des durées de décapage croissantes comme le montre la Figure III-6. Ces échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions que l'échantillon E4, hormis la durée du décapage, nous les noterons respectivement E4-20, E4-40, E4-60, E4-300, E4-1200, E4-3600. La Figure III-5 montre que la température du substrat met 30 s à se stabiliser autour de 850°C après allumage du plasma.

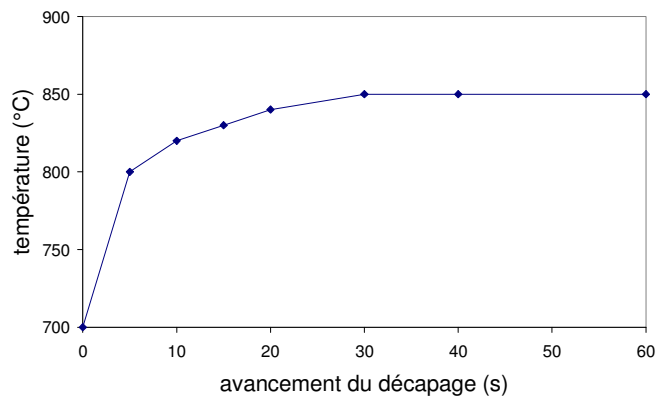
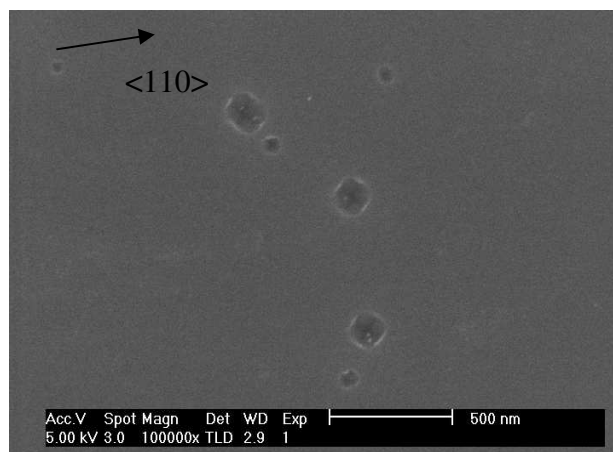


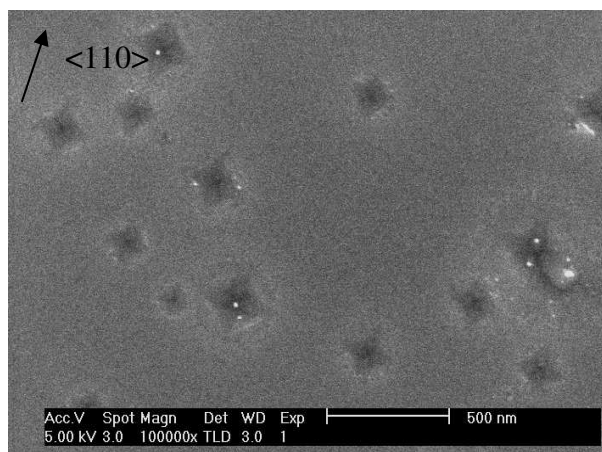
Figure III-5 : évolution de la température du substrat selon l'avancement de l'étape de décapage

Dans ces conditions, des figures d'attaque caractéristiques apparaissent dès 20 s de traitement seulement. L'observation de substrats traités 10 s a révélé une surface lisse et sans défauts. La période d'incubation précédant la formation de ces structures correspond peut être à la montée en température du substrat si la réaction régissant ce phénomène est activée thermiquement à partir d'une température seuil. Il s'agirait dans ce cas d'une température de 840°C. Ces cavités ne sont pas réparties uniformément à la surface des échantillons, certaines zones en sont exemptes (bandes de plusieurs μm). Les tailles de ces figures peuvent varier notablement sur un même échantillon.

a)



b)



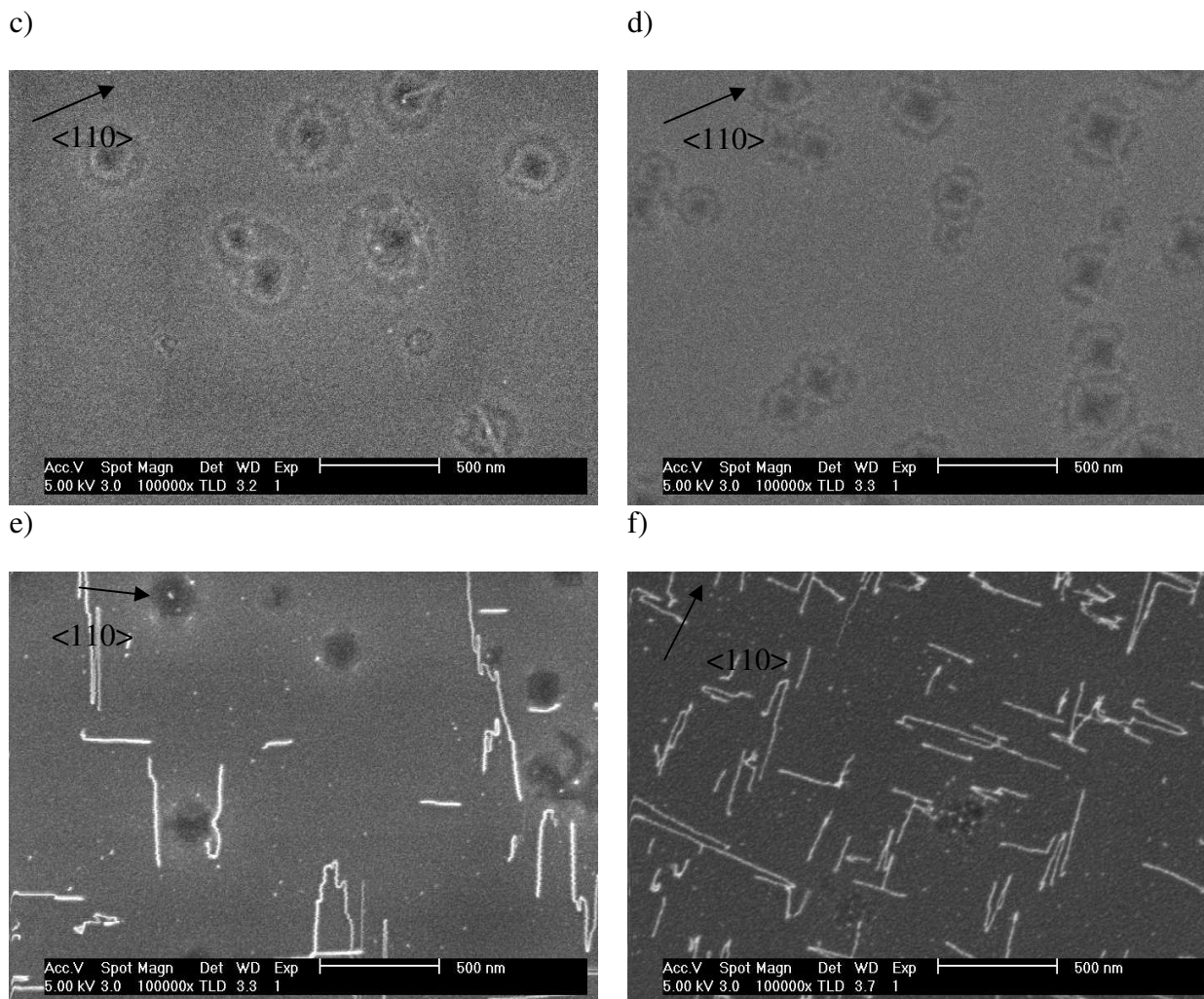


Figure III-6 : micrographie MEB de la surface du silicium traitée par un plasma hydrogène pendant a) 20 s, b) 40 s, c) 60 s, d) 5 min, e) 20 min et f) 60 min

Un autre type de structure linéaire et semblant *proéminent* est observé par MEB au-delà de 20 min.

Nous avons étudié ces objets plus en détail et présentons ces résultats dans les paragraphes suivants.

III.2.2.2.a Cavités à la surface du substrat

S'il s'agit de figures d'attaques issues d'un décapage par l'hydrogène atomique, il convient de se questionner sur la sélectivité du décapage du silicium. La présence de défauts intrinsèques en surface du wafer de silicium pourrait expliquer une plus grande sensibilité au décapage comme c'est le cas lors du décapage chimique du silicium par KOH^{20,21} ou par des

solutions à base de HF utilisées pour mettre en évidence les dislocations ²². Mais cette hypothèse a été écartée car nos wafers ne contiennent pas de dislocations, ils sont « epi-ready ». Néanmoins il n'est pas impossible que des défauts extrinsèques apparaissent dans les premiers instants du traitement.

Du fait de la présence de SiC détecté par XPS en surface du substrat après l'étape de décapage H₂, nous avons associé ces cavités à des « voids », structures souvent reportées dans les travaux relatifs à la carbonisation du Si et que nous avons introduites dans le chapitre I. À notre connaissance une seule étude relative aux premiers stades de germination du diamant sur silicium (111) fait état de ces défauts ²³ mais sans évoquer de lien avec la formation du carbure. Ces figures principalement observées à l'interface Si/SiC ont été aussi dénommées « pyramidal prints » ²⁴. Elles sont associées à une diffusion rapide du Si vers la surface du substrat, nécessaire à la poursuite de la croissance du SiC lors de la carbonisation du silicium. Cette diffusion est activée à haute température, la force motrice qui la commande résulte du fort gradient de concentration en silicium entre les interfaces carbure/substrat et carbure/gaz. L'énergie d'activation pour la diffusion de surface du Si est relativement basse (0,6 eV) comparée à celle du Si dans la masse (5 eV) ²⁵. Mais ce phénomène de diffusion est probablement en compétition avec le décapage chimique du silicium par l'hydrogène comme le proposent Ferro *et al.* ²⁶. Nous avons effectué un décapage d'une heure dans les mêmes conditions que l'échantillon présenté Figure III-6f mais en supprimant le chauffage par induction de l'échantillon pour limiter la température à 500°C. Quelques rares voids sont présents à la surface du silicium et aucune structure linéaire n'est apparue, ces phénomènes sont donc vraisemblablement activés aux plus hautes températures.

L'étude de cette série d'échantillons a été complétée par une analyse RHEED notamment pour les échantillons ayant subi 20 s et 60 s de décapage pour vérifier à partir de quand le SiC s'est formé et comment il est orienté. En ce qui concerne le premier échantillon, aucune trace de SiC n'a été mise en évidence, mais il est possible qu'il soit tout de même présent dès 20 s de décapage sous la forme de très petits objets pas assez représentatifs pour être repérables par diffraction. Après 60 s de décapage nous pouvons distinguer des bâtonnets résultant de la diffraction du Si (Figure III-7). Cette forme est caractéristique d'une diffraction 2D prouvant que la surface du silicium est donc restée relativement lisse après ce traitement. Des taches assez diffuses ont été associées à du SiC préférentiellement orienté. Leur forme s'éloignant du bâtonnet pourrait être le résultat d'une germination par îlots du SiC. Sur le

cliché pris en axe de zone $\langle 100 \rangle$ les 2 demi-cercles correspondent à des anneaux de diffusion du faisceau incident et non pas à de la diffraction.

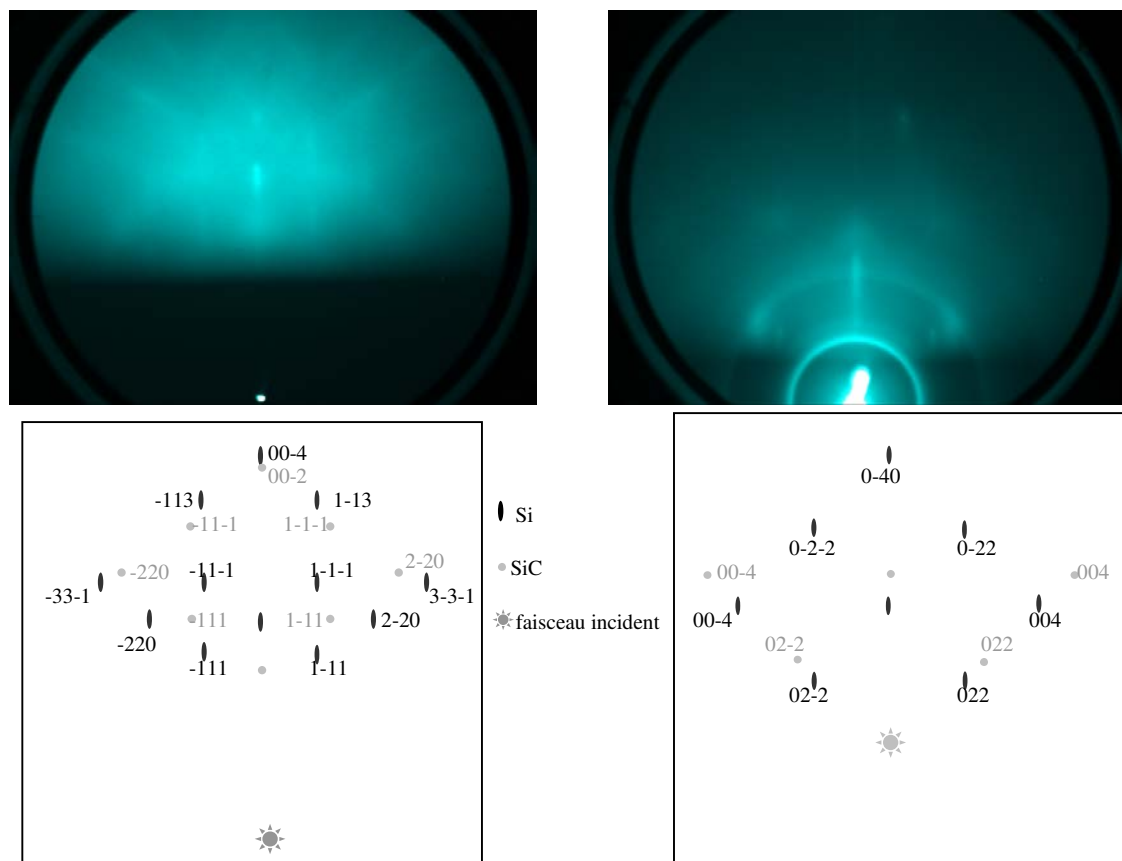


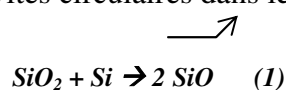
Figure III-7 : clichés RHEED en axe de zone $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et schémas d'indexation associés obtenus sur l'échantillon E4-60

La bibliographie relative à la carbonisation du silicium nous a apporté quelques éléments de réponse quant à l'origine des *voids*.

Sun *et al.*²⁷ suggèrent que le « décapage » du substrat débute en des points bien précis, là où des défauts liés à la présence de carbone se sont formés. L'érosion du Si y serait bien plus rapide que sur le reste du cristal. D'après Wei *et al.*²⁸ bien que le carbone ait une faible solubilité dans le silicium des atomes de C adsorbés sur Si peuvent s'introduire dans la maille de ce dernier et occuper des sites de substitution pour former un alliage $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$. La diffusion du carbone dans Si génère alors des contraintes et conduit à la formation de

dislocations près de la surface du silicium. Cette diffusion intervient à des températures relativement faibles, entre 500 et 600°C par MBE selon Cimalla *et al.* ²⁹, Iyer *et al.* ³⁰ et Scharmann *et al.* ³¹, et à des températures comprises entre 570°-660°C par CVD ³². Au-delà de ces températures, les carbures sont favorisés thermodynamiquement et SiC précipite rapidement. En ce qui concerne nos échantillons, il n'est pas improbable que le carbone de contamination soit à l'origine de la précipitation de SiC une fois le silicium débarrassé de son oxyde natif, et lorsqu'une température suffisante est atteinte en surface du silicium.

D'après Pidduck *et al.* ³³, la présence de ces défauts serait liée à la désoxydation non homogène de l'oxyde natif. La désorption partielle de l'oxyde natif (2 nm) sous UHV ou sous H₂ engendre la formation de cavités circulaires dans le SiO₂. La réaction en jeu est :



Au voisinage de ces cavités la diffusion du silicium est donc activée. Dans ces cavités, du carbone de contamination peut s'accumuler et engendrer la formation d'un îlot de SiC.

Selon Ferro *et al.* ²⁴, les voids se formeraient seulement après l'apparition d'une couche dense de SiC par la coalescence de lacunes dans Si résultant de « l'outdiffusion » de Si à travers SiC. Le film mince de carbure de silicium formé s'effondre alors dans ces voids en les recouvrant. Le film ainsi formé s'épaissit et de nouveaux voids apparaissent sous le film dense. Pour que le silicium diffuse à travers SiC, il faut que ce dernier contienne des défauts tels que des joints de grains ou des dislocations.

Li et Steckl ³⁴ évoquent d'autres raisons pour expliquer l'apparition des voids sur leurs échantillons préparés par CVD thermique. Ils sont localisés aux frontières entre les îlots de SiC. La poursuite de la croissance des îlots nécessite une source de silicium qui est de plus en plus limitée au cours de la carbonisation. Dans les premiers instants, toute la surface du silicium est exempte de dépôt et est donc disponible pour réagir avec le carbone. Des îlots de SiC apparaissent et croissent latéralement en consommant le silicium des surfaces adjacentes n'ayant pas encore réagi. Enfin quand deux îlots voisins arrivent en contact, comme la diffusion de Si à travers SiC est lente, le silicium est puisé essentiellement dans ces zones frontières, qui se creusent et forment des voids.

D'après Kim *et al.* ³⁵, étudiant la croissance du SiC par CVD, la genèse des voids ne serait pas liée directement à la carbonisation mais aurait lieu dans les tous premiers stades de traitement du silicium et serait conditionnée par la présence d'hydrogène. L'existence

d'oxygène dans le wafer (à hauteur d'une vingtaine de ppm) favoriserait la formation de défauts (dislocations) à la surface du substrat. Ces zones seraient plus sensibles au décapage par l'hydrogène, des composés du type Si-OH résulteraient de cette réaction. Les auteurs ont étudié des surfaces de silicium soumises à un flux d'hydrogène pur à 1100° et mis en évidence la ressemblance entre ces structures et les *voids* observées à l'interface Si/SiC. L'absence de carbone pendant leur décapage hydrogène peut néanmoins être remise en cause car le porte échantillon constitué de graphite, a probablement été décapé et a constitué une source de carbone.

Les travaux d'Arnault *et al.* ^{23,36} réalisés cette fois dans le cadre de l'analyse des premiers stades de formations du diamant sur silicium mettent également en avant le rôle de l'hydrogène dans l'apparition de ces défauts. Les auteurs associent ces figures au décapage chimique du silicium par l'hydrogène atomique.

Il faut noter que la plupart des expériences de carbonisation du silicium incluent une première étape de quelques minutes censée désoxyder Si et consistant en un chauffage de l'échantillon vers 1000°C sous un flux d'H₂ pur ^{35,37}. Cet aspect conforte l'idée que la formation des *voids* pourrait être liée à la présence d'hydrogène. Mais il existe tout de même des cas où ces structures apparaissent en l'absence d'hydrogène que ce soit pendant la désoxydation ou le dépôt de SiC. Des *voids* ont été mis en évidence par Zekentes *et al.* sous un film de SiC réalisé dans un système MBE ²⁵, avec du graphite pyrolytique pur évaporé à 2500° comme source de carbone. Le prétraitement du substrat consiste en un dépôt de silicium réalisé par MBE pour assurer une surface initiale parfaitement propre. Une autre étude relative à du SiC déposé par ablation laser de cibles de carbone et de silicium reporte la présence de nombreux *voids* à l'interface Si/SiC ³⁸.

Dans les régions présentées Figure III-6, les densités des *voids* sont comprises entre 7.10^7 cm^{-2} et 2.10^8 cm^{-2} . Ces valeurs sont en accord avec celles reportées dans la littérature associée à la carbonisation du silicium ³⁹ et comprises entre 10^6 and 10^8 cm^{-2} . Dans le cas de la carbonisation il a été montré que la densité de ces figures dépendait de la vitesse de croissance du SiC ⁴⁰. Cette dernière est elle-même associée à la pression partielle du gaz carboné (éthylène dans cet exemple) et conditionne l'épaisseur maximale du film.

Nous avons suivi par AFM l'évolution de la topographie de surface du silicium pour différents temps de décapage plasma sous hydrogène pur. Dans un premier temps, des zones

de $10 \times 10 \mu\text{m}$ ont été analysées pour obtenir une information statistique sur le volume des voids (Figure III-8).

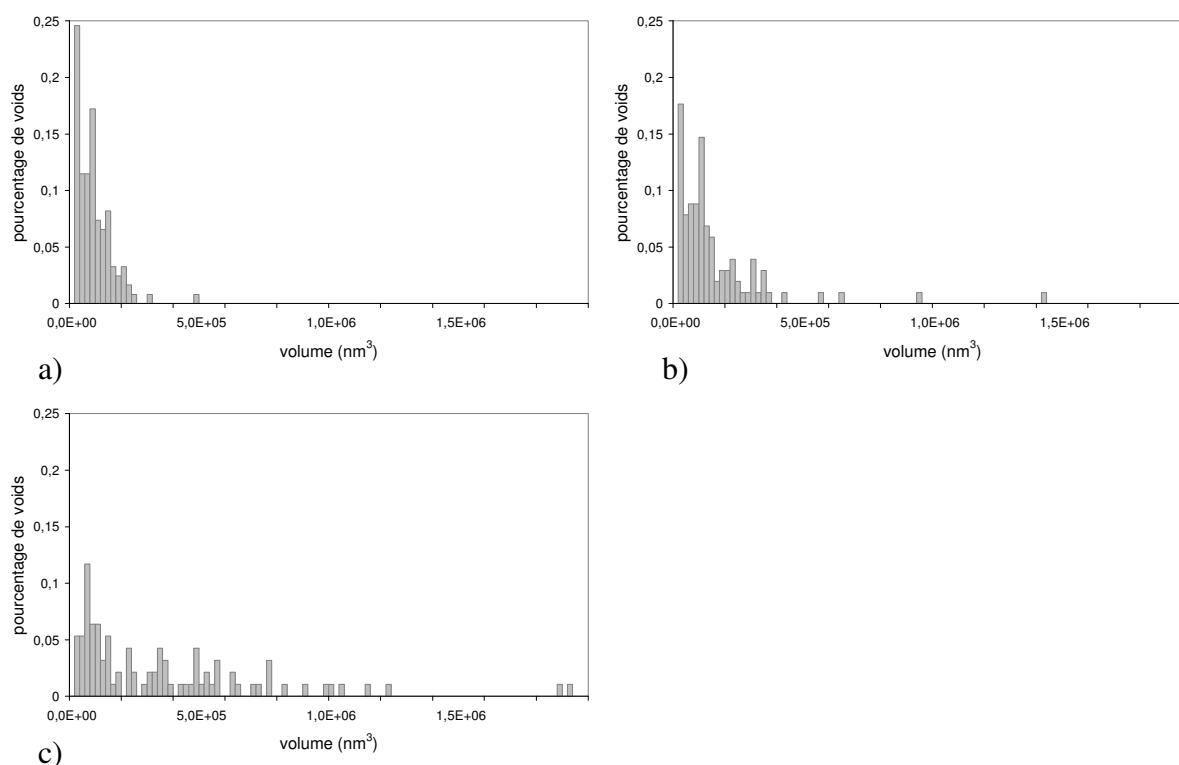


Figure III-8 : distribution en volume des voids observés à la surface du silicium traitée sous plasma hydrogène a) 20 s, b) 5 min, c) 20 min

Dans ces conditions, la limite de résolution de l'AFM correspond à des volumes de 10^4 nm^3 . En ce qui concerne les graphiques a) et b) de la Figure III-8, il semble que deux familles de *voids* soient prédominantes. Cette caractéristique peut être mise en parallèle avec les résultats d'Arnault *et al.*²³ relatifs à l'étude des cavités observées sur du silicium décapé sous un plasma d'hydrogène pur. Ces derniers ont effectivement mis en évidence des distributions en taille latérale bimodales dans ce cas bien précis. Pour des durées de décapage croissantes les courbes se décalent vers les plus hautes valeurs, les volumes maximum augmentent, les distributions en taille des cavités deviennent alors plus larges. Nous avons représenté l'évolution du volume de silicium « érodé » après ces traitements de durée croissante (Figure III-9).

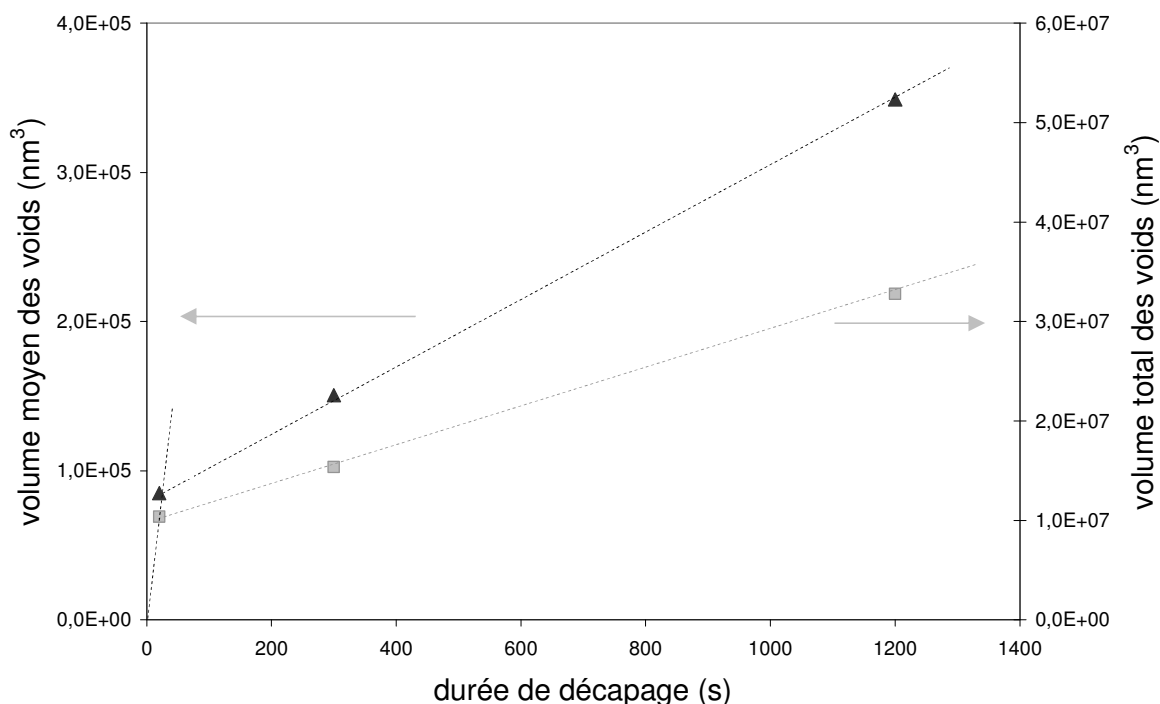


Figure III-9 : volume total et moyen des voids sur une surface équivalente en fonction de la durée de décapage

L'observation des substrats après seulement 20 s a mis en évidence la présence de *voids* déjà relativement gros. La vitesse de croissance de ces figures est maximale dans les 20 premières secondes du décapage, ensuite la croissance est considérablement ralentie et elle semble suivre une loi linéaire. Différentes hypothèses pourraient expliquer ce changement de régime. Nous suggérons que du carbure de silicium formé extrêmement rapidement au voisinage du *void* pourrait être responsable de ce phénomène.

Dans le premier cas de figure, si l'on considère que cette cavité résulte du seul décapage chimique du silicium, ⁴¹ il faut justifier le ralentissement de la croissance des cavités. Or la formation simultanée de carbure, plus stable que le silicium sous un plasma hydrogène, est difficilement envisageable car ce sont deux régimes cinétiques différents.

Si par contre la diffusion du silicium est responsable de la formation de ces défauts, comme il l'est admis dans la communauté du carbure de silicium, elle peut être stoppée ou limitée par la présence de SiC recouvrant le substrat. Dans les conditions de carbonisation, la croissance du SiC suit toujours une même loi : formation d'un film couvrant de SiC suivie de

la saturation de l'épaisseur du film. Selon les conditions le développement de ce film peut être rapide ⁴² (du type Van de Merwe : croissance en 2D) ou plus lent (du type Wolmer-Weber : germination par îlots puis croissance 3D). Après coalescence, la croissance du SiC peut se poursuivre lentement, proportionnellement à la vitesse de diffusion de Si à travers le SiC (*voids*) comme l'ont montré Ferro *et al.* ²⁶. Si du carbone est disponible, la diffusion du silicium est activée dans la zone II pour faire croître SiC. Par contre, l'absence de carbone empêcherait la poursuite de la croissance du carbure et pourrait expliquer l'arrêt de la diffusion du silicium à travers ces *voids*. Dans ce cas, l'augmentation du volume des voids dans la zone II serait liée au passage dans un régime de décapage chimique du silicium en surface.

La forme des cavités évolue au cours du temps comme nous pouvons le constater sur les micrographies de la Figure III-6. Sur l'échantillon E4-3600 particulièrement, ces dernières semblent recouvertes comme dans les travaux de Mogab *et al.* ⁴⁰.

Des petites zones contenant des figures d'attaques ont été balayées par AFM afin de mieux identifier le volume occupé par ces objets (Figure III-10).

Dans les premières secondes du décapage sur Si (100), la forme de ces cavités semble proche de celle d'une pyramide à base carrée et inversée, mais les représentations tridimensionnelles correspondant à des durées de décapage plus élevées laissent entrevoir des géométries plus complexes. Ferro *et al.* ²⁴ ont obtenu des images AFM d'une surface de silicium après carbonisation par RCVD (dilution élevée du précurseur carboné dans H₂) qui présentent des similarités avec la Figure III-10. Dans leur cas, des cavités dont la taille latérale varie de 100 à 400 nm et la profondeur avoisine une vingtaine de nm sont observées entre des îlots de SiC de 100 nm de large et 20 nm de haut.

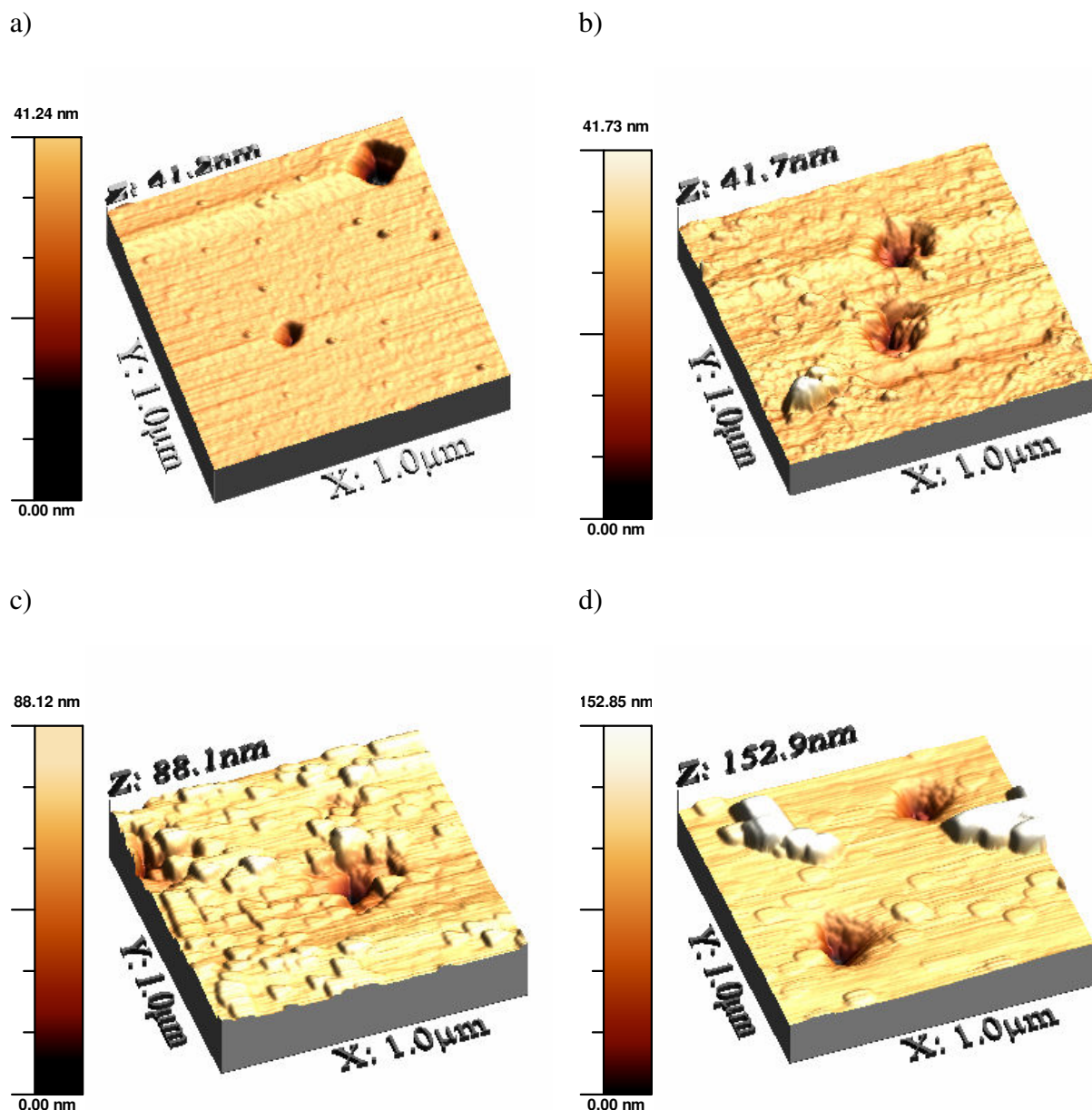


Figure III-10 : topographie AFM de la surface du silicium soumis à un plasma hydrogène pendant a) 20 s, b) 60 s, c) 5 min, d) 20 min

Les données que nous avons obtenues par AFM ont été traitées pour extraire les profils des *voids* (Figure III-11). Selon la durée de traitement, ces figures mesurent de 50 à 500 nm de large et de quelques nm à plus de 100 nm de profondeur. Pour chaque échantillon, compte tenu de la distribution en taille des *voids*, nous avons mesuré les profils de 2 types de *voids* représentatifs morphologiquement.

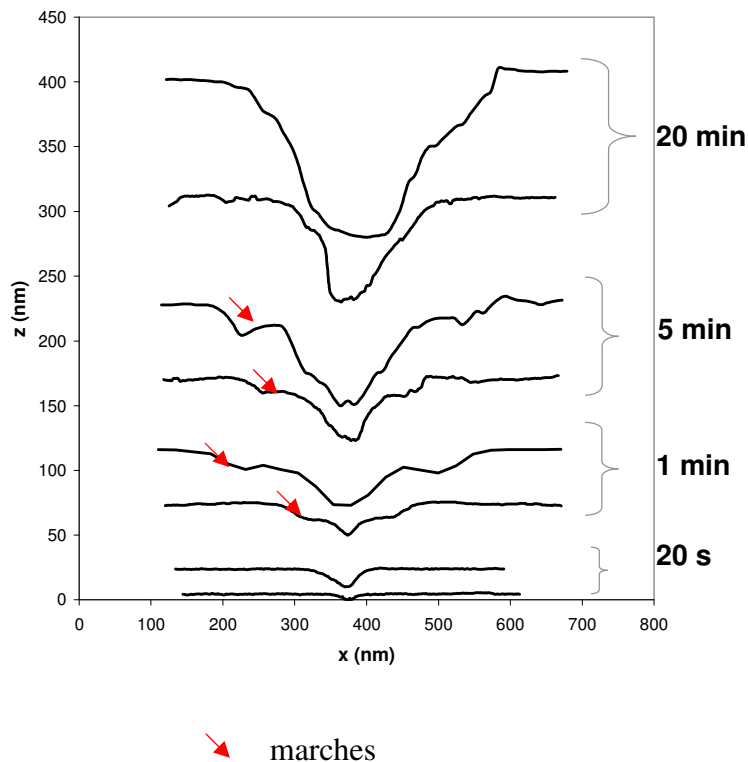


Figure III-11 : profils des voids mesurés selon la direction $\langle 100 \rangle$ après différentes durées de traitement sous plasma H₂

Sur la Figure III-11, notamment pour les courbes correspondant à 1 et 5 min de décapage, il apparaît clairement que les parois des *voids* ne correspondent pas à un plan simple mais sont multifacettées. Une sorte de marche s'est formée dans la partie supérieure du *void*. On retrouve cette information sur les micrographies MEB de la Figure III-6, qui donnent l'impression que des tranchées se creusent sur les bords du *void*. On ne distingue pas encore cette marche après 20 s de traitement. Pour cet échantillon les parois constituent un plan simple qui forme un angle proche de 20° par rapport à la surface (100) du substrat. L'observation de ces profils nous renseigne sur le caractère anisotrope de la croissance des *voids* dans nos conditions expérimentales. En effet il semble que la largeur maximale de ces derniers soit atteinte rapidement (dès 1 min) et que l'augmentation de volume de ces défauts soit plutôt liée à l'augmentation de leur profondeur.

Nous avons schématisé l'évolution de la morphologie des *voids* en projection (Figure III-12) d'après les micrographies MEB. Leur forme change de manière remarquable pendant les 60 premières secondes du traitement.

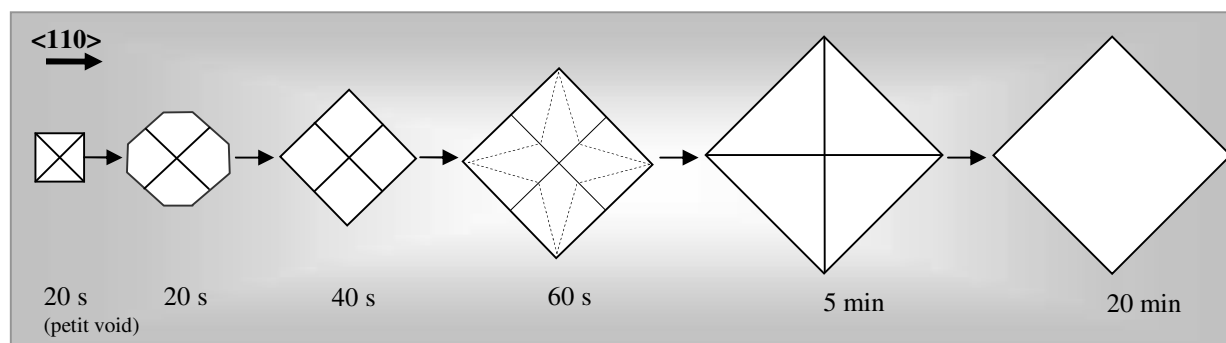


Figure III-12 : représentation schématique (en axe de zone $\langle 100 \rangle$) de l'évolution de la forme des voids suivant une durée de décapage croissante

Sur Si (100), on prête souvent aux *voids* une forme de pyramide tronquée, retournée dont les parois sont des plans (111)²⁴ et dont l'intersection avec la surface forme un carré de côtés parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$. En ce qui concerne nos expériences, la forme des *voids* pourrait correspondre à cette description, mais seulement aux très courtes durées de décapage, notamment à 20 s. Gupta *et al.*⁴³ ont montré que la géométrie de ces figures pouvait évoluer selon la durée de croissance : sur Si (100) leur forme projetée en 2D passe du carrée à l'octogone puis au dodécagone pour devenir presque circulaire. Les parois quant à elles sont d'abord triangulaires puis deviennent hexagonales. J. Jinshek⁴⁴ a montré qu'en augmentant la température lors de la croissance du SiC, des plans avec des énergies de surfaces plus élevées peuvent être formés. À 60 s, les contours et diagonales des *voids* observés dans le cadre de ces travaux sont mal définis, les plans correspondant aux parois de la pyramide changent.

Dans le cadre de notre étude, une morphologie de surface différente de celle de l'échantillon présenté Figure III-6f a été obtenue pour un échantillon préparé toutefois dans les mêmes conditions que E4-3600 (décapage d'1h sous un plasma d'hydrogène pur). Nous le noterons E4-3600'. La micrographie correspondante est présentée Figure III-13. Tout d'abord nous remarquons que la densité des îlots allongés est plus faible et que ces derniers sont plus courts. La particularité de la forme des *voids* comparée aux autres échantillons est plus frappante sur l'image AFM (Figure III-14).

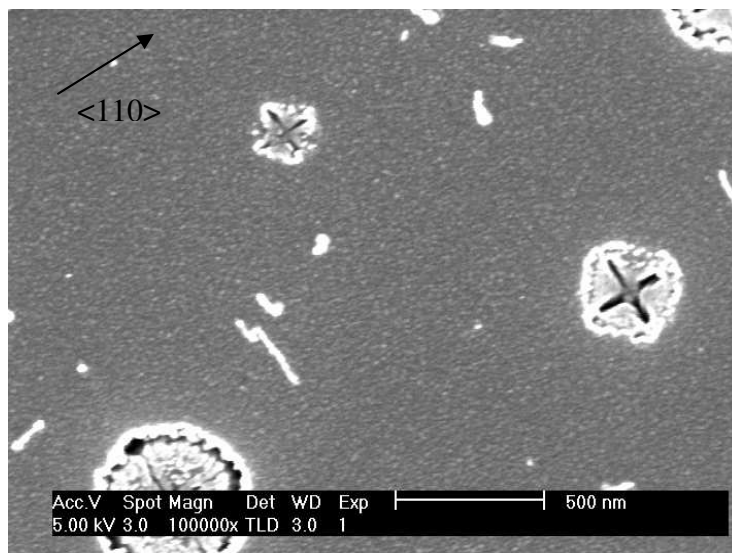


Figure III-13 : micrographie MEB de la surface d'un échantillon de Si traité sous plasma hydrogène pendant 60 min

En effet, ils sont situés au dessus de la surface moyenne du substrat, semblables à des cratères. Le fond de ces cratères peut être situé soit au-dessus soit en dessous de la surface moyenne du substrat.

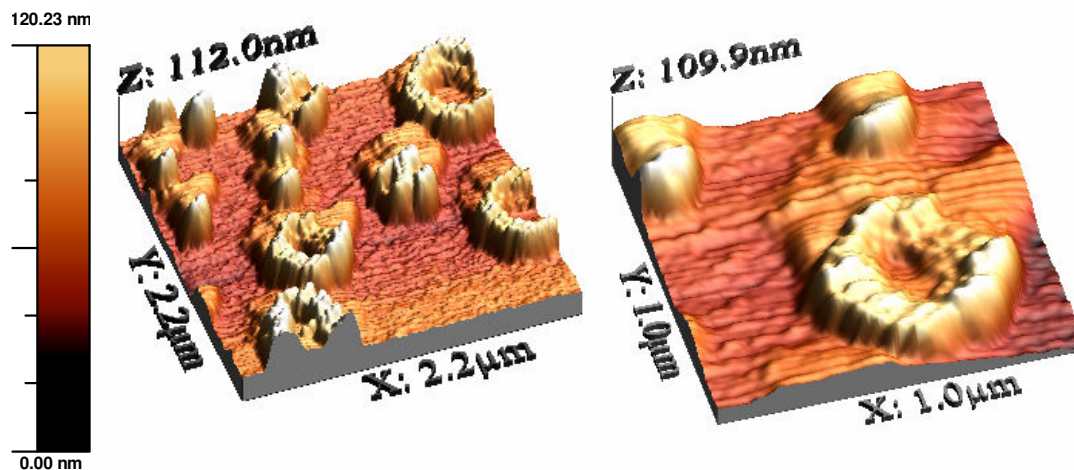


Figure III-14 : topographie AFM de la surface du silicium soumis à un plasma hydrogène pendant 60 min

Le profil AFM présenté Figure III-15 montre que ces volcans peuvent atteindre 80 nm d'altitude. Une autre étude fait état d'îlots de SiC présents sous la forme de petits volcans,

mais à bien plus petite échelle ⁴⁵. Les auteurs ne proposent pas de mécanismes pouvant expliquer cette forme particulière d'îlots.

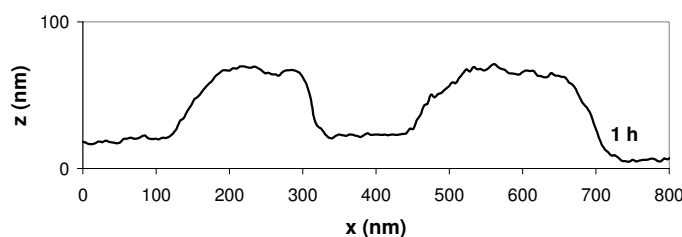


Figure III-15 : profil des voids mesurés selon la direction $\langle 100 \rangle$ après 60 min de traitement sous plasma H_2

Une première hypothèse pouvant expliquer cette morphologie est que SiC apparaisse sous forme d'îlots isolés, puis qu'il cesse de croître faute d'une source suffisante de carbone. Le caractère aléatoire de la contamination en carbone pourrait donc être à l'origine de ce résultat, différent de l'échantillon E4-3600. Sous chaque îlot, au centre, des lacunes coalescent et forment un *void* dans le silicium comme dans le mécanisme proposé par Ferro *et al.* ²⁴. Le film de SiC très mince s'affaisserait sur le *void* et le carbure de silicium présent à la périphérie des *voids* protégerait le silicium. Ailleurs, le silicium nu serait décappé car il est plus sensible vis-à-vis du plasma d'hydrogène. En effet contrairement au silicium, SiC est relativement inerte sous un plasma d'hydrogène comme l'ont montré Portail *et al.* ⁴¹. La gravure du silicium autour des îlots SiC conduirait donc à une diminution du niveau moyen du substrat laissant les îlots proéminents.

Une autre hypothèse plausible est que toute la surface du silicium soit recouverte de SiC mais que ce dernier, moins dense ou fauté à la périphérie ou au centre des *voids*, permette une diffusion plus importante dans ces zones. Ainsi la croissance du SiC serait favorisée localement et engendrerait la formation de boursouflures. Des auteurs ont déjà évoqué des couches de SiC localement plus épaisses autour des *voids* ou des sortes de buttes de SiC au voisinage de ces derniers ⁴⁶.

Une analyse RHEED sur l'échantillon E4-3600' a confirmé la présence de SiC cubique préférentiellement orienté par rapport au silicium (Figure III-16). Les taches de diffraction correspondant au silicium se présentent sous la forme de points, ce qui signifie que ce dernier diffracte en 3D. Ce phénomène est lié à la rugosité importante associée à la

présence de gros îlots de près de 60 nm de haut. SiC diffracte sous forme de portions d'anneaux avec renforcement d'intensité, indiquant que les cristaux sont majoritairement en épitaxie, mais qu'ils présentent une certaine mosaïcité. Les tâches de diffraction sont moins diffuses que sur les clichés obtenus sur d'autres échantillons décapés moins longtemps. Trois points non indexés représentés par des croix apparaissent également sur le cliché.

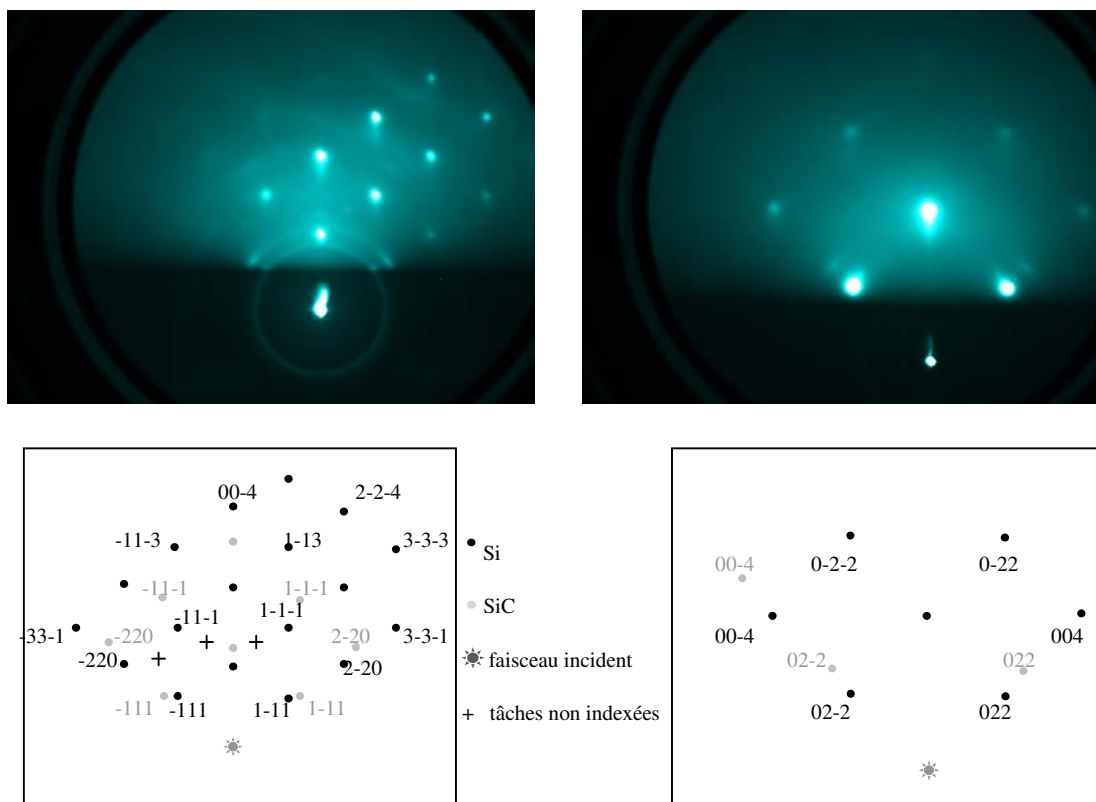


Figure III-16 : clichés RHEED en axe de zone $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et schémas d'indexation associés

III.2.2.2.b Îlots allongés selon $[110]$

Un second type de structures appelé « strip » est mis en évidence sur les micrographies MEB à partir de 20 min de décapage et apparaît sous la forme d'îlots allongés perpendiculaires entre eux, alignés selon les directions $[110]$ et $[1-10]$. Leur hauteur augmente si le décapage est maintenu plus longtemps (cf Figure III-17). Ils sont détectables à l'AFM à partir de 5 min, leur hauteur est alors trop faible pour générer un contraste au MEB.

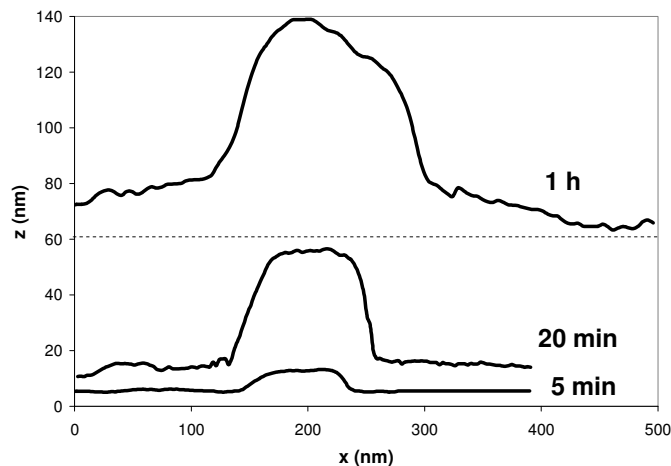


Figure III-17 : profils des « strips » selon la direction $\langle 110 \rangle$

Il est possible que ces structures soient du carbure de silicium. Pendant l'étape de plasma H_2 , les zones exemptes de carbure sur le substrat de silicium soumises au décapage peuvent engendrer un enrichissement de la phase gazeuse en atomes de silicium. La réaction chimique entre ces atomes et le carbone de contamination présent sur la surface ou dans la phase gazeuse pourrait induire la formation de ces strips. Takami *et al.*⁴⁷ ont réalisé une carbonisation du silicium par MBE qui a engendré la formation d'îlots de SiC rectangulaires organisés de la même manière que les strips observés dans notre étude. La Figure III-18 montre qu'ils sont parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$.

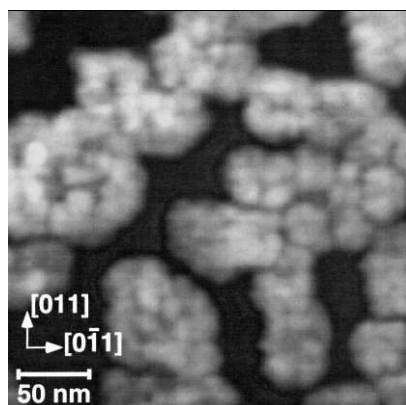


Figure III-18 : image AFM d'îlots de 3C-SiC hétéroépitaxiés sur Si (1 0 0) obtenus par MBE⁴⁷.

Dans un autre exemple de croissance de SiC sur silicium, les auteurs ont associé l'anisotropie des îlots aux domaines d'antiphase. Aux frontières de ces domaines, on trouve des APB (AntiPhase Boundaries : parois antiphases), ces défauts touchent les matériaux ayant une structure de type blende. Ils apparaissent au moment de la coalescence de 2 cristaux

voisins qui ont germé sur des zones d'altitude différente, séparées par un nombre impair de marches ²⁵. La formation de marche est liée aux phénomènes de diffusion ou de décapage du silicium.

Mais il est tout aussi probable que ces strips soient constitués de silicium qui a diffusé en surface ou s'est redéposé après pulvérisation. En effet, plusieurs études ont reporté la formation d'îlots anisotropes dans le cas de l'homoépitaxie du silicium (îlots 1D ou 2D) ⁴⁸ ou de la croissance du silicium sur SiC ⁴⁹. Encore une fois l'existence de deux types d'orientations est liée aux structures du silicium ou du carbure qui présentent sur leurs surfaces (100) des rangées de dimères perpendiculaires d'une terrasse à une autre qui lui est adjacente.

III.2.2.2.c Analyse globale de la topographie du silicium

La rugosité des substrats préparés selon notre protocole a été mesurée par AFM (Figure III-19).

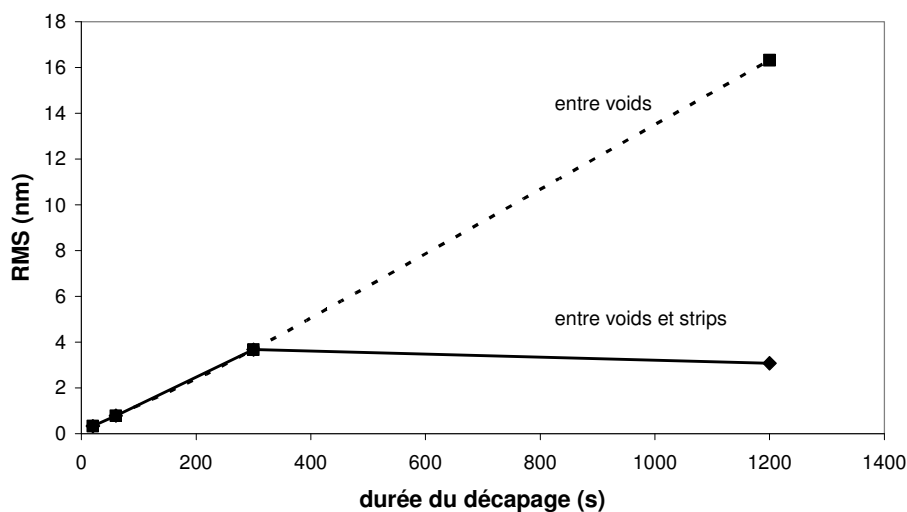


Figure III-19 : rugosité du substrat de silicium en fonction de la durée de décapage

Dans un premier temps, nous avons mesuré non pas la rugosité moyenne mais celle qui existe entre les cavités pour pouvoir établir une comparaison avec les valeurs données dans la littérature, sachant que les zones analysées par les auteurs ne contiennent pas de tels

défauts (Figure III-19). La rugosité du Si poli miroir est proche de 0,1 nm. Cette rugosité augmente linéairement avec le temps par contre si l'on sélectionne les zones exemptes d'îlots allongés elle augmente dans les 5 premières minutes puis stagne autour de 3 à 4 nm (RMS). L'augmentation de la rugosité peut être expliquée par plusieurs phénomènes qu'ils soient physiques (nettoyage non homogène de l'oxyde, décapage du silicium) ou chimique (formation de carbure). N'ayant pas trouvé de traces d'oxyde après l'étape de décapage par XPS, cette augmentation de la rugosité est liée soit à la formation de SiC dont la croissance cesse après 5 min, soit au décapage chimique ou à la diffusion du Si.

Ces zones entre voids et strips seraient donc plutôt inertes vis-à-vis de l'hydrogène atomique à partir d'une certaine durée de traitement, ce qui peut laisser penser que du SiC les recouvre. En effet, nous avons mis en évidence la formation de ce carbure dans la première partie de ce chapitre malgré le fait qu'aucune source de carbone n'ait été ajoutée volontairement dans le mélange gazeux. En ce qui concerne les 5 premières minutes du plasma H₂, l'augmentation de la rugosité pourrait être liée à la croissance de SiC ou à la présence de cristaux de SiC isolés associée au décapage du silicium sur le reste de la surface. Cependant le Si décapé, nu après le traitement est sensible à l'oxydation, or nous n'avons pas détecté d'oxyde natif par XPS alors que l'échantillon a été mis à l'air 48 h avant l'analyse chimique, ce qui nous laisse penser que la première hypothèse est la plus plausible.

Nous avons souhaité comparer ces valeurs de rugosités avec celles répertoriées dans la littérature suite à des prétraitements du silicium proches des nôtres. Ces dernières montrent l'influence d'une étape de décapage en présence d'hydrogène atomique (avec ou sans plasma, avec ou sans bias) sur la rugosité de surface du silicium et la structure granulaire homogène qui en résulte^{50,51,52,53}. Dans les travaux de S. Saada⁵⁴, on retrouve la même morphologie accidentée après le décapage du silicium comme nous pouvons le constater sur la Figure III-20.

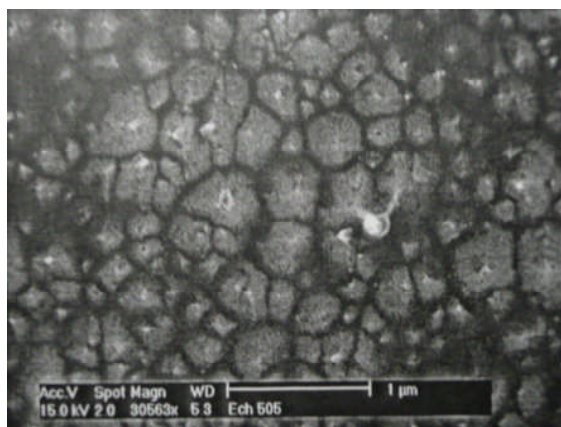


Figure III-20 : micrographie MEB représentant la morphologie de surface du silicium après un décapage plasma sous hydrogène ⁵⁴

Le décapage est homogène sur toute la surface du substrat contrairement à notre étude où le développement de cavités et d'îlots isolés est favorisé.

Les données regroupées dans le Tableau III-4 mettent en exergue la sensibilité de la rugosité du substrat vis-à-vis des premiers traitements *in situ*. Dans ces exemples, l'étape de désoxydation/chauffage est réalisée dans des conditions variables: présence ou non de précurseurs carbonés dilués dans l'hydrogène, initiation ou non d'une décharge plasma ainsi qu'une double décharge DC.

Les valeurs de RMS sont donc assez dispersées et difficiles à comparer d'une étude à l'autre sachant que tous les paramètres ne sont pas connus. Dans la majorité des travaux ayant trait à l'épitaxie du diamant sur silicium, la première étape de traitement *in situ* est réalisée sous un plasma d'hydrogène pur. Les paramètres tels que la température, pression, puissance micro-onde jouent un rôle important sur la topographie de surface du silicium.

Tableau III-4 : RMS (nm) mesurées à la surface du silicium par plusieurs auteurs après différents type de prétraitements

Étapes- références	Silicium non traité	Chauffage sous flux d'H ₂	traitement sous plasma H ₂ (avec ou sans polarisation)			carburation (plasma CH ₄ +H ₂)
			3 min	15 min	20 min	
Sanchez <i>et al.</i> ⁵²	0,25 <i>Si (111)</i>	2 (20 min, 900°C)	-	-	-	-
Maillard- Schaller <i>et al.</i> ⁵⁵	0,3 <i>Si (100)</i>	-	1,2 (780°C)	10 (780°C)	-	-
Morell <i>et al.</i> ⁵³	Poli miroir <i>Si (100)</i>	RMS nc (10 min, 700°C)	-	-	30	-
Jiang <i>et al.</i> ⁵⁶	Poli miroir <i>Si (100)</i>	-	-	-	Poli miroir	-
Friedbacher <i>et al.</i> ⁵¹	0,1 <i>Si (100)</i>	RMS nc (Durée nc)	-	-	5,7 (700°C, 200 V)	-
Hayashi <i>et al.</i> ⁵⁷	Poli miroir <i>Si (100)</i>	-	-	-	RMS nc (900°C)	1 à 3 (1h, 800°C, 1-3% CH ₄)
Wei <i>et al.</i> ⁵⁸	Poli miroir <i>Si (100)</i>	-	-	-	-	0,25 (10 min, 800°C, 2% CH ₄)
Friedbacher <i>et al.</i> ⁵¹	0,1 <i>Si (100)</i>	RMS nc (Durée nc)	-	-	-	2,3 (2,5% CH ₄ , 20 min, 700°C, 200 V)

Un simple chauffage sous H₂ à haute température engendre une augmentation de la rugosité ⁵². La rugosité du silicium est amplifiée si la durée de décapage sous plasma hydrogène croît ⁵⁵. Les auteurs de ces travaux associent l'augmentation de la rugosité observée lors de traitements sous hydrogène pur au seul décapage chimique du silicium via la formation d'hydrures SiH₄. Sanchez *et al.* ont validé cette hypothèse après avoir vérifié l'absence de dépôt de contaminants (de type carbonés) grâce à des mesures XPS ⁵². Au contraire, selon Jiang *et al.* ⁵⁶, 20 min sous plasma hydrogène laisserait une surface de Si lisse à un niveau atomique, comme elle l'était avant le traitement. Cette réaction dépendrait fortement de la température, ce qui pourrait expliquer cette divergence. Wei *et al.* ⁵⁸ ont montré que du silicium soumis à de faibles pressions d' H₂ atomique (1,3.10⁻⁶ hPa) à la température ambiante présentait 25% de surface décapée alors qu'à 400°C aucune trace de décapage n'avait été mise en évidence. D'après ces auteurs, le décapage diminue lorsque l'on augmente la température car les hydrides de silicium ne sont plus stables. Dans leurs expériences, aucune contamination carbonée n'intervient. Dans une toute autre échelle de

température, Gallois *et al.* ⁵⁹ ont constaté une vitesse de décapage du silicium croissante entre 1325 jusqu'à 1550K puis décroissante au-delà. Du carbone résultant de la pulvérisation des parois du réacteur recouvertes de SiC s'incorporerait dans le mélange gazeux et aboutirait à la formation de SiC en surface du substrat. Cela montre que le décapage du silicium dépend aussi fortement de la contamination présente dans l'enceinte.

Les valeurs de rugosité des substrats de silicium ayant été traités dans un mélange hydrogène/gaz carboné semblent être moindres que s'ils sont traités dans l'hydrogène pur ^{51,57,58}, même si la durée de traitement est élevée. La formation de carbure est supposée mais pas vérifiée dans ces études. Pour connaître l'effet de ce type de traitement sur nos substrats, un échantillon a été élaboré dans les mêmes conditions que l'échantillon E4 à la seule différence que du méthane a été ajouté pendant l'étape de plasma H₂ à hauteur de 1% (E4-CH₄). Ce traitement permet effectivement d'obtenir une surface plus lisse, et nous avons mesuré une RMS de 0,3 nm seulement en surface du silicium. Il a de plus la particularité d'inhiber la formation des voids (cf Figure III-21), l'objet au centre de l'image n'est qu'un débris utilisé pour faire la mise au point. Ces résultats vont dans le sens des observations d'Arnault *et al.* ²³ qui ont montré que la densité des cavités diminuait au-delà de 0,3 % de méthane dilué dans l'hydrogène. D'après eux, la surface du Si, saturée en carbone inhiberait la diffusion de l'hydrogène dans la masse et engendrerait une baisse de concentration de l'hydrogène atomique en phase gazeuse. Nous associons ces résultats à la formation d'une couche dense de SiC, protégeant le silicium de tout décapage et/ou freinant la diffusion de ce dernier.

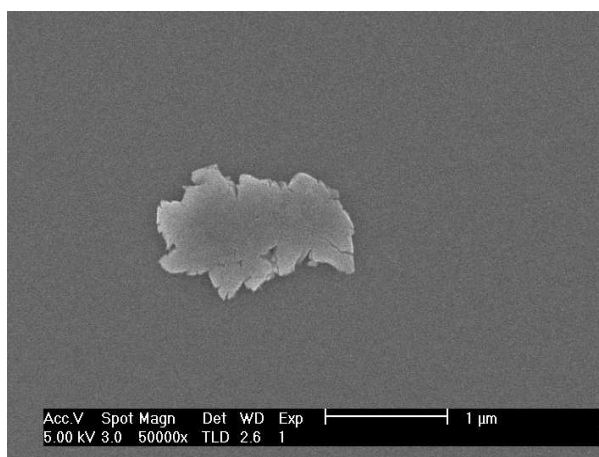


Figure III-21 : micrographie d'une surface de silicium exposé à un plasma d'hydrogène et méthane

L'analyse RHEED de cet échantillon a permis de mettre en évidence la présence de carbure de silicium cubique. Contrairement aux autres clichés de diffraction, nous n'avons pas distingué de taches liées au silicium (Figure III-22) mais nous avons observé des taches diffuses correspondant à du SiC cubique. Cela signifie que le film est couvrant et confirme ce que nous avons suggéré plus haut. Sa rugosité suffit à engendrer une diffraction 3D, par contre la surface du Si doit être lisse car le dépôt de SiC rapidement formé l'a protégé contre le décapage. Les taches semblent plus diffuses que celles observées sur les autres clichés ce qui pourrait résulter de la présence d'une phase amorphe, mais nous pouvons deviner des portions d'anneaux notamment sur le cliché en axe de zone $\langle 110 \rangle$, caractéristiques de légères désorientations azimutales. En azimut $\langle 100 \rangle$, on peut apercevoir deux autres taches lumineuses qui correspondent aux points d'intersection des lignes de Kikuchi.

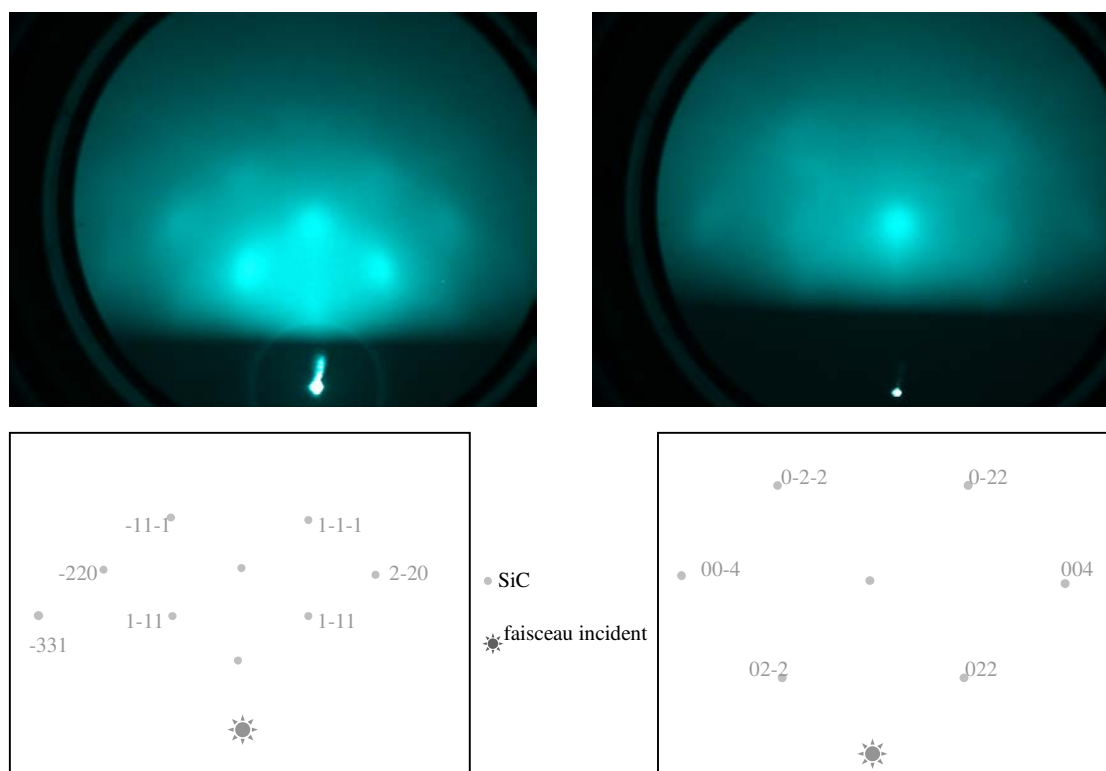


Figure III-22 : clichés RHEED en axe de zone $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et schémas d'indexation associés (échantillon E4-CH₄)

III.2.2.2.d Mécanismes de formation et développement du SiC lors du plasma H_2

À partir des informations réunies sur la carburation du Silicium, et au vu des données recueillies sur nos échantillons (formation de carbure, aspects morphologiques de la surface du silicium), nous proposons différents mécanismes de formation du carbure de silicium tenant compte des structures identifiées comme des *voids* ou des *strips* (Figure III-23). Ces schémas s'inspirent de plusieurs sources bibliographiques^{24,42} et ont été complétés pour illustrer ce que nous avons observé spécifiquement dans nos conditions expérimentales. Un paramètre capital qui va gouverner la morphologie de surface du silicium est la quantité de carbone disponible au moment où débute la carburation (volontaire ou non). Nous avons vu que sur les échantillons préparés sous plasma d'hydrogène pur, la présence de traces de carbone de contamination suffisait à engendrer l'apparition de carbure, et de voids. Lorsque du méthane est ajouté intentionnellement, aucun void n'apparaît et du carbure probablement sous forme de film dense se forme en surface du substrat.

Dans le premier cas présenté Figure III-23a, la condensation du carbone est complète, un film très mince de carbure se forme quasi instantanément et va freiner la diffusion du silicium. Le développement des voids est ainsi limité (échantillon E4-CH₄). Dans ce cas le film va cesser de croître, son épaisseur n'évolue plus. Un dépôt de carbone amorphe est susceptible de se former en surface de ce type de film.

Si très peu de carbone est présent, la germination se fait par îlots et la croissance du SiC est de type tridimensionnelle (Figure III-23c). Le film va donc être plus épais que dans le cas explicité précédemment, car la croissance peut se poursuivre jusqu'à ce que les cristaux coalescent. Le silicium quant à lui diffuse par l'intermédiaire des puits que sont les « voids » mais il peut aussi être décapé par l'hydrogène atomique dans les zones où il est nu. Dans notre exemple (échantillon E4-3600'), il n'y pas de source de carbone continue, ainsi SiC ne peut se développer et le décapage du substrat prend le dessus.

Enfin un cas intermédiaire (Figure III-23b) correspond à une surface lisse présentant cependant des voids comme celle de l'échantillon E4-1200. La quantité de carbone initiale n'est pas suffisante pour qu'un film dense se forme instantanément. Des voids vont donc apparaître, mais la densité importante de germes de SiC va permettre à ce dernier de former un film couvrant relativement vite empêchant le substrat d'être décapé.

En ce qui concerne la formation des strips, le silicium peut provenir du décapage de l'intérieur des voids ou des zones nues du substrat, mais il peut aussi résulter de la diffusion de surface. Une interaction avec du carbone, au cas où ce dernier serait disponible, peut entraîner la formation de carbure.

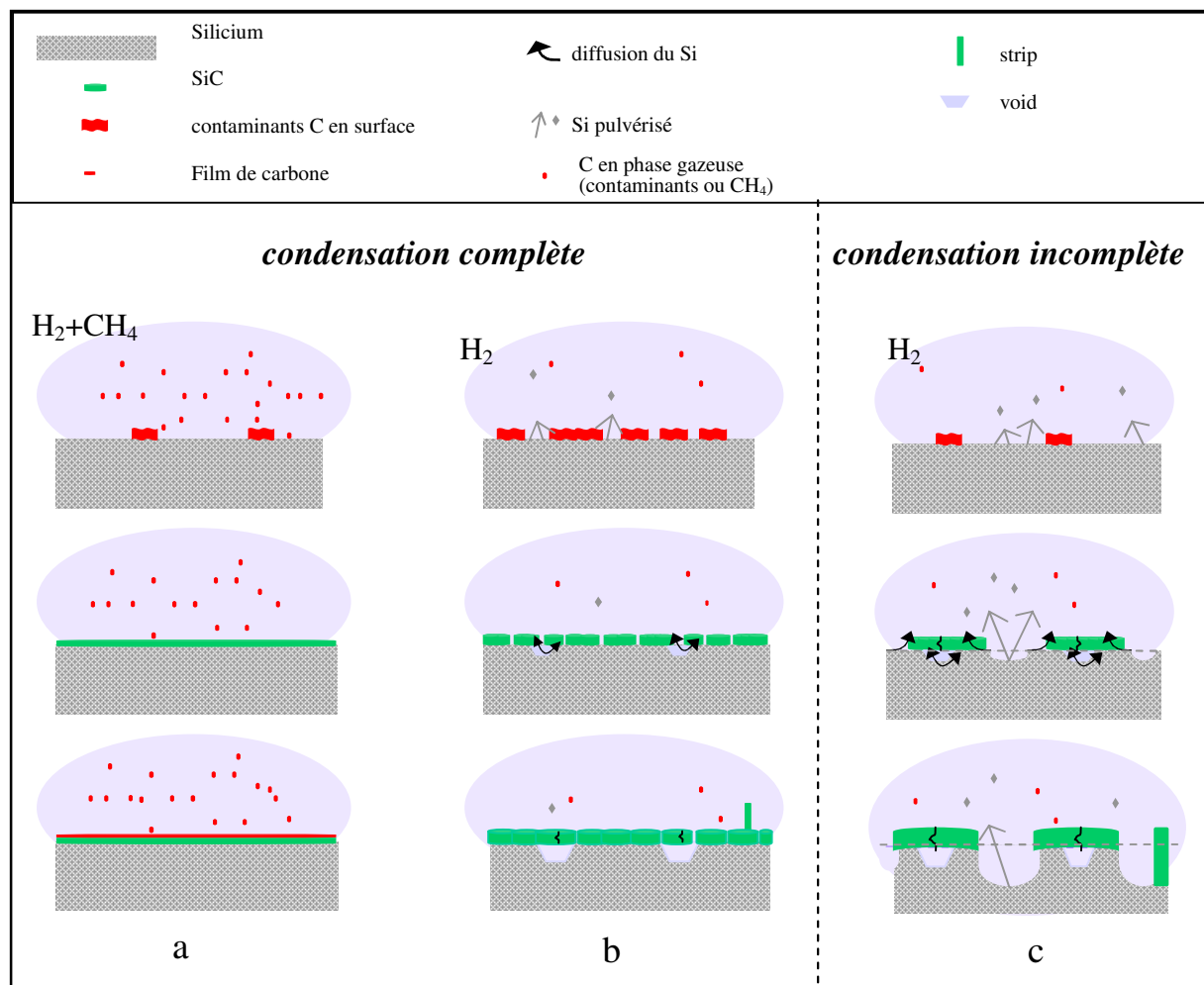


Figure III-23 : mécanismes possibles de germination /croissance du SiC lors du prétraitement du silicium précédant la germination de diamant sur silicium, selon la quantité de carbone disponible

III.3 Effet d'une étape de carburation supplémentaire du substrat

La carburation est réalisée juste avant l'étape de polarisation (germination) dans l'optique de former une couche de conversion SiC. Cette couche intermédiaire permet de réduire l'important écart des paramètres de maille entre le silicium et le diamant. Elle a un intérêt pour l'épitaxie seulement si elle a une bonne qualité structurale mais doit également être couvrante. Nous avons choisi d'étudier sa croissance en faisant varier la durée de l'étape de carburation. Dans cette optique, deux échantillons ont été préparés selon un protocole intégrant une étape de décapage puis une étape de carburation de durée variable (cf Tableau III-5). Le traitement a été stoppé après cette étape, les échantillons n'ont donc pas subi d'étape BEN.

Tableau III-5 : description des traitements qu'ont subis les échantillons E5 et E6

échantillon	E5	E6
étapes	A+B+C (60 s)+D (10 min)	A+B+C (60s)+D (60 min)

L'échantillon E4 a été pris comme référence (A+B+C (60s)). Les 3 spectres XPS de cette série ont été acquis en tiltant les échantillons de 15° pour que le détecteur puisse collecter les électrons venant de l'extrême surface. Un décalage de +0,1 eV de tous les pics est constaté dans cette géométrie. Les spectres résolus correspondant aux niveaux de cœur Si 2p et C 1s des échantillons carburés 0, 10 et 60 min sont présentés Figure III-24a et b respectivement.

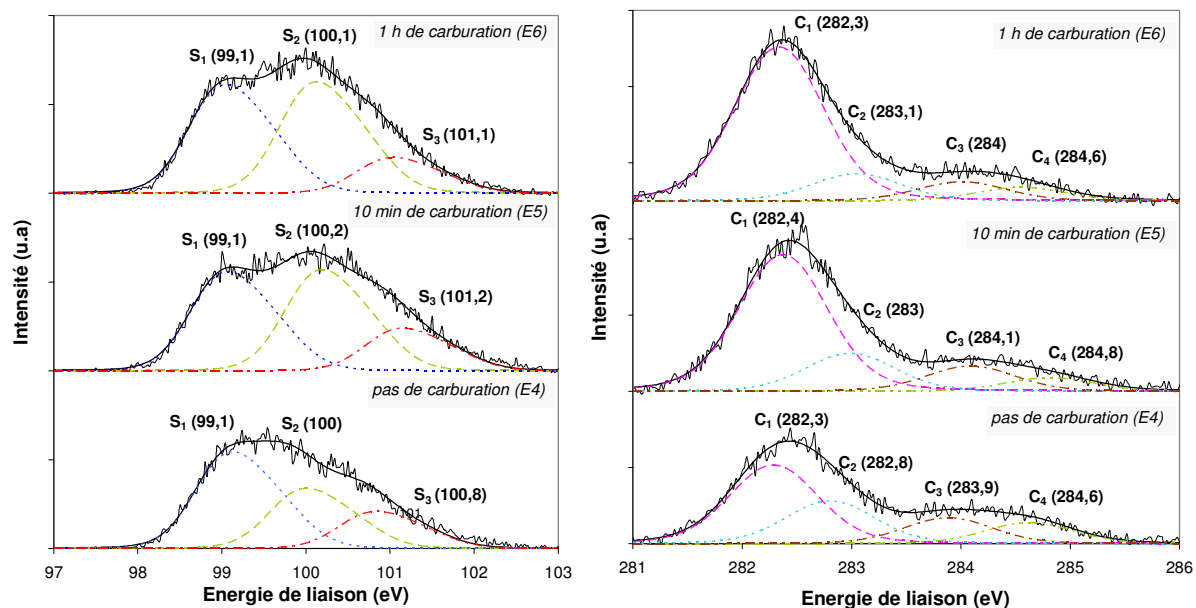


Figure III-24 : Spectres XPS décomposés aux niveaux de cœur a) Si 2p et b) C 1s correspondant à des échantillons carburés ou non

Comme après l'étape de décapage, des contributions relatives à des liaisons Si-C (S_2 et C_1), C-C (C_3), Si-O-C (S_3 et C_4) et à un réarrangement de C sur SiC (C_2) ont été mises en évidence aux niveaux de cœur C 1s du carbone et Si 2p du silicium. La présence d'un pic de C-C après une carburation a déjà été reportée par Hayashi *et al.* et associée à du carbone amorphe⁶⁰.

Les pics des niveaux de cœur C 1s et Si 2p (sauf celui correspondant à Si-Si) se déplacent légèrement vers les plus hautes énergies (de +0,1 à 0,4 eV) dès lors que les échantillons sont soumis à la carburation.

Nous avons représenté l'évolution des intensités relatives r_{Sx} et r_{Cx} de chaque pic pour un niveau de cœur donné. La Figure III-25b relative à l'environnement du carbone montre que la carburation est associée à une augmentation de la part des liaisons Si-C surtout dans les 10 premières minutes du traitement. En effet, si nous pondérons les valeurs associées à la variation des facteurs r_{Cx} selon la durée de carburation, nous constatons que la vitesse de croissance est 10 fois plus importante dans les 10 premières minutes de la carburation que pendant les 50 min suivantes. En parallèle à ces observations, une baisse des contributions des autres liaisons est constatée.

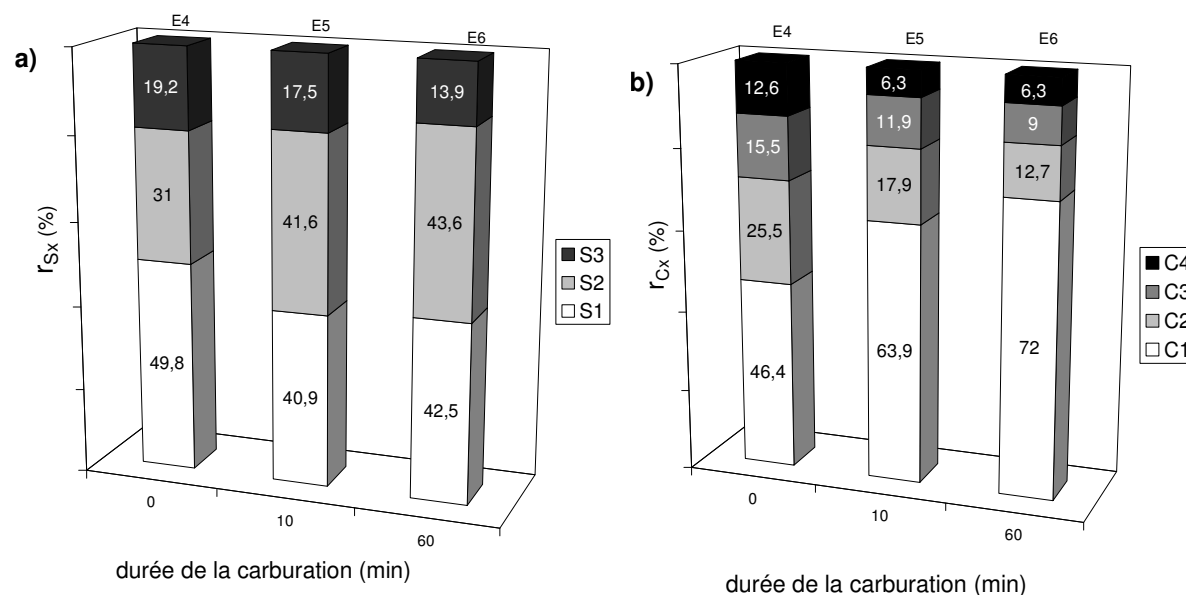


Figure III-25 : évolution des intensités relatives des pics aux niveaux de cœur Si 2p et C 1s selon la durée de carburation

De la même manière, en ce qui concerne la répartition des liaisons du silicium (Figure III-25a), on constate une augmentation de Si-C plus importante dans les 10 premières minutes accompagnée d'une diminution de la contribution de Si pur. La contribution des oxycarbures diminue régulièrement. Il est possible que le carbone ajouté dans la phase gazeuse favorise leur élimination progressive.

SiC se développe donc surtout dans les premières minutes, sa croissance est sûrement freinée à partir du moment où il devient un film couvrant. En effet, la source de silicium étant « tarie » une fois le substrat recouvert, il faut que le carbone ou le silicium diffusent à travers le SiC pour que la couche s'épaississe. Malgré la petite taille des atomes de carbone et le coefficient de diffusion du carbone dans le carbure de silicium plus élevé que celui du silicium (Tableau III-6), aucune étude n'a confirmé une contribution majeure de la diffusion de ce dernier pour la croissance du carbure.

Tableau III-6: coefficients de diffusion des espèces intervenant dans la croissance de SiC sur Si

Température	C dans Si (cm ² /s) ⁶¹	C dans α-SiC (cm ² /s) ⁶²	Si dans α-SiC (cm ² /s) ⁶²
700°C	8*10 ⁻¹⁶	4*10 ⁻³³	2*10 ⁻³⁵
1000°C	2*10 ⁻¹²	4*10 ⁻²⁴	1*10 ⁻²⁶

Une pénétration rapide du carbone dans les toutes premières couches atomiques du silicium est suggérée par certains auteurs, mais ce phénomène interviendrait seulement dans les premiers instants de la carbonisation, la diffusion du carbone dans le substrat cesserait ensuite^{29,63}. D'après Stinespring *et al.*, des liaisons carbone-hydrogène pourraient être à l'origine de l'inhibition de la diffusion du carbone dans le substrat⁶⁴.

Aux températures auxquelles nous travaillons (700-900°C), le coefficient de diffusion du silicium dans le SiC est relativement faible (Tableau III-6), cependant elle peut être accélérée à travers les joints de grains ou les défauts du film en train de croître (effet Kirkendall). Dans notre cas il est probable que le silicium diffuse à travers les *voids* existants, observés après l'étape de décapage. Ces phénomènes étant limités, des épaisseurs maximales de 10 à 100 nm peuvent être atteintes^{65,66}.

Une étude microstructurale de l'échantillon E5 (10 min de carburation) par RHEED montre que SiC est préférentiellement orienté (Figure III-26).

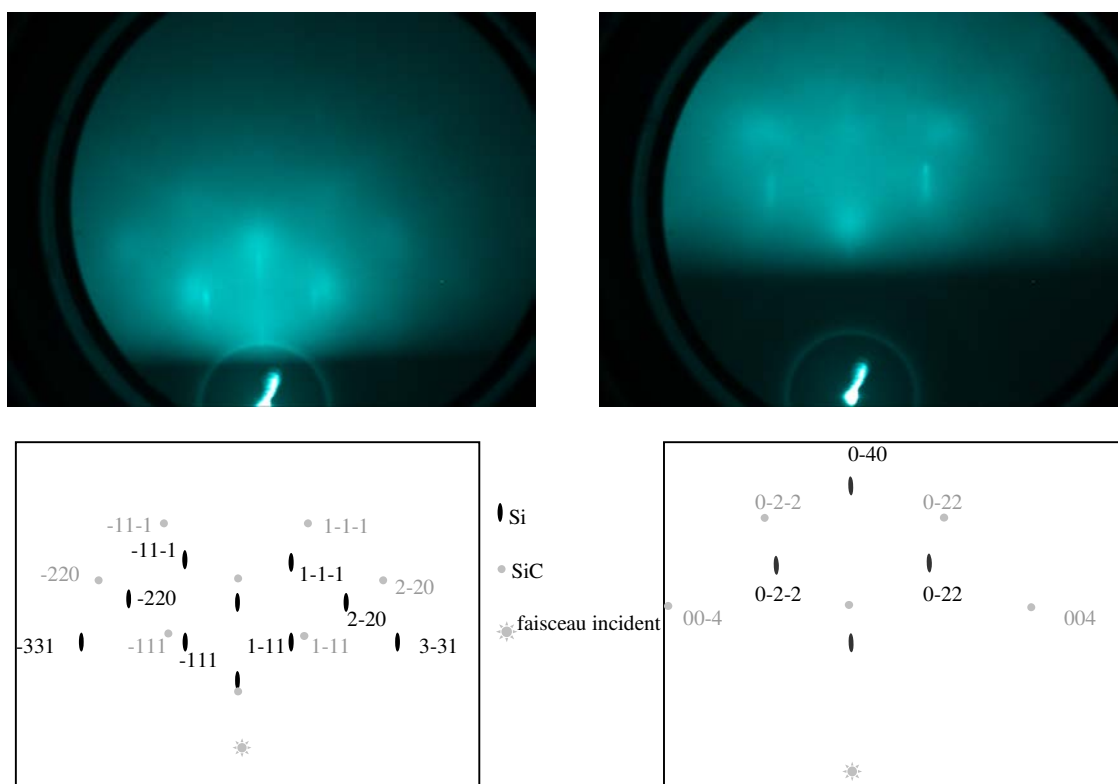


Figure III-26 : clichés RHEED en axe de zone $\langle 110 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ et schémas d'indexation associés

Les taches de diffraction associées à SiC sont diffuses, les bâtonnets de diffraction correspondant au silicium sont toujours visibles contrairement au cliché de l'échantillon ayant été traité seulement sous plasma hydrogène + méthane pendant une minute (cf Figure III-21). Nous pouvons alors nous questionner sur la nature du carbure, à savoir s'il est couvrant ou non. L'analyse XPS tend à confirmer qu'il l'est car la croissance de SiC semble être freinée au-delà de 10 min.

III.4 Etude séquentielle pendant l'étape BEN

Dans cette partie, nous avons analysé la surface d'un substrat au cours de la germination sous polarisation après un prétraitement classique, sans carburation préalable (cf Tableau III-7).

Nous avons choisi d'étudier les tous premiers instants de la germination (durées inférieures à 1 min) contrairement aux analyses XPS déjà réalisées sur des échantillons soumis à des BEN longs (jusqu'à 2 heures)^{10,13,67}. En effet, la durée de polarisation nécessaire pour atteindre des densités suffisamment élevées peut être réduite à moins d'une minute dans notre configuration. Les durées d'incubation précédant la germination du diamant peuvent donc varier considérablement d'une étude à l'autre.

Tableau III-7 : description des traitements qu'ont subi les échantillons E7 et E8

échantillon	E7	E8
étapes	A+B+C (60 s)+E (30 s, 100 V)	A+B+C (60 s)+E (60 s, 100 V)

Ici encore, nous retrouvons les contributions relatives à des liaisons Si-C (S_2 et C_1), C-C (C_3), Si-O-C (S_3 et C_4) et à un réarrangement de C sur SiC (C_2) sur les spectres XPS, comme le montre la Figure III-27.

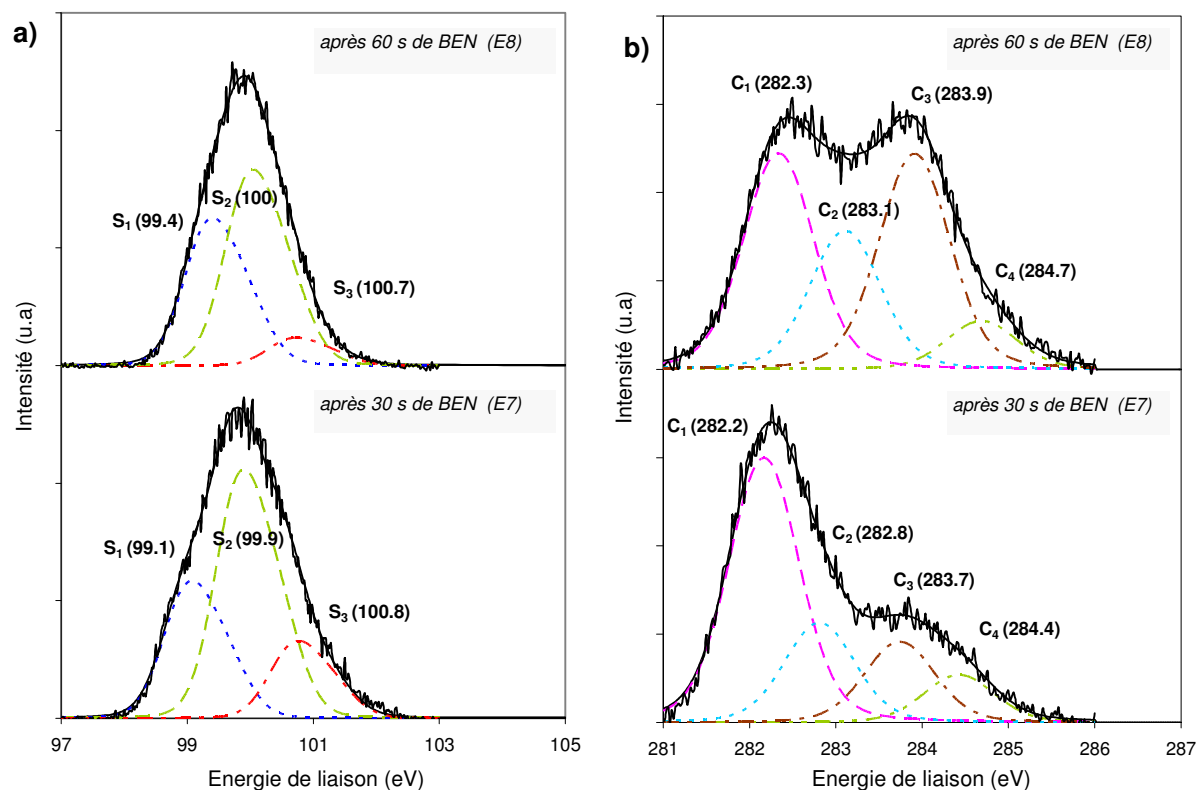


Figure III-27 : spectres XPS décomposés aux niveaux de cœur Si 2p (a) et C 1s (b) correspondant à des échantillons dont l'élaboration a été stoppée à différents stades du traitement de germination

Lorsque l'échantillon est polarisé, l'intensité relative des pics correspondant aux liaisons C-C au niveau de cœur C 1s augmente significativement, le facteur r_{C3} passe de 10,9 à 16,5% dans les 30 premières secondes et atteint 35% après 60 s de BEN (Figure III-28). La vitesse de formation de ce type de composé est plus importante à la fin de l'étape BEN. Au niveau de cœur C 1s et Si 2p, les pics ont tendance à se déplacer vers les plus hautes énergies de liaisons (+0,1 à 0,3 eV) après 60 s de BEN hormis S₃. Nous ne savons pas à quoi est lié ce phénomène, ces décalages ne sont peut-être pas significatifs vu l'erreur de mesure pouvant atteindre 0,1 eV.

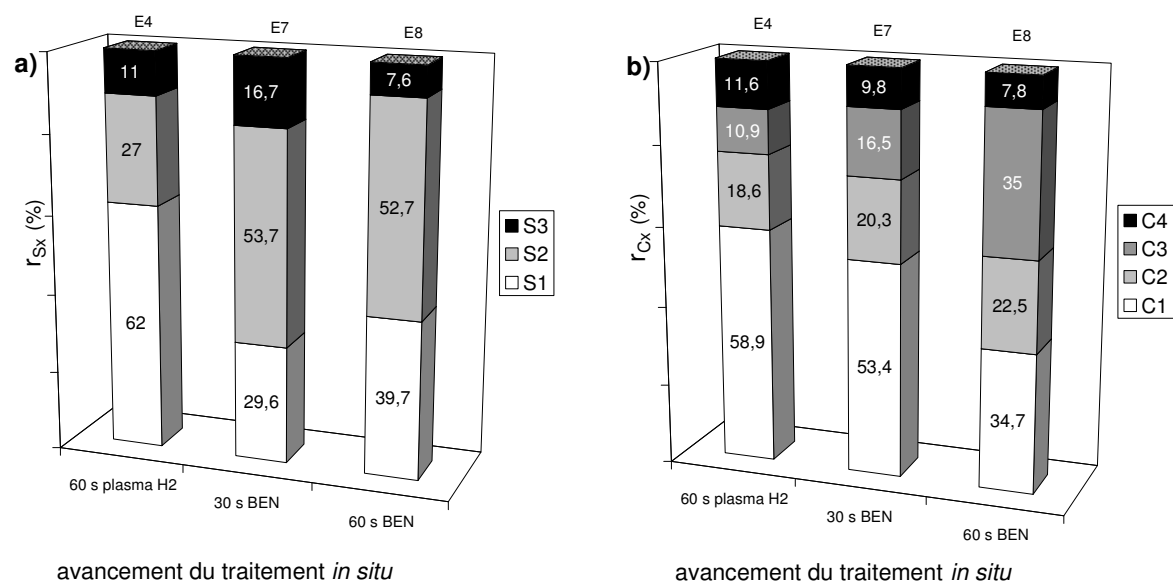


Figure III-28 : a) évolution des intensités relatives des pics selon l'avancement du traitement de germination aux niveaux de cœur Si 2p et b) C 1s

Selon la Figure III-28a, la part de liaisons Si-C par rapport à la totalité des liaisons du silicium augmente largement dans les 30 premières secondes de polarisation puis stagne. Le carbure continue probablement de croître au début de la polarisation, du fait de l'apport important en espèces carbonées. En parallèle la part de liaisons Si-O-C devient également plus importante. La légère diminution du facteur r_{C1} (Figure III-28b) suite à 30 s de BEN ne reflète pas en soi une diminution du SiC, ce n'est effectivement pas une valeur absolue. Elle résulte de l'augmentation plus conséquente des proportions des autres composés carbonés. Le fait que ces composés apparaissent plus près de l'extrême surface que SiC contribue également à faire baisser la contribution de ce dernier. En effet les valeurs r_{C1} diminuent alors que toutes les autres r_{C2} , r_{C3} et r_{C4} augmentent si l'on tilte l'échantillon (cf E4 Figure III-25 et Figure III-28).

D'après la Figure III-28b, la contribution du C réarrangé en surface de SiC r_{C2} augmente sensiblement au cours du BEN. Ce phénomène peut être lié à une plus grande surface de SiC et/ou à la saturation du carbone en surface de SiC lorsque ce dernier cesse de croître.

La contribution des liaisons Si-O-C diminue pendant les 30 dernières secondes du BEN (cf r_{C4} Figure III-28b et r_{S3} Figure III-28a). Ce composé pourrait être éliminé en partie suite au bombardement.

D'autres études XPS ont mis en évidence la formation de liaisons Si-C et C-C suite à un traitement de polarisation^{10,67}. Les intensités relatives des pics semblent varier fortement selon les systèmes et les conditions d'élaboration. Toutefois dans ces exemples, il semble que la germination du diamant soit toujours précédée par la formation de SiC puis un enrichissement en carbone élémentaire. Dans notre cas, la contribution des liaisons Si-C augmente dans les 30 premières secondes du BEN puis se stabilise alors que celle des liaisons C-C augmente largement à partir de 30 s de BEN. À partir de ces observations, nous proposons que le carbone contribue dans un premier temps à faire croître le carbure. Une fois que cette réaction est cinétiquement limitée par la diffusion, la surface du substrat s'enrichit en carbone. La phase carbonée obtenue constitue probablement un précurseur de la germination du diamant. Aucun germe n'est visible au MEB après 60 s de BEN mais une croissance de 30 min (à 1% CH₄ pour 99% H₂, sans polarisation) appliquée à un échantillon polarisé de cette manière révèle la présence de cristaux dont la densité est proche de 5.10^8 cm^{-2} . L'éventualité d'une corrélation entre la saturation en carbone et l'accélération de la germination du diamant a déjà été évoquée par Shima *et al.*⁶⁸.

Une étude comparative des densités juste après BEN et après croissance a été effectuée et a montré que ces densités étaient les mêmes. Celle-ci a été réalisée sur des échantillons polarisés plus de 90 s, car au-delà de cette durée des petits cristaux de 10 nm environ sont visibles juste après le BEN. Il est possible que le précurseur de ces cristaux soit des nanocristallites de diamant dans une matrice amorphe^{69,70}. Lifshitz *et al.* ont proposé un mécanisme de précipitation du diamant dans une couche de carbone amorphe bombardée par des espèces énergétiques⁷¹. Si le diamant se trouve sous la forme de nanocristaux, il occupe alors un très faible pourcentage de la surface analysée, et il se peut que la technique XPS ne permette pas de le détecter. Le seuil de détection correspond à un taux de recouvrement minimum de 1%. Pour vérifier la nature du carbone déposé à la surface de l'échantillon après 60 s de BEN, nous avons réalisé un spectre XEELS sur l'échantillon E8 (Figure III-29). Il met en évidence la transition $\pi-\pi^*$ caractéristique de l'hybridation sp^2 (+11,2 eV) et un épaulement à + 30,2 eV. L'observation de ces deux structures indique la présence de carbone

amorphe appelée aussi DLC (Diamond Like Carbon)⁷². À + 23,2 eV, le pic correspond au plasmon de volume de SiC.

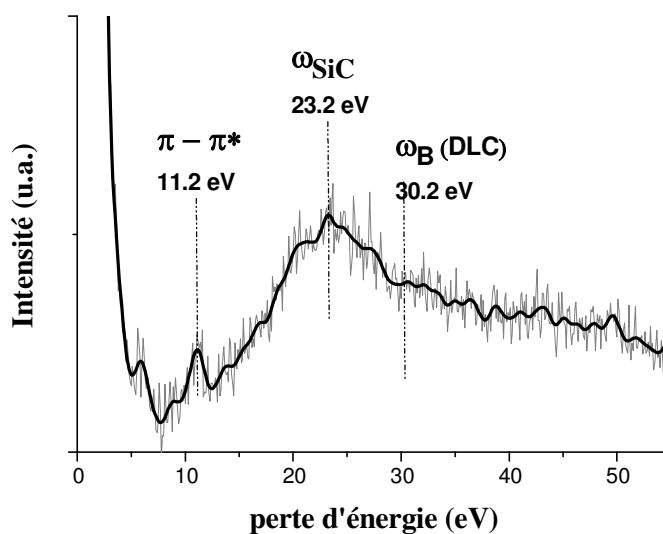


Figure III-29 : spectre XEELS réalisé sur un échantillon polarisé 1 min (E8)

III.5 Etude de l'influence de la tension du BEN sur le substrat

Des échantillons ont subi des traitements de germination sans carburation préalable, ils ont été soumis à différentes tensions de polarisation : 60, 100, 140 et 180 V (Tableau III-8). A partir de 180 V, la décharge devient instable et clignotante.

Tableau III-8 : traitements qu'ont subi les échantillons E9 à E11

échantillon	E9	E10	E11
étapes	A+B+C(60 s)+E(60 s, 60 V)	A+B+C(60 s)+E(60 s, 140 V)	A+B+C(60 s)+E(60 s, 180 V)

Les spectres résolus correspondant aux niveaux de cœur C 1s et Si 2p des échantillons polarisés à différentes tensions sont présentés Figure III-30.

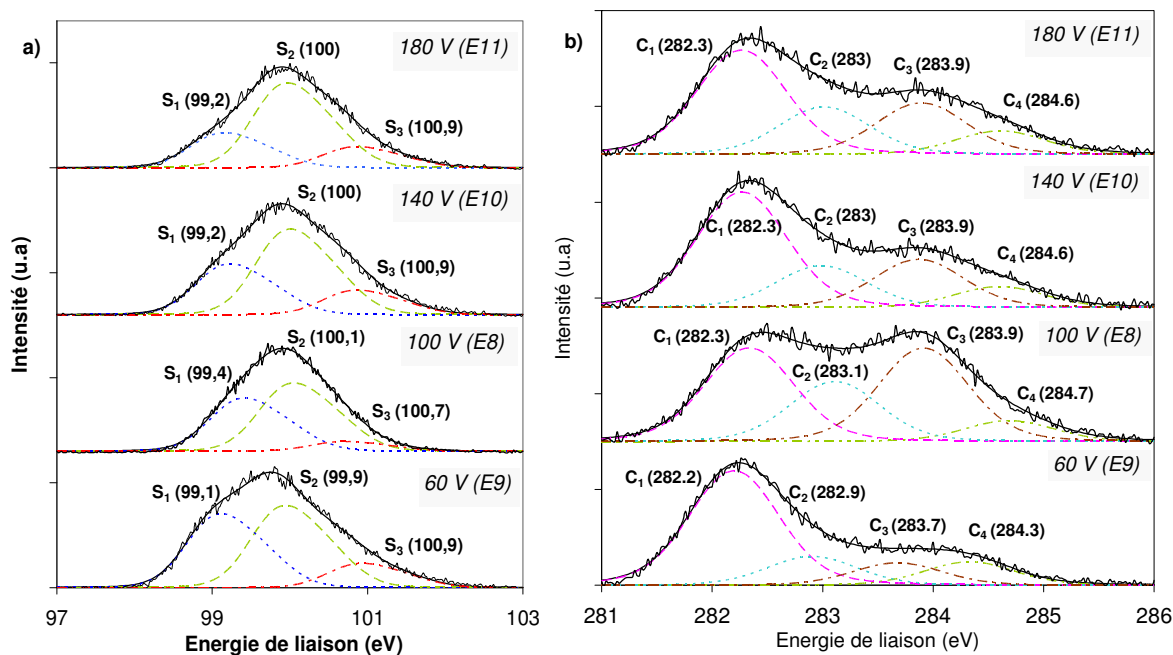


Figure III-30 : spectres XPS décomposés aux niveaux de cœur Si 2p et C 1s correspondant à des échantillons polarisés à différentes tensions

Comme dans la partie précédente, les pics des niveaux de cœur C 1s et Si 2p (sauf peut être S₃) semblent être décalés de +0,1 à +0,4 eV pour des traitements où la tension est supérieure ou égale à 100 V (Figure III-30). Un BEN de 60 V engendre la croissance de SiC : r_{S3} passe de 27% après 1 min de décapage sous plasma hydrogène à 45,5% après 1 min de BEN dans ces conditions (Figure III-28a et Figure III-31a). Cependant cela ne semble pas modifier les proportions des espèces carbonées r_{Cx} (Figure III-28b et Figure III-31b). Dans les conditions d'élaboration de ces échantillons, l'application d'une tension de 60 V favorise donc le développement du carbure plutôt que la formation de liaisons C-C en surface du substrat.

D'un point de vue global, une augmentation sensible du signal caractéristique de Si-C au niveau de cœur Si 2p avec la tension est à noter.

En ce qui concerne le signal des oxycarbures, il présente un minimum d'intensité à 100 V. À cette tension, le pic O 1s à 532 eV est significativement moins intense que sur les autres spectres XPS globaux (non présentés ici). Le rapport des hauteurs des pics O 1s sur C 1s est de 84% à 60 V, 39% à 100 V, 72% à 140 V et 62% à 180 V.

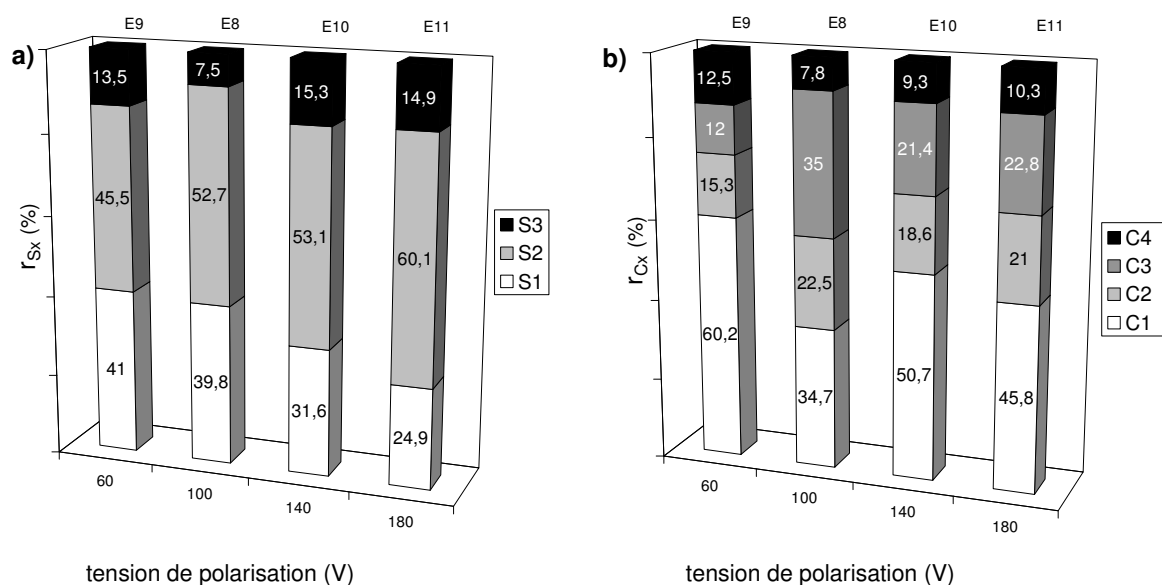


Figure III-31 : évolution des intensités relatives des pics selon la tension de polarisation aux niveaux de cœur a) Si 2p et b) C 1s

Sur la Figure III-31b représentant l'évolution des intensités relatives des pics du niveau de cœur C 1s selon la tension de polarisation, nous pouvons constater qu'il y a un maximum de liaisons C-C à 100 V. Le facteur r_{C3} s'élève alors à 35% soit une contribution trois fois plus élevée qu'à 60 V, mais il diminue pour des tensions plus hautes. Des facteurs de 21,4% et 22,8% ont été calculés respectivement à 140 et 180 V. À 100 V, l'intensité relative du pic correspondant au SiC r_{C1} est la plus faible et le facteur $r_{C2}=22,5\%$ associé au réarrangement du C sur SiC est maximal. Cette série d'analyses a été réalisée une seconde fois en tiltant les échantillons afin d'obtenir des informations sur la position relative des différents composés (Figure III-32). Si l'on compare les facteurs r_{Sx} de la Figure III-31 et de la Figure III-32 respectivement, il apparaît clairement que la contribution du silicium (r_{S1}) diminue, alors que celles du carbure et de l'oxycarbure augmentent (r_{S2} et r_{S3}), lorsque l'échantillon est tilté. Cela signifie que parmi tous les composés engageant des liaisons avec le silicium, les composés S_2 et S_3 sont plus proches de l'extrême surface que le silicium élémentaire. Ces constatations sont logiques puisque ces composés résultent de réactions de surface du substrat avec le carbone et l'oxygène. L'observation des intensités relatives des pics au niveau de cœur C 1s nous apporte des informations plus précises, à savoir que parmi tous les composés contenant du carbone, le carbure est celui qui se situe le plus en profondeur si l'on considère une coupe transversale du dépôt. Aussi l'augmentation des facteurs r_{C2} après

tilt de l'échantillon signifie que ces composés sont situés dans les couches supérieures. Ce point confirme les résultats présentés plus haut, cette contribution correspondant à un réarrangement du carbone sur le carbure est forcément plus importante si l'on excite les couches supérieures de l'échantillon. Hormis pour l'échantillon E8 où elle baisse très légèrement, la contribution des liaisons C-C semble également augmenter (r_{C3}) lorsque l'on collecte les électrons associés à l'extrême surface des substrats. Dans ces cas de figure ce composé est donc situé sur la couche de carbure.

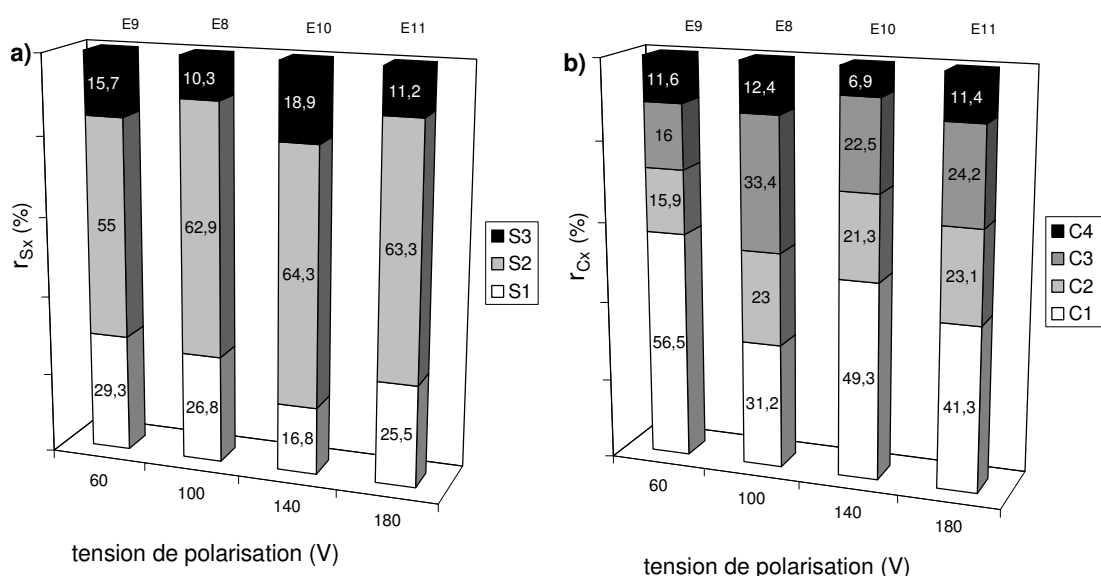


Figure III-32 : évolution des intensités relatives des pics selon la tension de polarisation aux niveaux de cœur a) Si 2p et b) C 1s (échantillon tilté lors de l'analyse)

Ferro *et al.*²⁶ ont eux aussi mis en évidence la formation d'une couche de carbone au-dessus du SiC par RBS (Rutherford BackScattering). Le profil de concentration atomique de carbone selon la profondeur a montré que l'interface SiC/C est abrupt. Le SiC semble constituer une bonne barrière de diffusion.

L'échantillon E8 réalisé à 100 V affiche une augmentation de r_{C4} et de r_{C2} en parallèle à la diminution de r_{C3} , le carbone amorphe serait donc plus en profondeur que les oxycarbures ou les atomes de C réarrangés sur le carbure. Dans ce cas de figure, on peut imaginer des îlots de SiC recouverts d'une monocouche de C ou d'oxycarbures et des zones de silicium recouvertes de carbone amorphe tout autour.

Les résultats XPS peuvent être corrélés avec la courbe de densités de cristaux de diamant en fonction de la tension du BEN caractérisée par un maximum à 100 V (cf Figure III-33). Ces mesures ont été faites grâce à une reprise de croissance de 30 min sur les échantillons E8, E9, E10, E11. La densité des cristaux de diamant est donc intimement liée à l'enrichissement ou non en carbone amorphe à la surface du substrat.

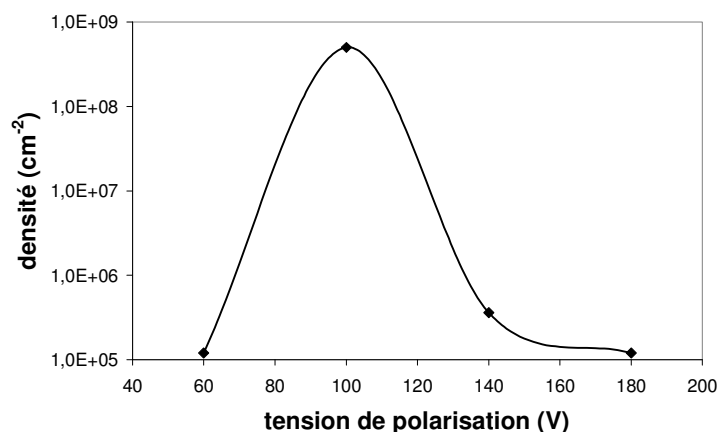


Figure III-33 : densité de cristaux de diamant en fonction de la tension de polarisation (BEN 60 s, 10 hPa, 5% CH₄, 400 W)

D'après plusieurs travaux, il est admis que les courbes de densité de cristaux en fonction de la tension sont des gaussiennes^{73,74}. Gerber *et al.*⁷⁵ ont montré quant à eux que la largeur à mi-hauteur de ces courbes augmente fortement avec la concentration en méthane lors du BEN. Ces considérations nous ont permis de comparer nos résultats avec ceux de Ma *et al.*⁷⁴. En effet ces derniers ont analysé par XPS des échantillons soumis à des polarisations de 3 min, à différentes tensions (50 V, 80 V, 100 V et 200 V). Même si la plupart des paramètres sont proches des nôtres, les concentrations en méthane sont bien plus élevées pendant la polarisation, de l'ordre de 20%. Les auteurs ne l'évoquent pas mais un pic apparaît à 284,7 eV pour un BEN de 80 V alors qu'on ne le distingue pas pour les autres tensions. Le pic de Si-C se trouvant à 283 eV, il s'agirait de carbone amorphe plus abondant à cette tension.

Comme dans les travaux ci-dessus, nous avons mesuré un enrichissement plus important de la surface du silicium en liaisons C-C après une polarisation à une tension intermédiaire. Ces valeurs ne sont pas anodines, car ce sont les tensions minimales engendrant des densités maximales pour des conditions d'élaboration données.

Cet optimum est également illustré par un pourcentage d'oxycarbures moindre sur la totalité des liaisons du silicium. Pour des tensions supérieures, il semble que la surface du silicium se recouvre d'avantage de SiC que de liaisons C-C. L'enrichissement moindre en liaisons C-C pourrait être lié à un bombardement ionique plus intense.

III.6 Analyse microstructurale des composés formés à l'interface silicium/diamant

La formation inattendue de SiC pendant l'étape de décapage rend compte de la grande réactivité du substrat avec le carbone de contamination. Comme cela a été précisé dans l'approche bibliographique, la formation de carbure de silicium cubique peut être bénéfique pour l'épitaxie du diamant sur silicium, à condition que ce dernier croisse sans développer trop de défauts et qu'il entretienne une relation d'orientation précise avec le silicium. Une étude structurale des composés formés sur l'extrême surface du silicium est donc abordée dans cette partie afin de déterminer la qualité et l'homogénéité du SiC. Même si SiC est apparu pendant l'étape de décapage, il est possible qu'il poursuive sa croissance pendant l'étape BEN ou même pendant l'étape de croissance proprement dite. Lors de ces étapes, une quantité relativement importante de carbone est ajoutée dans la phase gazeuse (5% et 1% de CH₄ respectivement). L'analyse XPS a montré en effet que SiC continuait à se développer de manière notable dans les 30 premières secondes du BEN.

En nous inspirant du principe de la préparation de répliques, nous avons utilisé le film de diamant comme support du SiC, pour réaliser une lame mince. Les conditions d'élaboration de cet échantillon sont décrites dans le Tableau III-9. Nous avons eu recours à un BEN assez long afin d'obtenir une grande densité de cristaux. Ainsi un film dense est rapidement formé, ce qui permet d'éviter une longue étape croissance avant la coalescence. Sa faible épaisseur ne masque pas les défauts présents sur le substrat et permet de s'affranchir de l'amincissement ionique de la lame.

Contrairement aux analyses XPS ou RHEED qui donnent une information globale sur la présence et l'orientation du carbure, la microscopie électronique en transmission va nous permettre de le caractériser localement.

Tableau III-9: conditions d'élaboration de l'échantillon analysé par MET

Étape		Durée (s)	Pression (hPa)	Débit	CH ₄ /H ₂ (%)	P _{μ-onde} (W)	T (°C)	U _{BEN} (V)
<i>Ex situ</i>	-nettoyage ultrason : acétone puis éthanol (séchage à l'air)	2*120	-	-	-	-	-	-
<i>In situ</i>	décapage	600	53	400	0/100	700	880	-
<i>In situ</i>	polarisation	300	13	300	5/95	400	680	140
<i>In situ</i>	croissance	3600	16	300	0,5/99,5	400	650	-

La Figure III-34a) représente la surface d'un film dense mais très fin de diamant qui porte l'empreinte des défauts formés sur le substrat lors du prétraitement de décapage. Nous pouvons en effet remarquer des cavités de différentes tailles en majorité de forme carrée au fond desquelles quelques cristaux de diamant ont été observés à plus fort grossissement.

La Figure III-34b) correspond à la face arrière du film de diamant après dissolution du substrat de silicium. Des protubérances carrées correspondant vraisemblablement à du diamant qui a germé dans les voids sont observées sur cette surface. Sur cet échantillon, la densité des voids est plus importante que sur les échantillons étudiés au paragraphe III.2.2.2. Il faut noter que les paramètres d'élaboration de l'échantillon sont différents : la pression est plus élevée pendant l'étape de décapage.

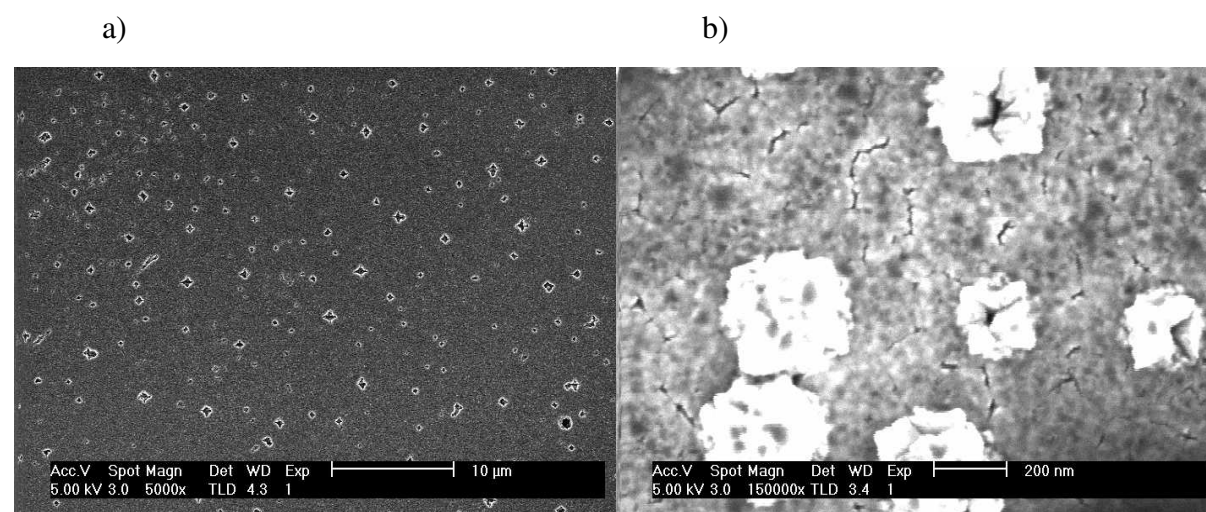


Figure III-34 : a) micrographie MEB de la surface d'un film de diamant (échantillon A) et b) face arrière du film de diamant après dissolution du substrat de silicium

Le film de diamant autoporté a été analysé par microscopie électronique à transmission. L’empreinte des voids initialement présents dans le substrat de silicium se retrouve aisément sur le film de diamant (Figure III-35), elle donne une indication sur la relation d’orientation qui existait entre le substrat et le film. En effet, comme nous l’avons montré dans le paragraphe précédent, si un échantillon de silicium a été prétraité au-delà d’une minute sous plasma hydrogène, la forme des *voids* s’apparente à un carré dont les côtés sont parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ du silicium. Du diamant est présent à l’intérieur des *voids*, les grains semblent plus gros et moins fautés que sur le reste de l’échantillon. Le bord des *voids* apparaît plus sombre sur la micrographie de la Figure III-35a.

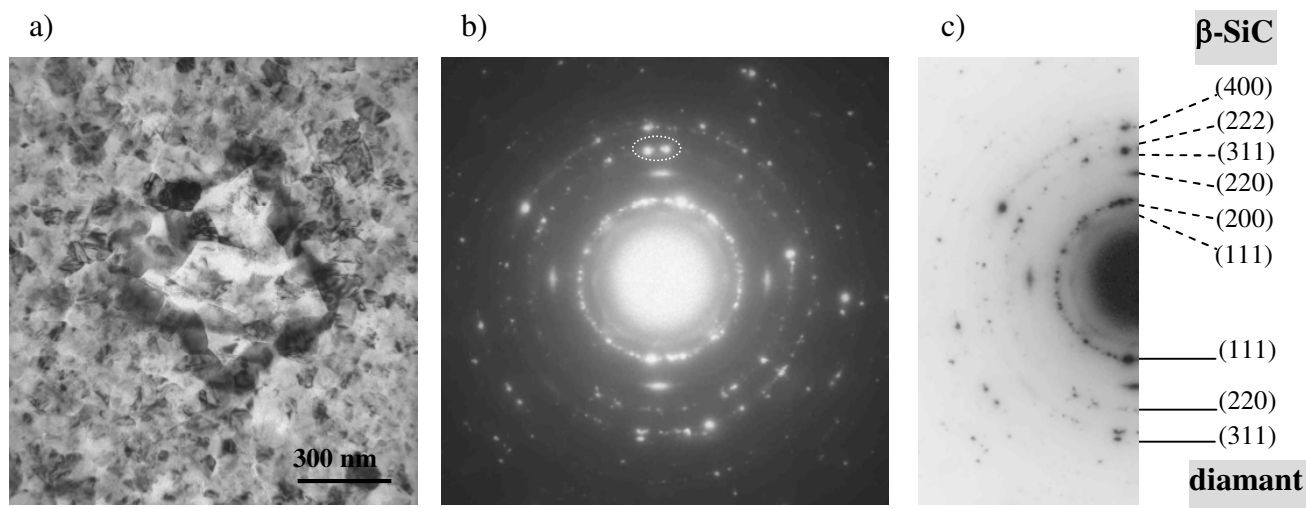


Figure III-35 : a) micrographie MET en champ clair d’une zone contenant un défaut de type « void », b) cliché de diffraction en aire sélectionnée associé et c) indexation du cliché

La diffraction a été effectuée sur un nombre représentatif de *voids* et dans tous les cas, la présence de carbure de silicium cubique préférentiellement orienté a été mise en évidence au voisinage de ces figures. Cette relation d’orientation est illustrée par les quatre taches allongées (portions d’arcs de cercle) sur l’anneau correspondant à la raie (220) de β -SiC comme cela a déjà été constaté par Wittorf *et al.*⁷⁶ ou Zekentes *et al.*⁷⁷. La légère désorientation des grains est liée à la formation de dislocations permettant de compenser les contraintes qui résultent de l’écart des paramètres de maille entre le silicium et son carbure.

Dans cet échantillon, les grains de diamant mesurent une centaine de nm, ils contiennent une grande densité de défauts plans et semblent être aléatoirement orientés. Nous verrons dans le chapitre IV que cette propriété est liée à la durée du BEN.

On remarque toutefois une possible relation d'orientation entre le SiC et le diamant dans ces zones. La raie (220) du diamant présente deux taches de diffractions sur la Figure III-35b, qui semblent plus ou moins alignées avec une des taches de diffraction correspondant à la raie (220) du β -SiC (elles sont repérées par des pointillés blancs).

Au sein du film de diamant, plusieurs zones trouées ont permis de visualiser un film sous-jacent dense (Figure III-36a et b). Il se peut qu'elles soient associées à des régions où le diamant s'est cassé lors de la dissolution du substrat du fait d'une plus faible densité ou bien à des régions défectueuses exemptes de diamant après la synthèse, auquel cas la microstructure ne serait pas représentative de l'échantillon dans sa globalité. La diffraction permet de confirmer qu'il s'agit de β -SiC polycristallin. Sa structure granulaire est constituée de cristaux dont la taille ne dépasse pas 5-10 nm.

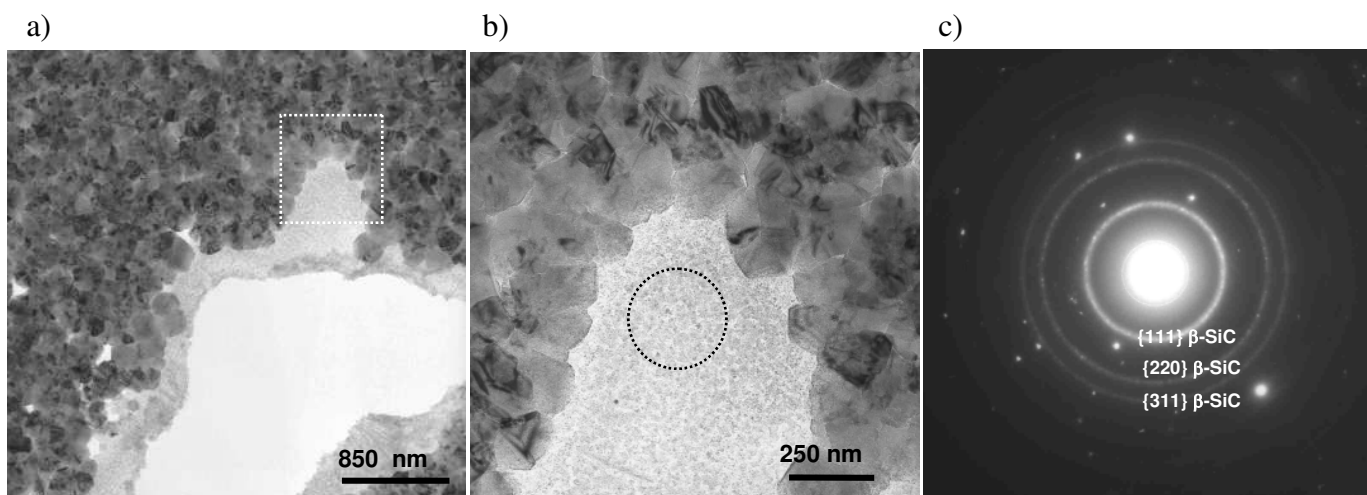


Figure III-36 : a) micrographie MET d'un trou dans le film de diamant autoporté laissant entrevoir du SiC b) zoom sur la zone délimitée par un carré blanc c) cliché de diffraction en aire sélectionnée (zone définie par un cercle noir)

La Figure III-37a représente une zone du même type que la précédente mais des lignes perpendiculaires caractéristiques légèrement plus sombres que les cristaux voisins sont

apparues au sein de SiC nanostructuré. Elles sont semblables aux « strips » se développant en surface du silicium après un décapage sous plasma hydrogène prolongé (Figure III-37b). Cet échantillon a justement subi un décapage de 10 min.

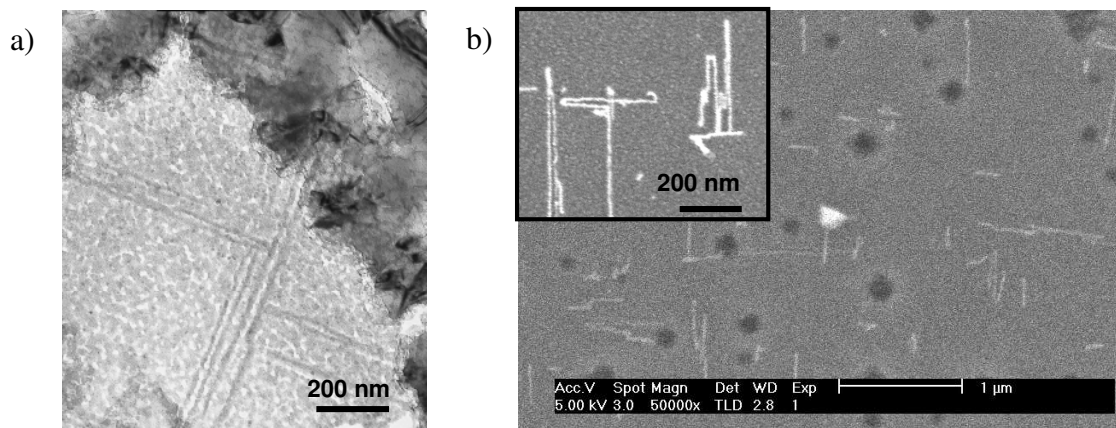


Figure III-37 : a) micrographie MET en fond clair d'un film autoporté de SiC polycristallin et b) micrographie MEB d'une surface de silicium après 20 min de décapage hydrogène

Les parties du film de diamant exemptes de voids peuvent présenter des inhomogénéités, comme l'illustre la Figure III-38. La frontière entre les zones 1 et 2 est très abrupte. La zone 1 semble être constituée de cristaux de diamant plus gros que la seconde, soit la densité y est plus faible, soit les cristaux y sont moins fautés. La diffraction révèle la présence de SiC hautement orienté sous cette partie du film, contrairement à la zone 2 où SiC n'a pas été mis en évidence par diffraction.

Il est toutefois probable que SiC sous forme de film très mince (quelques nm) soit difficile à distinguer par diffraction si cette partie du film de diamant est très dense auquel cas la contribution du diamant (200 à 300 nm d'épaisseur) à l'intensité diffracté serait bien plus conséquente. Sinon, il est possible que le SiC soit présent sous forme d'îlots distincts et donc partiellement couvrant.

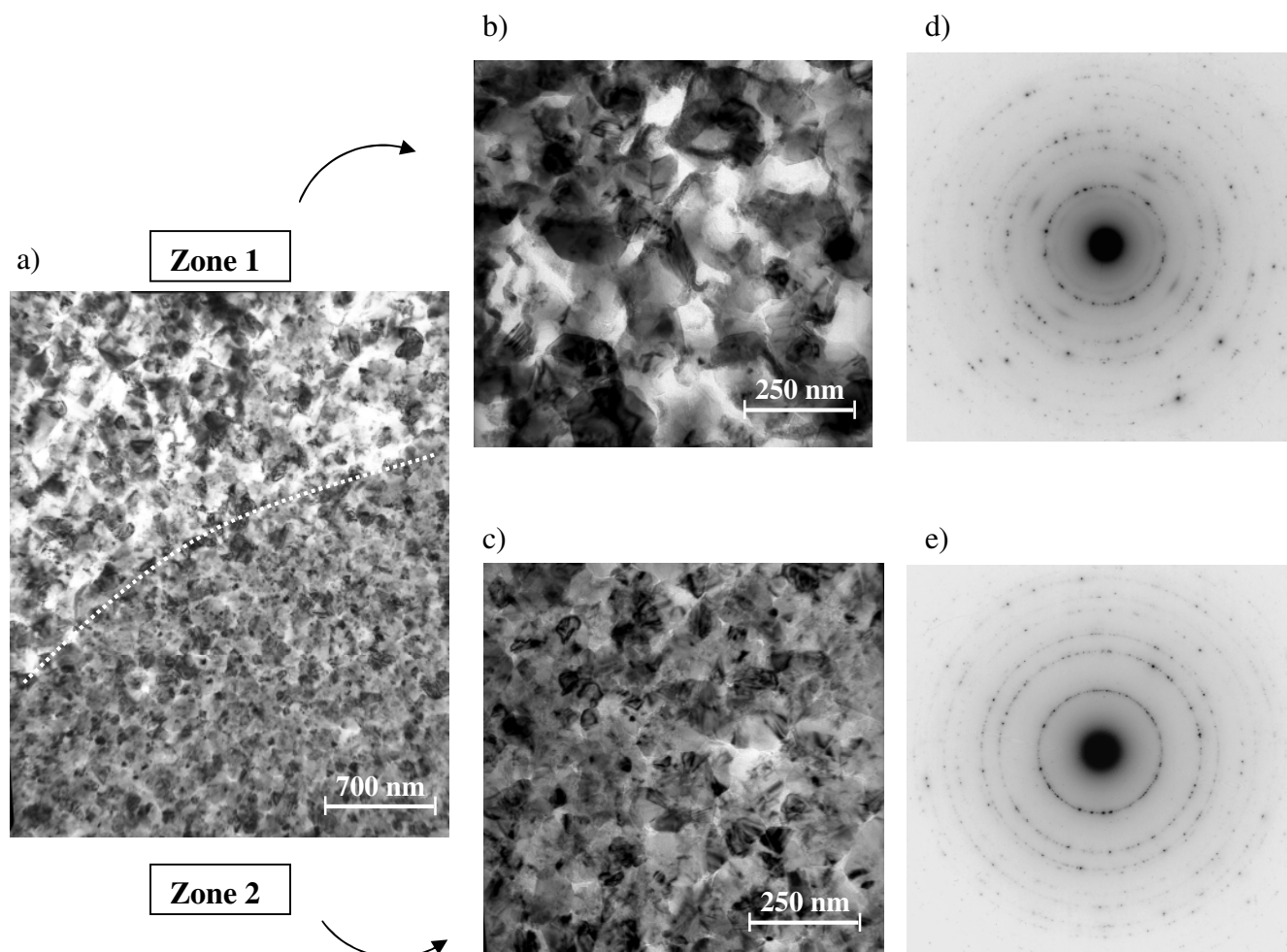


Figure III-38 : a) micrographie MET d'une zone du film de diamant autoporté exempte de voids, mais présentant une inhomogénéité de microstructure caractérisée par deux zones distinctes b) zone 1 et c) zone 2 auxquelles correspondent respectivement les clichés de diffraction d) et e)

L'analyse RHEED a montré que du SiC cubique était présent après le décapage même pour des durées élevées et qu'il était globalement préférentiellement orienté. Pour cette raison, et vu que du SiC épitaxié a été mis en évidence sous le diamant, nous pensons que les zones où il apparaît nu sous une forme nanocristalline correspondent à des défauts ponctuels.

III.7 Conclusion

Dans cette partie, notre approche a consisté à analyser parallèlement les modifications chimiques, structurales et morphologiques du substrat de silicium après les différentes étapes de prétraitement pour mieux comprendre l'action de ces dernières.

Nous avons mis en évidence l'élimination complète de l'oxyde natif après 60 s de décapage hydrogène. La présence de carbone résiduel au cours de cette première étape a engendré la formation prématurée de SiC à la surface du silicium.

La formation du carbure est associée à l'apparition de cavités dans le silicium, *les voids*, qui sont des puits de silicium diffusant vers la surface pour permettre la croissance du carbure en présence d'un précurseur carboné. Une étude morphologique par MEB et AFM a permis de caractériser ces figures et a montré que leur croissance latérale était rapidement freinée, probablement à cause de la croissance du carbure limitant la diffusion du silicium.

La condensation du carbone peut être complète ou incomplète selon les quantités de carbone disponibles, et engendrer respectivement la formation de films denses et minces ou d'îlots. Nous avons montré qu'il était possible d'éviter la formation de ces défauts en ajoutant une faible quantité de méthane dans le mélange gazeux lors de cette étape de décapage. Il semble qu'ainsi le carbure formé soit couvrant, sans défauts du type voids, protégeant le silicium d'un décapage chimique ou d'une importante diffusion.

Nous avons également observé deux familles d'îlots allongés selon les directions $\langle 110 \rangle$ du silicium (*strips*) à la surface du substrat après une longue étape de décapage H_2 , et les avons associés à du carbure de silicium. Ces derniers seraient associés à la formation d'îlots de carbure de silicium ou de silicium à différents niveaux en surface du substrat (terrasses).

Nous avons également montré que SiC continuait à se développer dans les 30 premières secondes de l'étape de polarisation, avant que la surface ne s'enrichisse en liaisons C-C. Ces dernières correspondent à du carbone amorphe formé avant la germination du diamant.

La valeur optimale de la tension de polarisation en terme de densité est caractérisée par un enrichissement en carbone plus important. Parmi les tensions de polarisation que nous avons testées, celle-ci est intermédiaire. Il semble que les hautes tensions favorisent plus la formation de SiC que de liaisons C-C.

Enfin nous avons montré qu'une étape de carburation avant le BEN favorisait la croissance de carbure de silicium à la surface du silicium mais dans une certaine limite : au-delà de 10 min, SiC voit sa croissance freinée.

Le RHEED a montré que le carbure était globalement préférentiellement orienté. La microscopie en transmission a permis de le mettre en évidence systématiquement au voisinage des défauts de type *voids* et plus généralement sous certaines zones du film de diamant. Le diamant s'est donc formé en partie sur du carbure, il ne semble pas cependant entretenir une relation d'épitaxie clairement définie avec SiC. Du carbure nanocristallin a été détecté mais il semble qu'il se soit formé localement, au niveau de défauts sur le substrat.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R.C. Henderson, R.B. Marcus, W.J. Polito
“Carbide Contamination of Silicon Surfaces”
Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 3, p. 1208 (1971)
- ² A. Revesz, H.L. Hughes
“The structural aspects of non-crystalline SiO₂ films on silicon: a review”
Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 328, p. 48 (2003)
- ³ 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. 45, No. 19, p. 11067 (1992)
- ⁴ L. Demuynck, 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, p. 871 (1997)
- ⁵ J.C. Arnault, L. Demuynck, C. Speisser, and F. Le Normand
“Mechanisms of CVD diamond nucleation and growth on mechanically scratched Si(100) surfaces ”
European Physical Journal B, Vol. 11, p. 327 (1999)
- ⁶ J.C. Arnault, S. Saada, S. Delclos, L. Intiso, N. Tranchant, R. Polini and Ph. Bergonzo
“In situ study of the initial stages of diamond deposition on 3C–SiC (100) surfaces: Towards the mechanisms of diamond nucleation”
Diamond and Related Materials, Vol. 16, p. 690 (2007)
- ⁷ Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa and S. Yoshida
“Composition analysis of SiO₂/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films”
Applied Surface Science, Vol. 184, p. 161 (2001)
- ⁸ G. D. Soraru, G. D’Andrea, and A. Glisenti
“XPS characterization of gel-derived silicon oxycarbide glasses”
Materials Letters, Vol. 27, No. 1, p.1 (1996)
- ⁹ M.M. Waite, S.I. Shah
“X-ray photoelectron spectroscopy of initial stages of nucleation and growth of diamond thin films during plasma assisted chemical vapor deposition”
Applied Physics Letters, Vol. 60, No. 19, p. 2344 (1992)
- ¹⁰ M.J. Chiang, M.H. Hon
“X-ray photoelectron spectroscopy investigation of substrate surface pretreatments for diamond nucleation by microwave plasma chemical vapor deposition”
Journal of Crystal Growth, Vol. 21, p. 211 (2000)
- ¹¹ J.C. Arnault, L. Intiso, S. Saada, S. Delclos

“Effect of 3C-SiC(100) initial surface stoichiometry on bias enhanced diamond nucleation”
Applied Physics Letters, Vol. 90, p. 44101 (2007)

¹² Th. Dikonimos Makris, R. Giorgi, N. Lisi, L. Pilloni, E. Salernitano
“Bias enhanced nucleation of diamond on Si(100) in a vertical straight hot filament CVD”
Diamond and Related Materials, Vol 14, No. 3, p. 318 (2005)

¹³ F. Arezzo, N. Zacchetti, W. Zhu
“X-ray photoelectron spectroscopy study of substrate surface pretreatments for diamond nucleation”
Journal of Applied Physics, Vol. 75, No. 10, p. 5375 (1994)

¹⁴ J. Filik, P.W. May, S.R.J. Pearce, R.K. Wild, K.R. Hallam
“XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films”
Diamond and Related Materials, Vol. 12, p. 974 (2003)

¹⁵ J.-S. Luo, W.-T. Lin
“Localized epitaxial growth of hexagonal and cubic SiC films on Si by vacuum annealing”
Applied Physics Letters, Vol. 69, No. 7, p. 916 (1996)

¹⁶ P. Mahalingam, D.S. Dandy
“A quasi-equilibrium model for the prediction of interlayer chemistry during diamond chemical vapor deposition”
Thin Solid Films, Vol. 322, p. 108 (1998)

¹⁷ I. Pinter, P. Petrik, E. Szilagy, S. Katai, P. Deak
“Characterization of nucleation and growth of MW-CVD diamond films by spectroscopic ellipsometry and ion beam analysis methods”
Diamond and Related materials, Vol. 6, No. 11, p. 1633 (1997)

¹⁸ R. Stöckel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, L. Ley
“Growth of diamond on silicon during the bias pretreatment in chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films”
Journal of Applied Physics, Vol. 79, No. 2, p. 768 (1996)

¹⁹ S. Saada, J.C. Arnault, N. Tranchant, M. Bonnauron, P. Bergonzo
“Study of the CVD process sequences for an improved control of the bias enhanced nucleation step”
Physica Status Solidi A, Vol. 204, No. 9, p. 2854 (2007)

²⁰ J. Wei, J. Ahn, C. L. Hing
“Investigation of pretreated silicon wafers for CVD growth of diamond film”
Crystal Research and Technology, Vol. 33, No. 3, p. 441 (1998)

²¹ H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel
“Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions”
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, No. 11, p. 3612 (1990)

²² W. N. Borle, R. K. Bagai
“Dislocations etch pits on various crystal planes of silicon”

Journal of Crystal Growth, Vol. 36, p. 259 (1976)

²³ J.C. Arnault, S. Hubert, F. Le Normand
“Silicon etching during the HFCVD diamond growth “
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 102, No. 25, p. 4856 (1998)

²⁴ G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, V. Thevenot, Min Duc Tran, F. Cauwet and J. Bouix
“Atomic force microscopy growth modeling of SiC buffer layers on Si(100) and quality optimization”
Journal of Applied Physics, Vol. 80, No. 8, p. 4691 (1996)

²⁵ V. Papaioannou, J. Stoemenos, K. Zekentes, B. Pecz
“Early stages of growth of β -SiC on Si by MBE”
Journal of Crystal Growth, Vol. 157, No. 1, p. 392 (1995)

²⁶ G. Ferro, Y. Monteil, H. Vincent, F. Cauwet, J. Bouix, P. Durupt, J. Olivier and R. Bisaro
“Infrared kinetic study of ultrathin SiC buffer layers grown on Si(100) by reactive chemical vapour deposition ”
Thin Solid Films, Vol. 278, p. 22. (1996)

²⁷ Y. Sun, T. Miyasato, N. Sonoda
“Outdiffusion of the excess carbon in SiC films into Si substrate during film growth“
Journal of Applied physics, Vol. 84, No. 11, p. 6451 (1998)

²⁸ J. Wei, J. Ahn, C. L. Hing
“Investigation of pretreated silicon wafers for CVD growth of diamond film “
Crystal Research and Technology, Vol. 33, No. 3, p. 441 (1998)

²⁹ V. Cimalla, Th. Stauden, G.Ecke, F. Scharmann, G. Eichhorn, J. Pezoldt, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer
“Initial stages in the carbonization of (111) Si by solid-source molecular beam epitaxy “
Applied physics letters, Vol. 73, No. 24, p. 3542 (1998)

³⁰ S. S. Iyer, K. Ebert, M. S. Goorsky, F. K. Le Goues, J. C. Tsang, F. Cardone,
“Synthesis of Si(1-y)C(y) alloys by molecular beam epitaxy “
Applied Physics Letters, Vol. 60, No. 3, p. 356 (1992)

³¹ F. Scharmann, P. Maslarski, W. Attenberger, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, T. Stauden, J. Pezoldt
“Investigation of the nucleation and growth of SiC nanostructures on Si”
Thin Solid Films, Vol. 380, No. 1, p. 92 (2000)

³² F. Bozso, J. T. JR Yates, W. J. Choyke, L. Muehlhoff
“Studies of SiC formation on Si(100) by chemical vapor deposition “
Journal of Applied Physics, Vol. 57, No. 8, p. 2771 (1985)

³³ A. J. Pidduck, D. J. Robbins, I. M. Young, A. G. Cullis, and A. R. S. Martin
“The formation of dislocations and their in-situ detection during silicon vapour phase epitaxy at reduced temperature“
Materials Science and Engineering, Vol. B4, p. 417 (1989)

- ³⁴ W. Li, A.J. Steckl
“SiC formation by rapid thermal CVD”
Material Research Society, Vol. 280, p. 739 (1993)
- ³⁵ K. C. Kim, C. I. Park, J. I. Roh, K. S. Nahm and Y. H. Seo
“Formation mechanism of interfacial voids in the growth of SiC films on Si substrate”
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. 19, No.5, p. 2636 (2001)
- ³⁶ J.C. Arnault
“Highly oriented diamond films on heterosubstrates: current state of the art and remaining challenges”
Surface Review and Letters, Vol. 10, p. 127 (2003)
- ³⁷ Y. H. Seo, K. S. Nahm, K. C. Kim, H. W. Shim, E. K. Suh, H. J. Lee
“Epitaxial Growth of Void Free β -SiC on Si by the Pyrolysis of Tetramethylsilane”
Journal of the Korean Physical Society, Vol. 33 p S324 (1998)
- ³⁸ L. Rimai, R. Ager, W.H. Weber, J. Hangan, A. Samman, and W. Zhu
“Deposition of epitaxially oriented films of cubic silicon carbide on silicon by laser ablation: microstructure of the silicon/silicon carbide interface”
Journal of Applied physics, Vol. 77, No. 12, p. 6601 (1995)
- ³⁹ R. Scholz, U. Gösele, E. Niemann, F. Wischmeyer
“Micropipes and voids at beta-SiC/Si(100) interfaces: an electron microscopy study”
Applied Physics A Materials Science & Processing, Vol. A64, No. 2, p. 115 (1997)
- ⁴⁰ C.J. Mogab and H.J. Leamy
“Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C_2H_2 ”
Journal of Applied physics, Vol. 45, No. 3, p. 1075 (1974)
- ⁴¹ M. Portail, S. Saada, S. Delclos, J.C. Arnault, P. Soukassian, Ph. Bergonzo, Th. Chassagne, A. Leycuras
“Behaviour of the $3C$ -SiC(100) $c(2 \times 2)$ (C-terminated) and 3×2 (Si-rich) surface reconstructions upon initial H_2/CH_4 microwave plasma exposures”
Physica Status Solidi. A, Vol. 202, p. 2234 (2005)
- ⁴² V. Cimalla, W. Attenberger, J.K.N. Lindner, B. Stritzker, J. Pezoldt
“Structural investigations of the nucleation and growth of SiC during rapid thermal conversion of (111) Si”
Materials Science Forum, Vol. 338, p. 285 (2000)
- ⁴³ A. Gupta, C. Jacob
“Unusual defects in silicon carbide thin films grown by multiple or interrupted growth technique”
Microelectronic Engineering, Vol. 83, No. 1, p. 5 (2006)
- ⁴⁴ J. Jinschek, U. Kaiser and W. Richter
“Different void shapes in Si at the SiC thin film / Si (111) substrate interface”
Journal of Electron Microscopy, Vol. 50, No. 1, p. 3 (2001)

- ⁴⁵ J.-K. Yan and L. Chang
“Chemical vapour deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias-enhanced nucleation method”
Nanotechnology, Vol. 17, p. 5544 (2006)
- ⁴⁶ N. Bécourt, B. Cros, J. L. Ponthenier, R. Berjoan, A. M. Papon, C. Jaussaud
“Characterization of the buffer layer in SiC heteroepitaxy”
Applied Surface Science, Vol. 68, No. 4, p. 461 (1993)
- ⁴⁷ T. Takami, Y. Igari, I. Abe, S. Ishidzuka and I. Kusunoki.
“AFM study of a SiC film grown on Si(100) surface using a C₂H₄ beam”
Applied Surface Science, Vol. 169, p. 300 (2001)
- ⁴⁸ C. Pearson, M. Krueger, E. Ganz
“Direct tests of microscopic growth models using hot scanning tunnelling microscopy movies”
Physical Review Letters, Vol 76, No. 13, p. 2306 (1996)
- ⁴⁹ Y. Ishida, T. Takahashi, H. Okumura, T. Sekigawa, and S. Yoshida
“Elongated shaped Si island formation on 3C-SiC by chemical vapour deposition and its application to antiphase domain observation”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 38, No. 6A, p. 3470 (1999)
- ⁵⁰ I. Gouzman, B. Fisgeer, Y. Avigal, A. Hoffman, R. Kalish
“The chemical nature of the carbon precursor in bias-enhanced nucleation of CVD diamond”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, No. 2, p. 526 (1997)
- ⁵¹ G. Friedbacher, E. Bouveresse, G. Fuchs, M. Grasserbauer, D. Schwarzbach, R. Haubner, B. Lux
“Pretreatment of silicon substrates for CVD diamond deposition studied by atomic force microscopy”
Applied Surface Science, Vol. 84, p. 133 (1995)
- ⁵² G. Sanchez, M.C. Polo, W.L. Wang, J. Esteve, J. Servat, P. Gorostiza
“Atomic force microscopy observation of the first stages of diamond growth on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 5, No. 6, p. 592 (1996)
- ⁵³ G. Morell, I. M. Vargas, J. Y. Manso, J. R. Guzmán and B. R. Weiner
“In situ phase-modulated ellipsometry study of the surface damaging process of silicon under atomic hydrogen”
Solid State Communications, Vol. 116, No. 4, p. 217 (2000)
- ⁵⁴ 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’Institut National Polytechnique de Lorraine (2000)
- ⁵⁵ E. Maillard-Schaller, O. M. Küttel, P. Gröning, O. Gröning, R. G. Agostino, P. Aebi, L. Schlapbach, P. Würzinger and P. Pongratz

“Local heteroepitaxy of diamond on silicon (100): A study of the interface structure”
Physical Review B, Vol. 55, p.15895 (1997)

⁵⁶ X. Jiang, K. Schiffmann, A. Westphal and C.-P. Klages
“Atomic-Force-Microscopic Study of Heteroepitaxial Diamond Nucleation on (100) Silicon”
Applied Physics Letters, Vol. 62, p. 1203 (1993)

⁵⁷ Y. Hayashi, Y. Matsushita, T. Soga, M. Umeno, and T. Jimbo
“Role of cyclic process in the initial stage of diamond deposition during bias enhanced nucleation”
Journal of Applied Physics, Vol. 91, No. 12, p. 9752 (2002)

⁵⁸ Y. Wei, L. Li, I. S. T. Tsong
“Etching of Si(111)-(7*7) and Si(100)-(2*1) surfaces by atomic hydrogen”
Applied Physics Letters, Vol. 66, No. 14, p. 1818 (1995)

⁵⁹ B. M. Gallois, T. M. Besmann, M. W. Stott
“Chemical etching of silicon (100) by hydrogen”
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 77, No. 11, p. 2949 (1994)

⁶⁰ Y. Hayashi, Y. Matsushita, T. Soga, M. Umeno, and T. Jimbo
“Role of cyclic process in the initial stage of diamond deposition during bias enhanced nucleation”
Journal of Applied Physics, Vol. 91, No. 12, p. 9752 (2002)

⁶¹ Sze, S.M., Semiconductor Devices, New York: John Wiley & Sons (1985)

⁶² Hong, J.D., R.F. Davis and D.E. Newbury
“Self-Diffusion of Silicon-30 in α -SiC single crystals”
Journal of Materials Science, Vol. 16, p. 2485 (1981)

⁶³ F. Bozso J. T. Yates Jr., W. J. Choyke, L. Muehlhoff
“Studies of SiC formation on Si(100) by chemical vapor deposition”
Journal of Applied Physics, Vol. 57, No. 8, p. 2771 (1985)

⁶⁴ C. D. Stinespring and J. C. Wormhoudt
“Surface studies relevant to silicon carbide chemical vapor deposition”
Journal of Applied Physics, Vol. 65, No. 4, p. 1733 (1989)

⁶⁵ J. Yun, D.S. Dandy
“A kinetic model of diamond nucleation and silicon carbide interlayer formation during chemical vapor deposition”
Diamond and Related Materials, Vol. 14, p. 1377 (2005)

⁶⁶ B.R. Huang, W.Z. Ke
“The surface properties on both sides of the isolated diamond film”
Materials Science and Engineering B, Vol. B64, p. 187 (1999)

⁶⁷ P. Reinke, G. Francz, P. Oelhafen
“Structural phase transitions of carbon observed with photoelectron spectroscopy”

Thin Solid Films, Vol. 290, p. 148 (1996)

⁶⁸ R. Shima Edelstein, I. Gouzman, M. Folman, A. Hoffman and S. Rotter
“Surface carbon saturation as a means of CVD diamond nucleation enhancement”
Diamond and Related Materials, Vol. 8, No. 2-5, p. 139 (1999)

⁶⁹ J. C. Angus and C.C. Hayman
“Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases”
Science, Vol. 241, No. 4868, p. 913 (1988)

⁷⁰ T. Lina, K. P. Loh, A. T. S. Wee., Z. X. Shen, J. Lin, C. H. Lai, Q. J. Gao and T. J. Zhang
“High resolution transmission electron microscopy study of the initial growth of diamond on silicon“
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 9-10, p. 1703 (2000)

⁷¹ Y. Lifshitz, X.M. Meng, S.T. Lee, R. Akhvelidany, A. Hoffman
“Visualization of Diamond Nucleation and Growth from Energetic Species”
Physical Review Letters, Vol. 93, No. 5, p. 56101 (2004)

⁷² S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C.Arnault, J. Hommet, F. Le. Normand, P. Boher
“Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation”
Applied Physics A, Vol. 71, No. 433 (2000)

⁷³ A. Guise, S. Barrat and E. Bauer-Grosse
"Quantitative study of epitaxial CVD diamond deposit: correlations between nucleation parameters and experimental conditions”
Diamond and Related Materials, Vol.16, p. 695 (2007)

⁷⁴ Y. Ma, T. Tsurumi, N. Shinoda and O. Fukunaga
“Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma CVD”
Diamond and Related Materials, Vol. 4 , No. 12, p. 1325 (1995)

⁷⁵ J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt, J. Robertson, P. Wurzinger, P. Pongratz
“Investigation of bias enhanced nucleation of diamond on silicon”
Journal of Applied Physics, Vol. 79, No. 8, p. 4388 (1996)

⁷⁶ D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Flöter and H. Güttler
“Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 9-10, p. 1696 (2000)

⁷⁷ K. Zekentes, V. Papaioannou, B. Pecz and J. Stoemenos
“Early stages of growth of beta-SiC on Si by MBE ”
Journal of Crystal Growth, Vol. 157, p. 392-399 (1995)

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE
PRÉPARATION ET DE POLARISATION DU SUBSTRAT
SUR LES CARACTÉRISTIQUES DU DIAMANT

Chapitre IV Influence des paramètres de préparation et de polarisation du substrat sur les caractéristiques du diamant

IV.1 Introduction

L'influence des différents paramètres de synthèse sur les propriétés du matériau déposé par MPCVD assisté par polarisation a été évaluée grâce à des mesures de densités et de taux d'épitaixie. Comme cela a été expliqué dans le second chapitre, le recours à cette méthode d'élaboration implique la formation d'une décharge diode venant se superposer à la décharge micro-onde. De nombreuses variables vont donc régir la germination du diamant: les paramètres les plus caractéristiques sont la tension et la durée du BEN. Nous avons souhaité vérifier si d'autres facteurs choisis lors du BEN tels la proportion de CH₄, la pression, la température et la densité de puissance du plasma (qui agissent sur l'intensité du BEN) ou fixés pour des étapes précédant la polarisation (mélange gazeux, durée) étaient déterminants quant à la qualité et/ ou la quantité de diamant obtenu.

L'objectif principal de cette étude est de mieux comprendre les mécanismes qui mènent à l'hétéroépitaixie du diamant sur silicium. Derrière cette démarche se dessine une volonté de développer des dépôts hétéroépitaixiés de qualité, et parmi les critères à améliorer l'augmentation des taux d'épitaixie est primordiale. Aussi nous avons vérifié la reproductibilité des synthèses, comme nous l'avons constaté dans le Chapitre II, elle nécessite un suivi rigoureux des protocoles de préparation et d'élaboration des échantillons. Nous avons également prêté une attention particulière à l'homogénéité des dépôts. L'homogénéité est garantie par une décharge stable, s'étalant correctement sur toute la surface du substrat. Les résultats relatifs aux propriétés du diamant seront associés à l'état de surface du substrat obtenu après les différents traitements, et donc aux résultats du chapitre III.

Les conditions expérimentales sont listées dans le Tableau IV-1, les cases grisées correspondent aux paramètres modifiés. Nous avons fait varier un seul paramètre à la fois. Les substrats ont été décapés *in situ*, ont subi pour certains une carburation, ont été polarisés négativement puis ont été soumis à une courte étape de croissance. Ainsi les cristaux présentent des arêtes mesurant environ 200 nm facilement discernables par MEB.

Il faut noter que dans certains cas, l'interdépendance des paramètres nous a conduits à ajuster l'un d'eux suite à la modification du premier, ceci afin de continuer à travailler dans des conditions identiques. Sachant que le décapage hydrogène joue un rôle important pour le chauffage du substrat, nous avons compensé les baisses de températures associées aux étapes de décapage plus courtes par un chauffage par induction additionnel. Aussi, la densité de puissance a été modifiée en confinant la décharge plasma avec un tube en quartz, sans jouer sur la pression ni sur la puissance micro-onde. Le confinement du plasma induit une augmentation de température du substrat que nous avons également compensée par une baisse du chauffage par induction.

Tableau IV-1 : description des paramètres d'élaboration des échantillons (fourchettes de valeurs)

	décapage	carburation	BEN	croissance
durée (s)	0-300	0-10800	0-150	1800
CH ₄ (vol%)	0	1-3	1-7	1
H ₂ (vol%)	100	99-97	93-99	99
débit total gaz (sccm)	300	300	300	300
Pression (hPa)	20-26	13	1,3-20	16
puissance micro onde (W)	600	400	400	400
Puissance inducteur (W)	1200-3500	2000	1200-3500	1500
Température (°C)	650-800	750	730-920	700
Tension de polarisation (V)	0	0	35-160	0
Présence tube quartz	Oui/non			

IV.2 Influence du décapage hydrogène

L'évolution de la densité des cristaux et du TER en fonction de la durée de l'étape de décapage pour deux durées de BEN différentes est présentée Figure IV-1.

La première observation est que la durée de décapage n'a pas une influence notable sur la densité de cristaux sauf si le BEN est très court. La légère augmentation observée sur la courbe correspondant au décapage le plus long n'est pas significative. Il semble que les

évolutions de la densité de cristaux d'une part et du TER d'autre part soient liées : dans les deux cas, le TER maximal est obtenu pour une durée de décapage légèrement supérieure à celle qui conduit aux densités maximales. Une durée de décapage croissante induit une baisse de TER. Ce comportement est observé pour les deux types d'échantillons à la différence que pour un BEN plus long, la durée de décapage permettant d'atteindre les valeurs optimales de densités et de TER est plus courte. Si l'étape de décapage est supprimée, même un BEN prolongé n'aboutira pas au meilleur TER. Un décapage modéré semble nécessaire pour accéder aux valeurs maximum de TER. Maillard-Schaller *et al.* ont montré qu'une étape de décapage de 3 min avec de l'H₂ pur avant le BEN était bénéfique pour l'orientation des cristaux ¹. Leur étape est plus longue que dans le cas de nos expériences. Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'une carburation du silicium s'amorçait pendant le décapage à l'hydrogène et que la présence de carbone était à l'origine d'une désoxydation accélérée du substrat, il est possible que des conditions d'élaboration différentes et/ou une configuration du système différente, n'aient pas le même effet et que le décapage soit moins efficace. Comme évoqué plus haut, la littérature mentionne effectivement des durées de traitement de ce type supérieures aux nôtres, aussi en l'absence de carbone, un décapage chimique et donc une érosion du silicium surviennent s'il est prolongé.

D'après nos résultats, il semble que le plasma hydrogène prépare la surface du silicium en éliminant l'oxyde natif dans un premier temps mais un décapage trop long devient inapproprié puisque l'on observe une désorientation des cristaux de diamant qui ont germé sur la surface ainsi traitée. En effet la germination n'est pas favorisée en présence d'oxyde sur le substrat, ce dernier constitue un élément retardateur vis-à-vis de la germination. Schreck *et al.* ² ainsi que Saada *et al.* ³ ont démontré cet effet, en ajoutant de l'oxygène dans le mélange plasmagène pendant la germination sous forme de CO₂ et d'O₂ respectivement. Aussi la réduction de l'oxygène à l'interface pendant la polarisation améliorerait l'épitaxie du diamant sur silicium. L'apport de CO₂ pendant le BEN augmente la rugosité de la surface et provoque le dépôt d'oxycarbures Si_xO_yC_z ⁴.

Nous avons vu que le carbure de silicium formé pendant l'étape de décapage dans nos conditions n'était pas nécessairement couvrant sur toute la surface du substrat. De ce fait un décapage prolongé peut occasionner une dégradation des zones du silicium « mises à nu » ou bien conduire à un dépôt amorphe qui limiterait l'épitaxie du diamant. Nous pouvons rejeter l'hypothèse d'une dégradation du SiC soumis à de longues durées à un plasma hydrogène compte tenu des résultats RHEED du chapitre précédent.

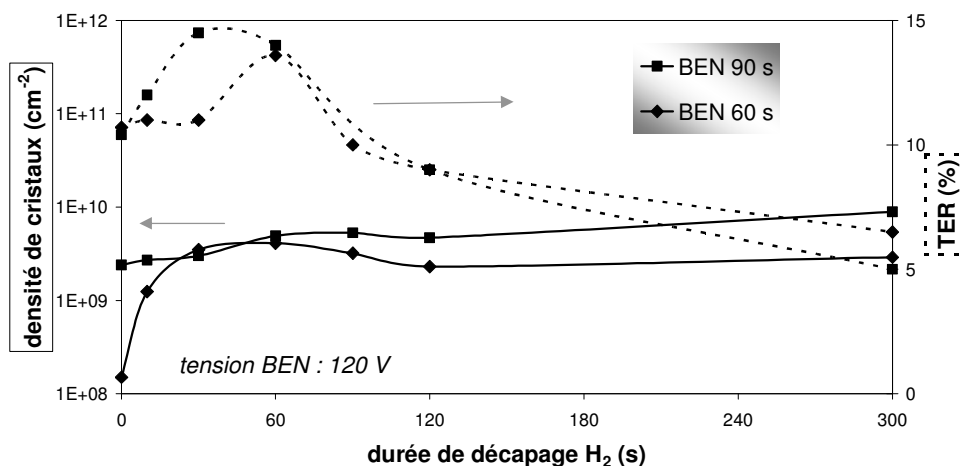


Figure IV-1 : densités de cristaux et TER en fonction de la durée de décapage pour deux traitements BEN de durée différente (décapage : 20 hPa, BEN : 13 hPa, 120 V, 5% CH₄)

IV.3 Ajout d'une étape intermédiaire : la carburation

Cette étape peut être insérée entre le décapage sous plasma hydrogène et la polarisation. Nous avons volontairement choisi des paramètres d'élaboration qui occasionnent de faibles densités en l'absence d'une étape de carburation pour pouvoir évaluer l'augmentation de densité liée à l'ajout de cette étape et mesurer les TER. En effet si les conditions de synthèse standards engendrent déjà des densités de l'ordre de 10^{10} cm^{-2} , il devient difficile de mesurer des densités encore plus importantes obtenues après carburation car les grains sont très petits et coalescés, comme le montre la Figure IV-2.

D'après la Figure IV-3 la densité de cristaux augmente effectivement jusqu'à plus de deux ordres de grandeur si l'on insère une étape de carburation entre le décapage et le BEN, mais elle semble plus ou moins saturer une fois que l'on dépasse 30 min de carburation. À un taux de méthane de 1%, nous avons constaté que ce traitement engendrait un gain en orientation significatif, ceci pour de relativement courtes durées de carburation (10 min). Cette amélioration correspond à une augmentation de 9 à 23 %, les TER peuvent donc être plus que doublés par ce moyen. On constate dans la littérature que des étapes de carburation de durées assez longues (jusqu'à 10 heures)⁵ sont courantes mais pas nécessairement justifiées. Les TER stagnent plus ou moins si l'on prolonge la carburation dans notre cas. Comme cela a été démontré dans le chapitre III, il faut noter que la carburation est déjà engagée dans l'étape de décapage précédant l'étape de carburation.

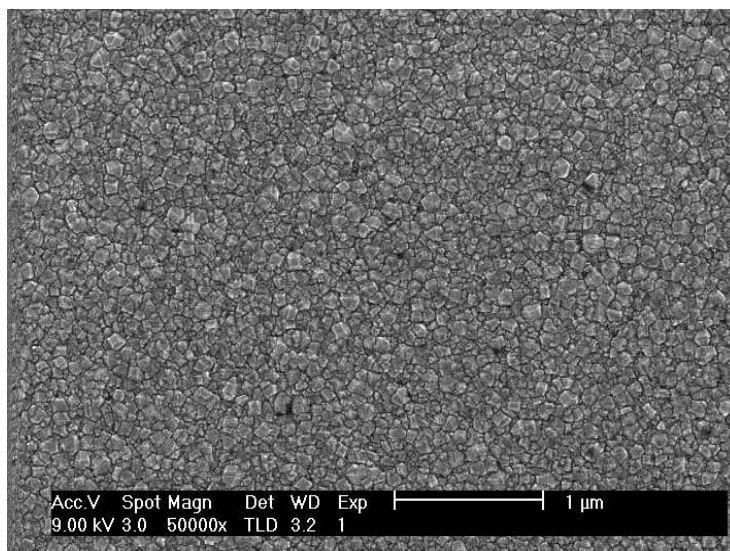


Figure IV-2 : Exemple d'un échantillon carburé pendant 10 min (2% CH₄) polarisé 90 s et ayant subi une courte étape de croissance (30 min)

Si des îlots de SiC sont apparus pendant l'étape précédente de décapage ils continuent leur croissance jusqu'à coalescence. L'augmentation du TER pourrait résulter du recouvrement progressif de la surface de Si par SiC. Aussi ces résultats corroborent ce que l'XPS nous a révélé dans le chapitre III, à savoir qu' au-delà d'une certaine durée (10 min) de carburation, les quantités de carbone détectées à la surface du substrat n'évoluent plus. Les observations sont différentes en ce qui concerne les expériences à 3% de méthane. Il est possible qu'une sursaturation en carbone à la surface engendre un dépôt de carbone amorphe plutôt que la poursuite de la croissance du SiC ou bien que le SiC formé soit amorphe, si la quantité de méthane est trop importante pendant l'étape de carburation d'où une perte d'orientation. La littérature montre que la carbonisation est toujours réalisée avec de faibles quantités de carbone.

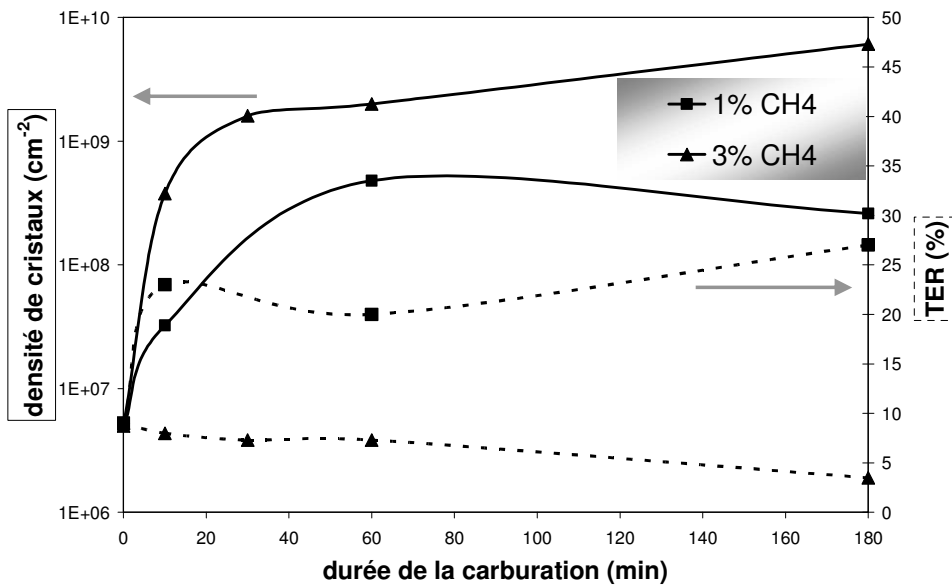


Figure IV-3 : variation de la densité et du TER en fonction de la durée de carburation précédant le BEN (décapage : 20 hPa, 2 min, BEN : 30 s, 120 V, 13 hPa, 5% CH₄)

D'après Williams *et al.* le carbure passerait d'une structure monocristalline à amorphe en augmentant le pourcentage de CH₄ de 0,3 à 2% lors de la carburation⁶.

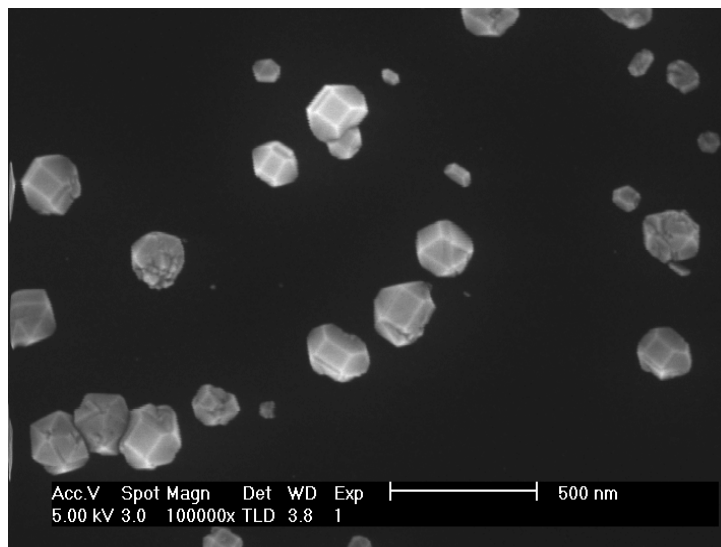


Figure IV-4 : Echantillon préparé via une étape BEN, précédée d'une étape de carburation (1% CH₄, 3h00)

Nous avons réalisé un test de germination sur du SiC monocristallin cubique et sur du silicium (100) à paramètres de polarisation identiques afin de vérifier l'intérêt du carbure *ex*

situ. L'échantillon de SiC a été préparé par MPCVD sur Si (100) avec des précurseurs de type organosilanes, sa surface n'est pas complètement lisse.

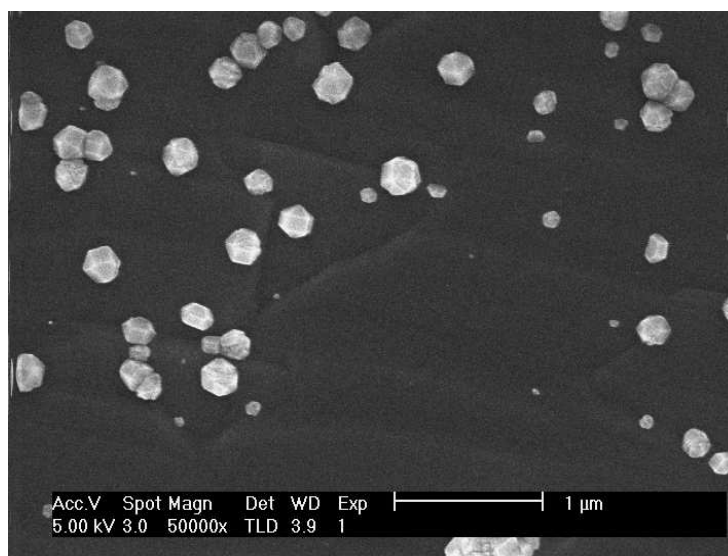


Figure IV-5 : germination de diamant par BEN sur SiC (décapage : 60 s, 20 hPa, BEN : 13 hPa, 60 s, 130 V, 5% CH₄)

Ces essais ont montré que la période d'incubation n'est pas plus courte sur SiC. Stoner *et al.*⁷ affirment également qu'une polarisation est indispensable pour faire germer du diamant sur SiC lisse, et que la carburation en surface du silicium pur n'explique pas à elle seule la période d'incubation constatée avant germination.

Si l'on compare la germination sur Si et sur SiC à paramètres d'élaboration fixés, la densité des germes de diamant est plus faible d'une décade sur SiC.

Les taux d'épitaxie ne semblent pas très différents : 12 % sur SiC massif et 10% sur silicium, or la littérature semble indiquer que l'orientation est favorisée sur des substrats de silicium sur lesquels du SiC a été déposé *ex situ*^{7,8}.

Il est probable que les conditions de BEN optimales sur substrats de silicium soient différentes sur SiC massif au vu de ses propriétés électriques différentes par exemple. Aussi des transformations de surface sont probablement nécessaires avant la germination : il est envisageable que la formation de carbone amorphe soit nécessaire comme nous l'avons montré dans le cas d'un dépôt sur silicium. Enfin une modification de la rugosité du substrat est peut être aussi à mettre en cause. Même si nous avons observé la formation de carbure sur nos échantillons de silicium, celle-ci n'est pas une condition nécessaire à la formation de

diamant. Il n'est pas clairement défini si elle la retarde la germination ou si elle intervient simultanément. Des études par MET montrent que le diamant peut germer directement sur le silicium^{9,10}. Cependant dans certaines conditions, le carbure de silicium formé à la surface du silicium est tellement mince qu'il est observable sur une lame en sens parallèle en microscopie électronique à transmission mais pas nécessairement en sens transverse¹¹.

IV.4 Influence des paramètres associés à l'étape de polarisation

IV.4.1 Analyse micrographique et topographique du substrat après le BEN

Nous avons observé la surface des échantillons juste après l'étape du BEN au MEB. Une durée minimale de 90 s de BEN est nécessaire pour pouvoir distinguer les germes avant croissance. En deçà de cette durée, aucun îlot n'est détecté même si l'existence de « germes » est confirmée par l'apparition des cristaux après une courte étape de croissance.

L'AFM nous a permis de visualiser la topographie de la surface du silicium juste après polarisation, la présence de pyramides de largeur comprise entre 50 et 200 nm et de 10 à 25 nm de haut a été mise en évidence (Figure IV-6b). Toutefois des artefacts liés à la forme de la pointe de l'AFM pourraient être à l'origine de l'aspect pyramidal des îlots, par contre leur hauteur n'est pas remise en cause. La correspondance entre ces structures et les petits germes observés au MEB ne dépassant pas 5-10 nm, n'est pas évidente, mais nous pouvons imaginer que les germes de diamant se soient formés au sommet d'îlots apparus antérieurement. Les structures relativement grosses observées à l'AFM pourraient correspondre au SiC détecté précédemment sur le substrat ou bien résulter de séquences de décapage/redéposition du silicium suite à la polarisation.

La germination de diamant à cet endroit pourrait alors avoir été favorisée d'un point de vue thermodynamique par la présence du composé chimique SiC ou par la rugosité: l'énergie de surface plus élevée au sommet des îlots faciliterait l'implantation des germes de diamant

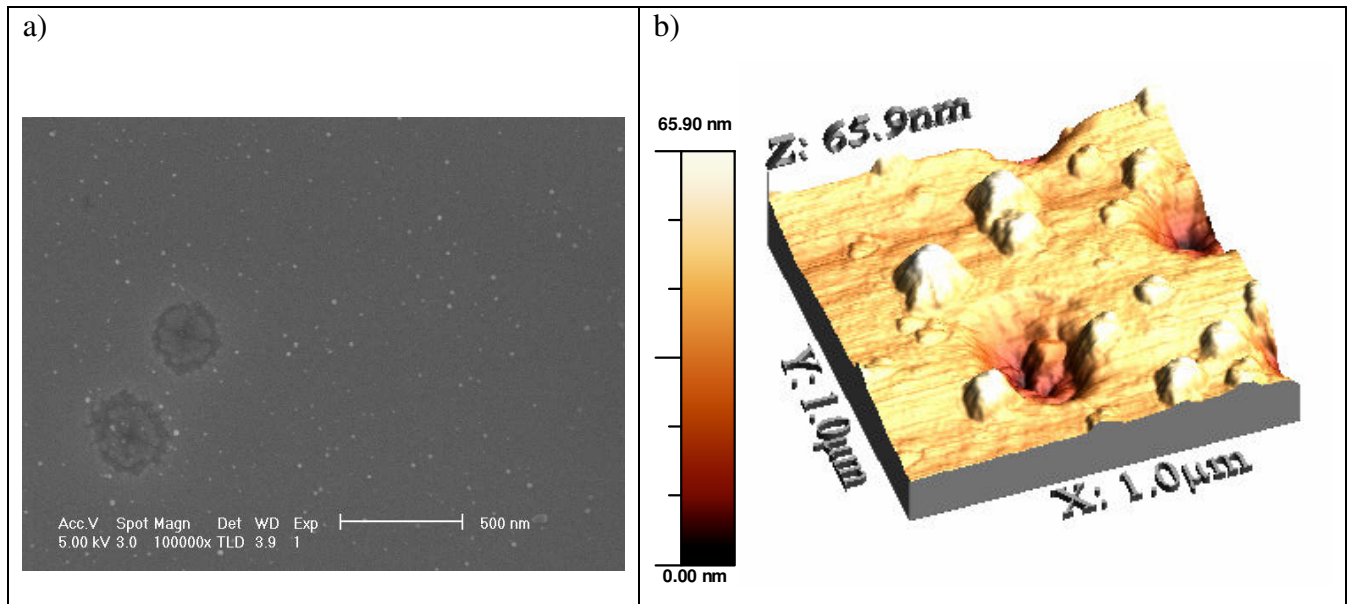


Figure IV-6 : a) micrographie MEB d'un échantillon ayant subi 2 min de décapage puis 1 min 30 de BEN et b) même échantillon analysé par AFM

Wittorf *et al.*¹² ont montré que le diamant germe sur des pyramides de Si et Yan *et al.* sur des cônes^{13,14,15} de SiC.

IV.4.2 Variation de la durée du BEN

L'évolution de la densité des cristaux et du TER en fonction de la durée du BEN pour deux étapes de décapage différentes est présentée Figure IV-7 (les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau IV-1). Les densités augmentent exponentiellement et atteignent rapidement une valeur seuil proche de 10^{10} cm⁻².

Dans les deux cas de figure avec des durées de décapage différentes nous notons une période d'incubation très courte entre 20 et 50 s avant d'atteindre des densités supérieures à 10^8 cm⁻². Ce phénomène peut être expliqué par l'entrée progressive de CH₄ dans le réacteur (équilibre atteint après 40 s), par les réactions de désoxydation ou même de carburation antérieures à la germination du diamant. La diminution de la durée du décapage hydrogène de 2 à 1 minute engendre une translation de la densité de cristaux et du TER optimum vers les valeurs plus élevées de durée du BEN.

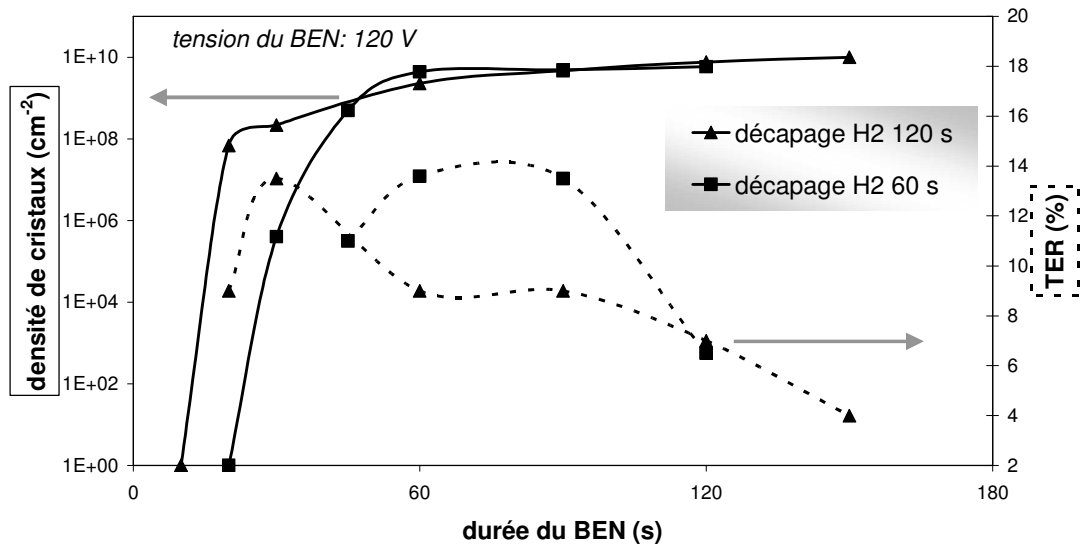


Figure IV-7 : densité de cristaux et TER en fonction de la durée du BEN pour deux traitements de décapage différents (décapage : 20 hPa, BEN : 120 V, 13 hPa, 5% CH₄)

Cette observation est consistante avec les résultats précédents montrant que quelques ppm d'O₂ ajoutés dans le mélange gazeux pendant l'étape du décapage diminuent son efficacité de désoxydation et retarde par conséquent la germination¹⁶. Ce phénomène est associé à la carburation, qui intervient quasi simultanément dans nos expériences. Un BEN plus long peut donc compenser un décapage plus court mais ce mécanisme est limité par le fait que le décapage lié au BEN est plus énergétique. En effet les espèces activées sont accélérées vers la surface du substrat où elles peuvent la pulvériser (processus physique), contrairement à un plasma hydrogène simple dont l'interaction avec la surface est plus de nature chimique. Cette pulvérisation peut dégrader partiellement la qualité cristalline du substrat comme l'ont reporté Wittorf *et al.*, qui stipulent que le BEN engendre une pulvérisation puis une redéposition du silicium¹². Ces mécanismes augmentent la rugosité du substrat et peuvent être à l'origine de désorientations polaires des futurs cristaux de diamant¹⁷.

Le TER augmente jusqu'à un maximum puis diminue dès que la densité de cristaux sature. Comme observé pour un décapage trop long, une étape de BEN prolongée induit une baisse du TER, mais elle est sensiblement plus marquée. Il a déjà été reporté que des étapes BEN trop longues dégradent l'orientation cristalline du diamant¹⁸. C'est pourquoi nos efforts se sont portés dans un premier temps à réduire la durée de cette étape tout en

conservant des densités de cristaux relativement élevées. S. Saada a montré que des densités de 10^9 cm^{-2} pouvaient être atteintes malgré une courte polarisation (30 s)¹⁹.

L'évolution respective des densités de cristaux et des TER semble confirmer l'hypothèse de Schreck *et al.*¹⁸. Ils supposent que les germes sont initialement orientés mais qu'ils peuvent perdre leur orientation en développant des défauts après avoir été soumis trop longtemps à la pulvérisation engendrée par le BEN. Une vitesse élevée de germination compenserait la perte d'orientation des premiers cristaux, mais une fois que la vitesse de germination ralentit et donc que la densité sature, les nouveaux germes bien orientés ne seraient plus assez nombreux pour compenser la perte en orientation des premiers : le TER chute. Cet effet est accentué par le fait que les nouveaux cristaux ont plus de risque d'être désorientés si la surface du silicium est endommagée. Cette remarque n'est pas valable si toute la surface libre de cristaux est recouverte de carbure. Une telle perte en orientation des germes pendant l'avancement du BEN a été démontrée par Suesada *et al.*²⁰ grâce à des analyses RHEED. La croissance sous polarisation induirait une perte d'orientation liée à la formation de défauts comme de la germination secondaire et du maclage^{21,22}. Nous avons vérifié cet effet sur un échantillon présentant des cristaux bien facettés en le soumettant à une croissance de 2 min sous polarisation (220V). Les micrographies donnant la morphologie avant et après traitement sont présentées Figure IV-8. Il semble en effet qu'un traitement de croissance même très court sous une tension relativement élevée puisse transformer l'état de surface de cristaux bien facettés auparavant. Il en est de même d'un traitement plus long sous faibles tensions. Il provoque une germination secondaire intense à la surface des cristaux de diamant probablement liée à une pulvérisation/redéposition du diamant.

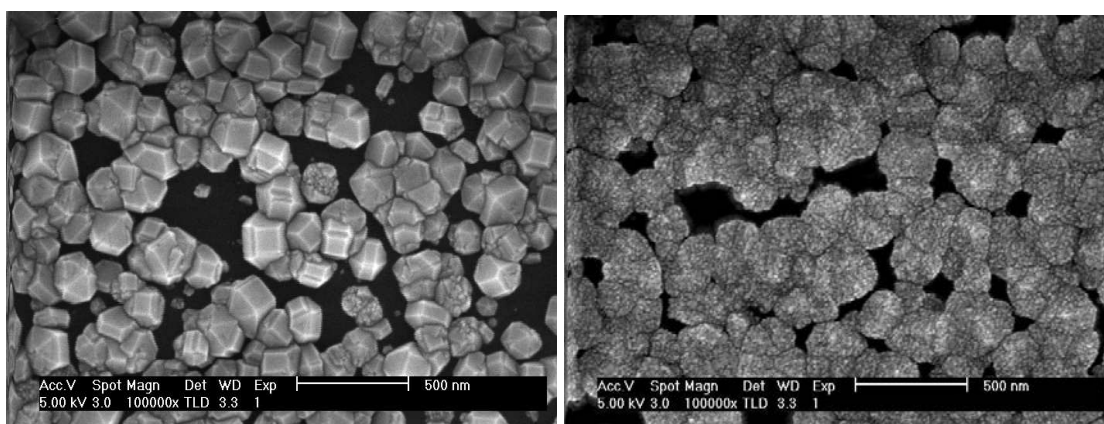


Figure IV-8 : a) cristaux de diamant obtenus suite à un traitement BEN puis une croissance de 30 min b) effet d'une courte étape de croissance supplémentaire sous polarisation (2 min à 220 V)

La morphologie observée fait penser à du diamant nanocristallin, le nombre de joints de grains augmente considérablement, par conséquent la proportion de liaisons sp^2 doit être plus importante (amorphisation). Si la polarisation est longue elle peut donc avoir un effet néfaste sur les germes formés initialement car ils vont commencer à croître alors que le bombardement se poursuit. Leur morphologie tend vers une structure « ballas » (telle que celle présentée Figure IV-15c). La qualité chimique du diamant s'en trouve dégradée, en effet une augmentation du rapport des liaisons sp^2/sp^3 a été mise en évidence²¹ pour des durées de BEN élevées.

IV.4.3 Variation de la tension du BEN

La tension appliquée lors de cette étape de germination favorise l'accélération des espèces carbonées chargées positivement vers la cathode constituée par le substrat de silicium, elle contrôle donc l'énergie maximum des cations. L'émission électronique du substrat est également augmentée ce qui modifie la nature du plasma dans la zone voisine.

La Figure IV-9 représente les variations de la densité de cristaux et du TER en fonction de la tension de polarisation pour des durées de BEN et de décapage fixes (60 s). Pour deux densités de puissance du plasma différentes, on observe des courbes densités vs tension qui ont une allure gaussienne Figure IV-9. Ce comportement est en accord avec des études antérieures^{23,24,25,26} et la série d'échantillons préparés à différentes tensions de BEN que nous avons présentée dans le chapitre III. Une tension optimale à 100 V engendrant une densité de 7.10^8 cm^{-2} a alors été observée, valeur plus faible que celles reportées ici avec une chute importante des densités pour les tensions supérieures ou inférieures. Il semble donc que ces expériences aient été réalisées dans des conditions limites de germination. La pression est différente ici, soit 13 hPa.

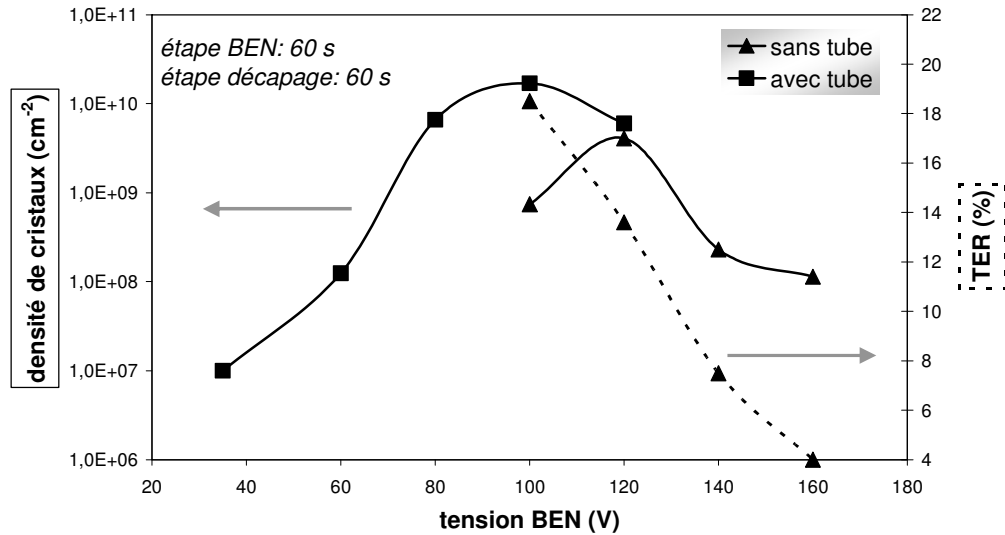


Figure IV-9 : influence de la tension du BEN sur la densité de cristaux et le TER (décapage : 60 s, 20 hPa, BEN : 60 s, 13 hPa, 5% CH₄)

Pour de hautes tensions, l'énergie des ions ainsi que l'intensité de polarisation (et donc le nombre d'espèces activées arrivant sur le substrat) sont assez élevées pour inhiber la germination en décapant le substrat et les germes dont la taille critique n'est pas atteinte. Une tension trop élevée peut pulvériser les petits germes ou les transformer (en phase amorphe par exemple) sachant qu'elle est capable de dégrader la surface de cristaux plus gros comme cela a été démontré sur la Figure IV-8. Au contraire, une tension trop faible ne suffit pas à déclencher le processus de germination pour une durée de BEN donnée.

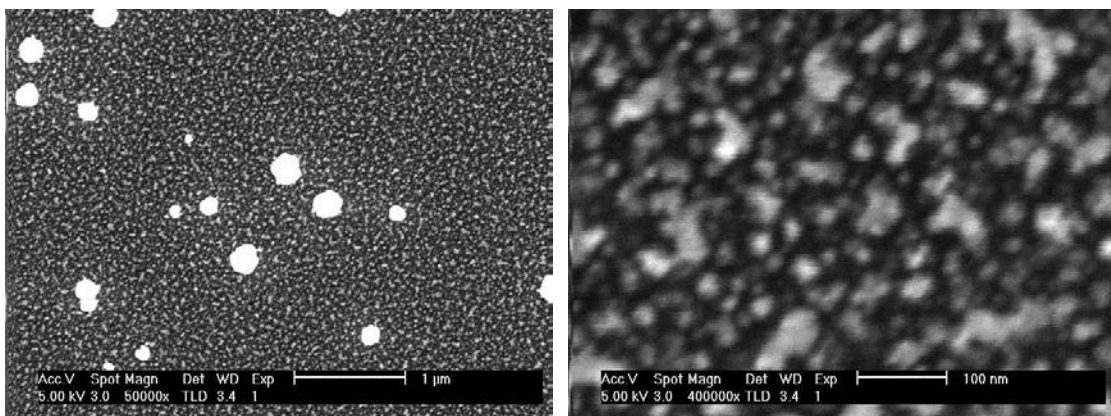


Figure IV-10 : Echantillon polarisé à 170 V avant une croissance de 60 min.

La Figure IV-10 représente l'effet d'une tension élevée appliquée sur le substrat pendant la phase de polarisation, entre les cristaux de diamant (très fautes). L'aspect du silicium est très différent de celui observé pour des BEN à plus faibles tensions dans la mesure où un contraste important est apparu au MEB. Cette morphologie est peut-être liée au développement d'une rugosité importante du substrat suite à une pulvérisation du silicium mais il pourrait toutefois s'agir de cristaux de composition chimique différente (type SiC) dont la croissance serait limitée comparée à celle du diamant. Indépendamment de son action sur les cristaux, la polarisation a donc une action sur le substrat qui peut être importante pour des tensions élevées et probablement non négligeable pour des tensions plus faibles.

Pour une étape de polarisation courte comme celles que nous avons réalisées (Figure IV-9) et pour une densité de plasma standard (sans tube quartz), 100 V est la tension minimale donnant lieu à la germination de diamant. Cette valeur semble un peu en deçà de celles que l'on trouve dans la littérature avoisinant plutôt les 150-250 V ²⁷. Le TER augmente régulièrement si la tension décroît et des valeurs proches de 20 % sont atteintes à 100 V, soit un taux 5 fois meilleur qu'à 160 V. Il semble donc pertinent de travailler aux tensions les plus basses possibles sans toutefois descendre en dessous d'une valeur critique qui ne permet plus une germination satisfaisante.

Les valeurs d'intensité enregistrées sur la Figure IV-11 correspondent à une valeur stabilisée quelques secondes après le début de la polarisation (cf chapitre II). Dans nos conditions, pour une tension donnée, l'intensité du BEN reste stable pendant la polarisation contrairement à certaines études ²⁷, même pour les BEN plus longs. Cette stabilité peut s'expliquer par une décharge bien répartie sur toute la surface du substrat, évitant donc les fronts de germination qui induisent des gradients électriques lors du dépôt ^{28,29} et par conséquent des gradients de propriétés du film.

Il faut préciser que les mesures sont faites pour des échantillons différents (tension de polarisation constante au cours de la germination). Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-11, l'évolution de l'intensité du BEN suivant la tension appliquée est similaire pour des densités de plasma différentes (avec ou sans le tube quartz). La variation de l'intensité en fonction de la tension est en accord avec les résultats de Beckmann *et al.* ³⁰.

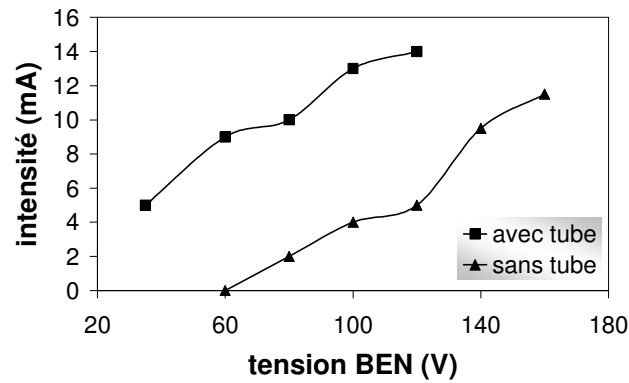


Figure IV-11 : variation de l'intensité en fonction de la tension mesurée pendant le BEN

Nous avons observé un point d'inflexion sur la courbe $I=f(U_{\text{BEN}})$ à une tension pour laquelle la densité de cristaux est maximale (respectivement 80 et 120 V pour les expériences avec tube et sans tube). L'intensité mesurée est en première approximation le résultat de l'émission électronique du substrat et du flux ionique dirigé vers le substrat.

La densité de courant électrique J s'exprime selon la relation:

$$J = q[ni(x)\mu_i + ne(x)\mu_e]E(x) \quad (1)$$

Avec q = charge des ions ($-q$ pour les électrons)
 $ni(x)$ le nombre d'ions
 μ_i la mobilité des ions
 $ne(x)$ le nombre d'électrons
 μ_e la mobilité des électrons
 $E(x)$ champ électrique

La mobilité des électrons est supérieure à celle des ions, sa contribution est donc plus importante.

Si nous considérons que la décharge due à la polarisation cathodique a un comportement électrique proche de celui d'une décharge luminescente anormale (variation linéaire de I vs U), le flux électronique dépend fortement du coefficient d'émission secondaire de la cathode α . La cathode est considérée comme du silicium principalement auquel s'ajoute du SiC et du carbone amorphe dans les conditions qui engendrent de hautes densités de cristaux de diamant (cf résultats XPS du chapitre III). Dans ce cas la valeur de α va évoluer. La modification de comportement de I au voisinage des tensions pour lesquelles la densité de

germination est maximale pourrait être interprétée comme une modification de la nature du matériau constituant la cathode si toutefois cette dernière intervient immédiatement car l'effet sur I est quasiment instantané lorsque l'on augmente la tension. La modification des caractéristiques électriques du plasma peut également expliquer ce comportement.

Parallèlement à ces synthèses indépendantes, nous avons observé l'évolution de l'intensité de polarisation en faisant varier la tension sur un même échantillon (Figure IV-12). À noter que cette étude a été effectuée à plus haute pression (26 hPa) comparé aux précédents essais. À partir d'une certaine tension, l'émission secondaire devient importante et mène à l'ionisation de nouvelles espèces gazeuses suite aux collisions dans la gaine, le phénomène est amplifié dans une atmosphère d' H_2 pur.

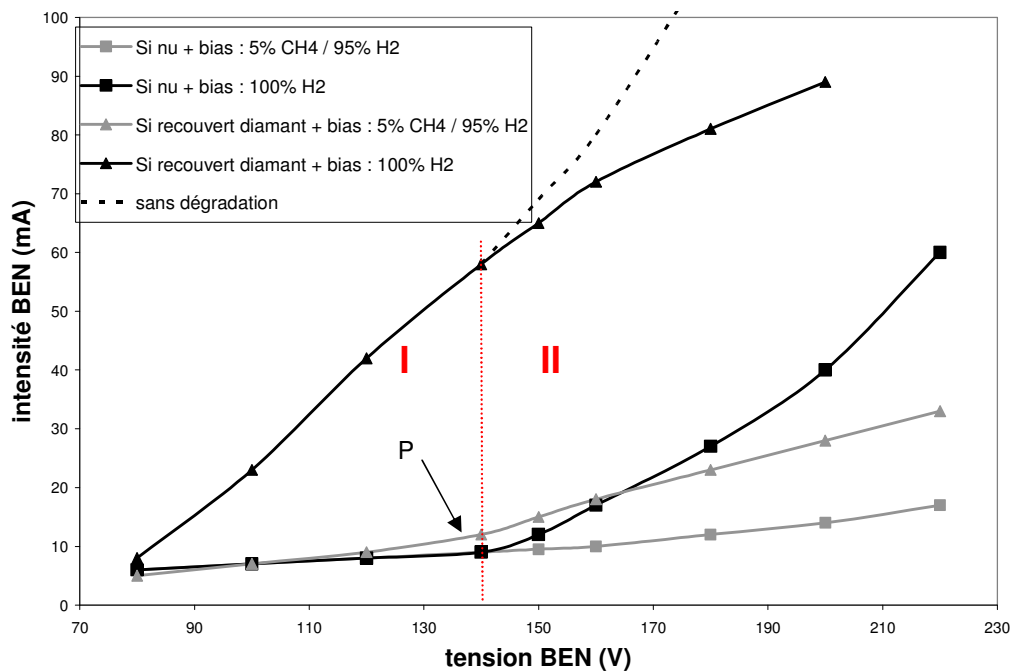


Figure IV-12 : variation de l'intensité en fonction de la tension appliquée pour différentes natures de surface et pour différents mélanges gazeux (décapage : 20 hPa, 30 s, BEN : 26 hPa)

Dans le cas de substrats de Si vierges, et dans des atmosphères d'hydrogène pur ou dilué, l'intensité mesurée pendant la polarisation à basse tension a le même comportement (valeurs constantes, zone I). La double décharge n'est alors pas visible, l'émission secondaire est négligeable.

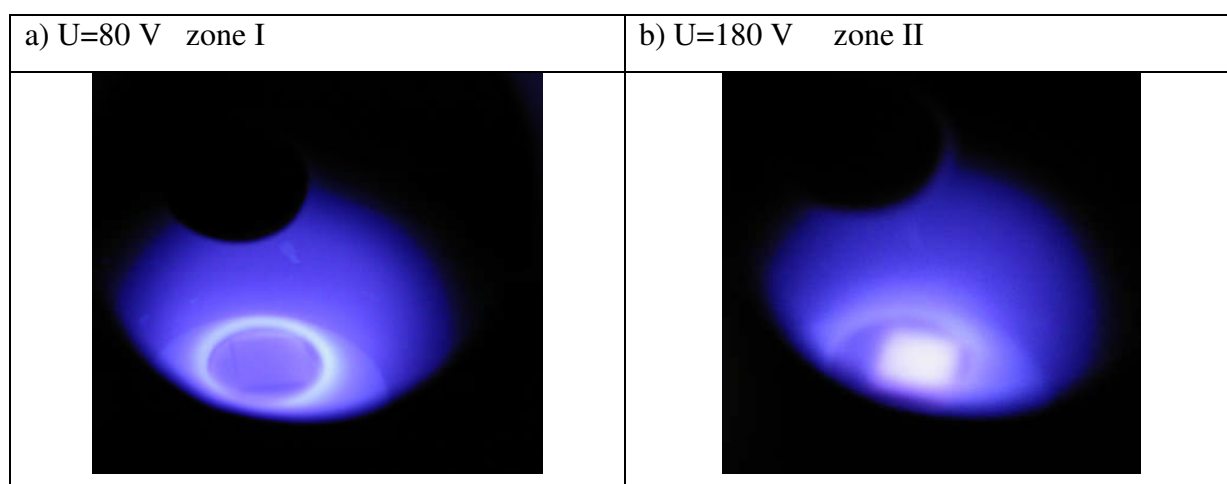


Figure IV-13 : aspect de la double décharge pour différentes tensions

À partir d'une tension seuil, l'émission augmente (zone II), la double décharge apparaît en parallèle puis s'intensifie. Une polarisation réalisée sur un substrat de Si vierge, en présence de H₂ engendre un décrochement sur la courbe I vs U, bien plus marqué que dans une atmosphère contenant du méthane. Soit l'hydrogène favorise l'émission secondaire ou bien active l'ionisation des espèces en présence, soit une augmentation du taux de méthane diminue le taux d'ionisation du plasma. Aussi si la présence de CH₄ conduit à une modification instantanée de la nature électrique de la surface du silicium, l'émission secondaire va changer.

Les courbes montrent clairement que le diamant recouvrant la surface du silicium émet plus d'électrons secondaires que le Si, même à basse tension. L'intensité augmente d'autant plus que la proportion de méthane dans le mélange gazeux est faible. Dans H₂ pur, il semble que la pente diminue au-delà de 140 V, il est possible que la surface soit graphitisée et émette moins après avoir été soumise au bombardement ionique.

Le point d'inflexion P correspond aux tensions pour lesquelles la densité maximale est atteinte dans ces conditions. Le suivi du facteur intensité est un bon indicateur dans la recherche des conditions optimales de germination, pour des paramètres donnés.

IV.4.4 Interdépendance durée et tension

Nos résultats ont montré que des densités de cristaux ainsi que des TER relativement élevés ont pu être obtenus avec des tensions de polarisation pas trop élevées. Pour tenter de réduire encore la tension de polarisation tout en conservant des densités de cristaux acceptables, nous avons ajusté d'autres paramètres (pression légèrement plus basse, durée de BEN plus longue). La durée de l'étape de décapage a été choisie plus courte que pour les essais précédents et la pression a été diminuée permettant d'augmenter le libre parcours moyen des ions ; ces derniers peuvent acquérir plus d'énergie pour un même champ électrique³¹. La Figure IV-14 représente les densités de cristaux et le TER en fonction de la durée du BEN et pour différentes tensions et la Figure IV-24 donne les couples durée/tension du BEN qui permettent d'obtenir des dépôts avec des densités de cristaux de l'ordre de 10^8 cm^{-2} .

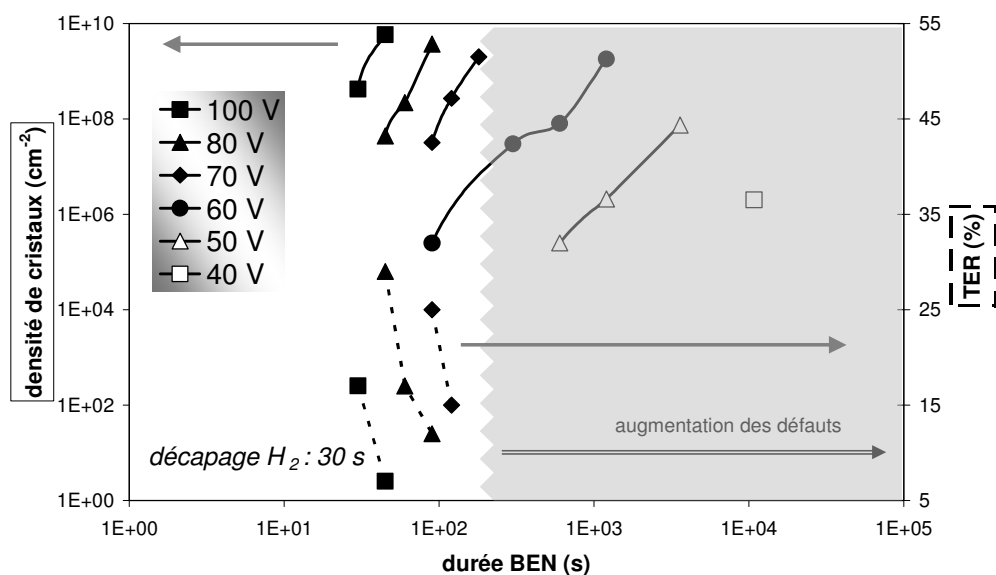


Figure IV-14 : densités de cristaux et TER en fonction de la durée du BEN pour des tensions de 40 à 100 V (décapage : 30 s, 20 hPa, BEN : 10 hPa, 3% CH₄)

Une diminution de la tension du BEN mène à une diminution de l'énergie des espèces qui doit être compensée par une augmentation de la durée de polarisation (t) pour maintenir la densité de charge nécessaire pour initier la germination.

Lorsque que la tension du BEN augmente, le TER optimal correspond à des durées de polarisation plus courtes. Le meilleur taux que nous ayons mesuré était de 30 % pour une tension de 80 V et pour 45 s de BEN (30 s de décapage H₂). Cet échantillon est présenté Figure IV-15 a), les autres micrographies b) et c) montrent la dégradation des cristaux suite à une polarisation trop longue.

Schreck *et al.*³² ont étudié l'influence des paramètres de BEN sur l'orientation azimutale des cristaux (étude DRX sur des films). D'après leurs résultats, à pression fixée (44 hPa) la durée optimale de polarisation pour une mosaïcité minimale est de 10 min à -200 V et de 20 s à -300 V. Les FWHM des courbes de rotation du pôle {220} sont respectivement égales à 4,6° et 7,2°. La diminution de la durée du BEN n'est donc pas automatiquement synonyme d'une meilleure orientation. Les courbes de la Figure IV-14 montrent que pour les plus hautes tensions de polarisation, les densités maximum sont atteintes plus rapidement, le mécanisme de germination est donc accéléré. En conséquence la phase de dégradation décrite plus haut, associée à des durées de BEN trop longues, va commencer plus tôt.

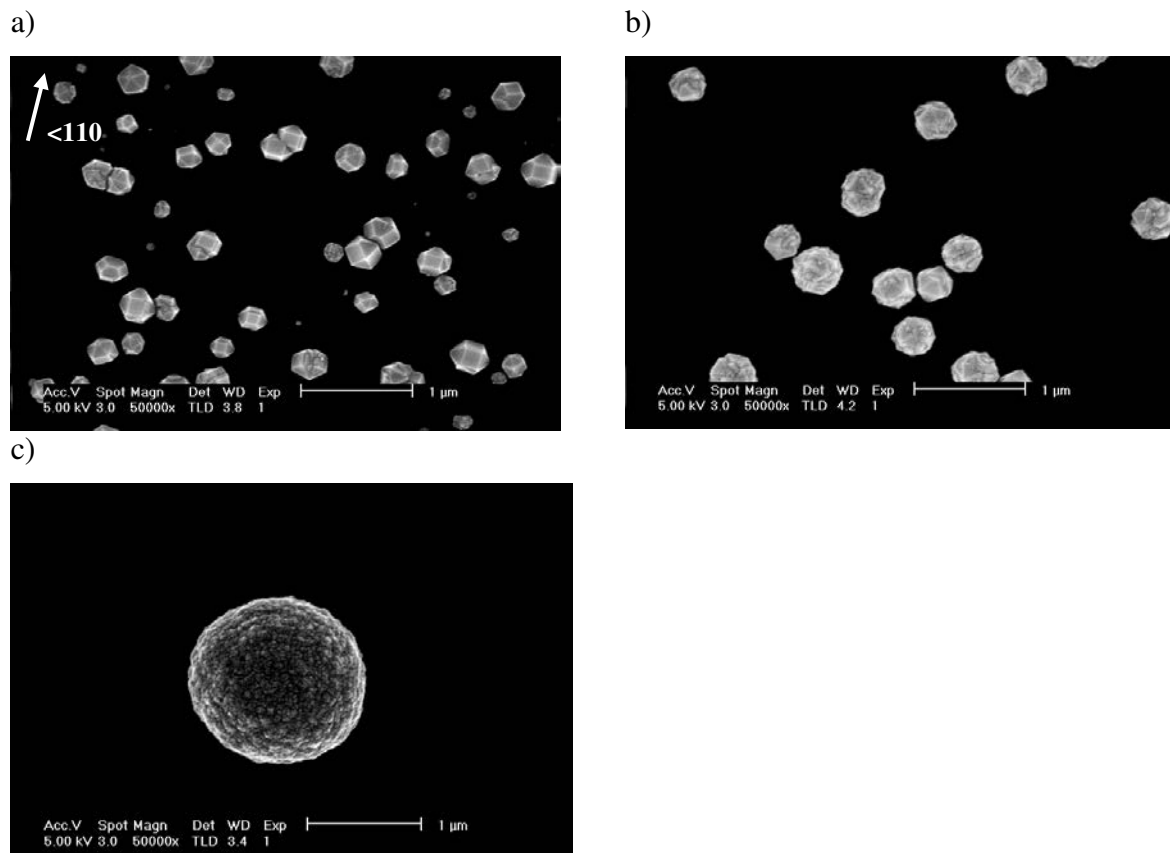


Figure IV-15 : micrographie MEB des échantillons de la figure 15 dont les paramètres de BEN sont: a) U=80 V, t=60 s et b) U=60 V, t=600 s, c) U=40 V, t= 3h00

Nos résultats sont en accord avec les observations de Thüerer *et al.* ²⁷ qui ont montré que l'orientation des cristaux était meilleure pour de faibles tensions, mais en contrepartie ces derniers ont dû prolonger les durées de BEN pour atteindre des densités acceptables. La différence avec nos expériences est une « fenêtre » de temps plus large permettant d'obtenir des dépôts hétéroépitaxiés pour leurs plus faibles valeurs de tensions.

Dans nos expériences, quelle que soit la tension de polarisation et au-delà d'une certaine durée de polarisation (300 s), la microstructure des cristaux se dégrade. Pour des traitements plus longs qu'une heure, des cristaux de type « ballas » se forment.

Schreck *et al.* ont mis en évidence par EBSD une dégradation cristalline de films de diamant soumis à de faibles tensions de polarisation ($U=60$ V) ²¹.

Yugo *et al.* ³³ suggèrent que le nombre de germes de diamant augmente avec une énergie croissante des ions au niveau du substrat, or cette dernière dépend des paramètres du plasma comme le montre la formule proposée par Saito *et al.* ³⁴ :

$$E_{ion} = \frac{A \times V_0}{P} \quad (2)$$

Avec A constante dépendant des paramètres tels que la puissance micro onde
 P pression
 V₀ tension de polarisation

Nous pensons que l'énergie des ions positifs, principalement C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺ n'est pas le principal paramètre critique pour la germination du diamant comme il l'est souvent admis, tout du moins d'un point de vue quantitatif. Le flux d'ions et la durée de polarisation jouent également un rôle important. En effet, pour les plus faibles tensions, nous avons vu que de plus hautes densités de germination peuvent être obtenues en augmentant la durée du BEN ou en augmentant la densité de puissance (Figure IV-9).

Aussi, il faut tenir compte du fait que la densité varie selon une loi gaussienne en fonction de la tension appliquée. Ainsi si $V < V_{max}$, la quantité N de diamant formé est proportionnelle à un facteur du type:

$$(n_i \cdot E_i) \cdot t = (n_i \cdot A \cdot V_i / P) \cdot t \quad (3)$$

Avec n_i nombre d'espèces carbonées activées arrivant sur substrat
 E_i énergie associée à la tension V_i (à pression donnée)
 V_{\max} tension au delà de laquelle la densité diminue (cf courbe $d=f(U_{\text{BEN}})$)
 t durée de la polarisation

Une densité de puissance plus élevée permet d'augmenter le nombre d'espèces carbonées activées sans pour autant modifier la tension. On constate que l'intensité augmente significativement, or cette dernière est caractéristique du flux ionique si $V < V_{\max}$, l'émission secondaire intervenant aux plus hautes tensions. La Figure IV-24 présentée plus loin montre que l'addition du tube permet de diminuer la durée du BEN pour une tension fixée et pour une densité finale de cristaux donnée (ici 10^8 cm^{-2}). On observe ainsi que du diamant s'est formé sur un substrat soumis à une tension de polarisation $U=35 \text{ V}$, ceci pendant une durée limitée (60 s).

Le fait de travailler à plus haute densité de puissance mais à plus faible tension préserve la qualité cristalline des cristaux, comme en témoigne la Figure IV-16. Le paramètre alpha des cristaux, caractéristique de la morphologie, est plus élevé cependant comparé aux expériences à plus faible densité de puissance (on tend vers l'octaèdre), d'où la difficulté de déterminer le taux d'épitaxie.

Dans notre cas où la pression totale était comprise entre 15 et 20 hPa, l'énergie moyenne des ions ne peut dépasser 15-20 eV à cause des collisions inélastiques dans la gaine du plasma^{35,36}. Or le modèle d'implantation ionique proposé par plusieurs auteurs stipule que les ions doivent avoir une énergie moyenne d'au moins 30-35 eV^{37,38} pour pouvoir pénétrer les premières couches atomiques.

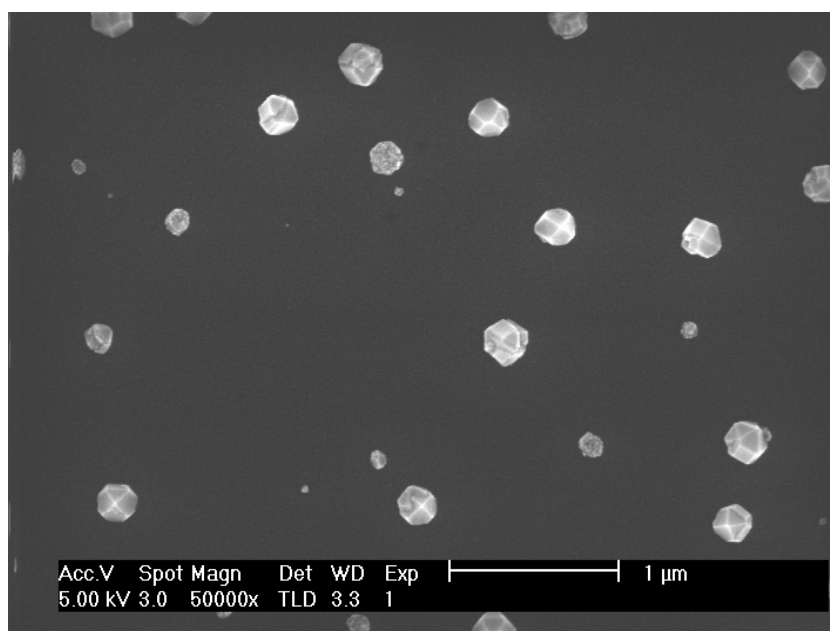


Figure IV-16 : micrographie d'un échantillon préparé avec un tube en quartz, BEN 60 s et 60 V

La possibilité de faire germer du diamant à de très faibles tensions remet en question ce mécanisme. Un autre mécanisme a été avancé plus récemment et stipule que le carbone amorphe peut se transformer en diamant à condition que des espèces avec une énergie minimale de l'ordre de 4-5 eV l'atteignent³⁴ (résultats non publiés de Hirahara *et al.*). Des valeurs d'énergie des ions de $E=5-7$ eV ont été calculées et vérifiées expérimentalement pour des expériences dont les conditions étaient : tensions de 70-100 V. Cette énergie serait suffisante pour casser les liaisons covalentes C-C et former des liaisons sp^3 .

IV.4.5 Variation de la pression

La pression a une influence sur la fréquence des collisions entre les espèces actives, elle joue donc sur leur énergie comme le suggère l'équation (2). La perte d'énergie par collisions est principalement liée aux molécules neutres, prédominantes dans nos conditions puisque le degré d'ionisation est inférieur à 10^{-3} .

Afin d'atteindre des faibles pressions seulement pendant l'étape du BEN, la pression a été ajustée dans les dernières secondes du décapage. Nous avons observé l'évolution des densités et taux d'épitaxie en fonction de ce paramètre (Figure IV-17).

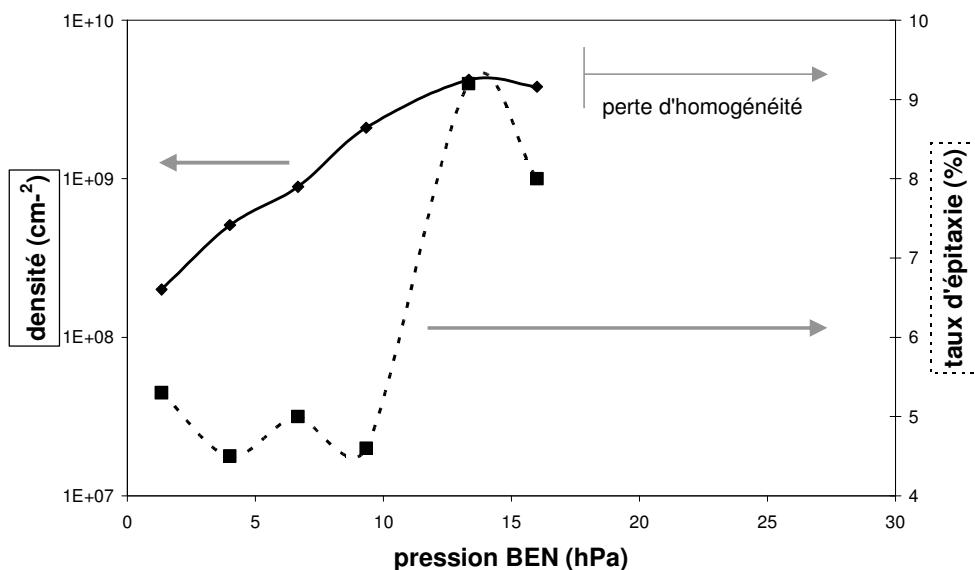


Figure IV-17 : densités et taux d'épitaxie en fonction de la pression du gaz dans l'enceinte pendant l'étape du BEN (décapage : 15 hPa, 60 s, BEN : 45 s, 120 V, 3% CH₄)

Une pression croissante entraîne une légère augmentation de la densité de germination dans nos expériences puis elle chute au delà de 16 hPa car les dépôts ne sont plus homogènes. En effet pour les plus hautes pressions le diamant s'est développé préférentiellement sur les bords de l'échantillon. Cette hétérogénéité pourrait s'expliquer par des différences locales de densités de puissance du plasma liées à un effet de pointe sur les arêtes du substrat et/ou des différences de température. Une pression élevée engendre une contraction de la sphère de plasma et l'échantillon peut ne plus être complètement plongé dans le plasma. Il est donc également possible que la température soit moins homogène sur le substrat. Comme l'ont démontré Chang *et al.*, la localisation de l'échantillon dans la sphère de plasma est très importante en ce qui concerne l'homogénéité du dépôt³⁹. Parallèlement aux observations faites sur le matériau, il est important de noter qu'à partir de cette pression seuil, la décharge ne se stabilise plus sur le silicium. Une autre étude confirme ce que nous avons constaté à savoir qu'aux plus basses pressions (10 hPa) le plasma est plus homogène et la germination plus uniforme³¹.

D'après Marechal *et al.*⁴⁰, sur SiC, à plus haute pression, la tension permettant d'atteindre les densités de cristaux optimales est supérieure (référence à la courbe « densité vs tension » de type gaussienne évoquée au paragraphe IV.4.3).

Cela va dans le sens des résultats antérieurs publiés par notre équipe²⁸ à savoir qu'à plus haute pression, le seuil d'émission secondaire est repoussé vers les plus hautes tensions. Si l'on travaille à basse pression, la tension de polarisation doit être abaissée. À très basse pression l'énergie des espèces est telle qu'il est même possible de faire germer du diamant sur du silicium à hauteur de 10^{10} cm⁻² sans polariser le substrat (conditions : HFCVD, plasma CH₄/H₂ = 2%, 0,13 à 1,3 hPa)⁴¹.

La densité de cristaux diminue si la pression passe de 13 à 1,3 hPa (Figure IV-17), contrairement à ce que la relation (3) prévoit. En effet nous avons travaillé à tension constante et la tension de polarisation optimale à 13 hPa ne l'est plus à 1,3 hPa. Elle est alors trop élevée, et on se retrouve dans une configuration où $V > V_{\max}$.

Plusieurs études ont mis en évidence une baisse des densités de cristaux avec des pressions croissantes^{42,43}. Soit ces conditions correspondent au « côté gauche » de la courbe $d=f(U)$ ($V < V_{\max}$), soit la décroissance des densités est à associer à une perte d'homogénéité (dépôt en périphérie seulement), comme nous l'avons constaté au-delà de 16 hPa.

Sur la Figure IV-18, on constate que l'intensité baisse significativement lorsque la pression augmente, à tension constante. Cette caractéristique peut s'expliquer par des recombinaisons ions/électrons résultant de collisions plus nombreuses et/ou par une diminution de l'émission secondaire. Saito *et al.* ont observé un comportement semblable de I vs pression³⁴.

L'orientation des cristaux est favorisée à partir d'une pression seuil, en effet l'augmentation du TER est plutôt abrupte entre 10 et 13 hPa. Quand la pression augmente, le libre parcours moyen des espèces est plus faible et les espèces sont moins énergétiques car elles subissent plus de collisions inélastiques. Il est donc probable que les germes subissent une dégradation moindre lorsqu'ils sont soumis à une polarisation. Ils seraient ainsi plus nombreux à « résister » au bombardement et moins fautés.

D'autres études suggèrent que l'alignement des cristaux a tendance à s'améliorer aux plus hautes pressions. D'après J.C. Arnault⁴⁴, la part de cristaux orientés est plus importante au dessus de 26 hPa. Il faut prendre en compte le fait que cette valeur limite est caractéristique d'une configuration de réacteur. Selon Abu Sulik *et al.*⁴³, la qualité structurale du diamant augmente si l'on passe d'une pression de 7 à 40 hPa.

Contrairement aux résultats précédents, Sun *et al.*³¹ affirment qu'une baisse de pression permettrait d'augmenter la surface de diamant orienté.

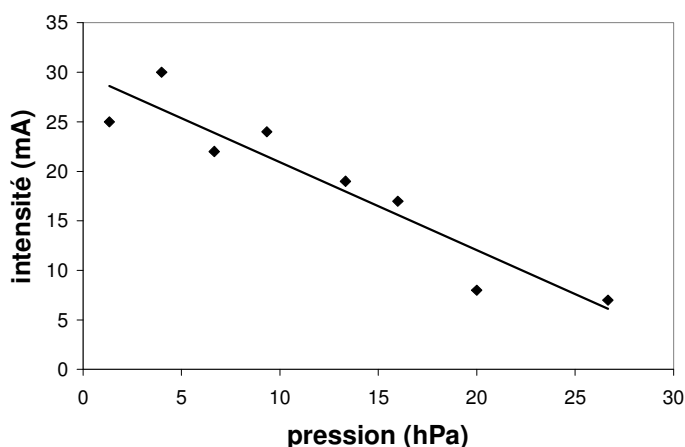


Figure IV-18 : variation de l'intensité en fonction de la pression fixée pendant l'étape du BEN

IV.4.6 Variation de la température

La température ne pouvant pas être modifiée spontanément au moment de la polarisation, la puissance du chauffage par induction est tenue constante depuis l'étape de décapage jusqu'à la fin de la polarisation. On néglige donc l'effet de la variation de température pendant le décapage dans nos interprétations.

Les courbes de densités en fonction de la température sont des gaussiennes avec un optimum avoisinant 825°C dans nos conditions expérimentales (expériences sans tube). Les TER semblent suivre la même tendance (cf Figure IV-19). À partir de 750°C, la polarisation commence à être efficace. Des températures inférieures à 700° ne sont pas favorables à la germination, les densités atteintes sont insuffisantes. D'après May⁴⁵, la température du substrat doit effectivement dépasser 700°C pour assurer la formation de diamant plutôt que de carbone amorphe.

On relève dans la littérature de très faibles densités en deçà de 675°C³² et des augmentations notables entre 670 et 700°C⁴⁶. Cependant, d'après Schreck *et al.*³², la température n'aurait pas d'influence marquée sur la densité de cristaux de diamant dont la germination est assistée par BEN.

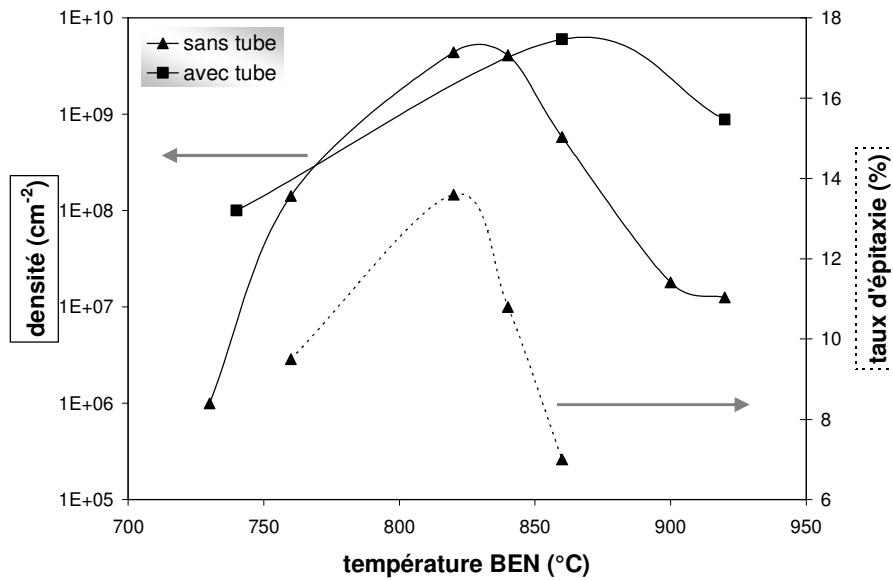


Figure IV-19 : influence de la température sur la densité de cristaux et le taux d'épitaxie (décapage : 60 s, 20 hPa, BEN : 60 s, 13 hPa, 120 V, 5% CH₄)

Un comportement des densités semblable à celui constaté sur nos échantillons a été reporté dans le cadre d'études sur substrats prétraités mécaniquement. Abu Sulik *et al.*⁴³ ont observé une augmentation de la densité de 650°C à 700°C suivie d'une diminution de 700°C à 950°C. Il faut noter que la température a été modifiée en augmentant la puissance micro-onde, à pression constante ce qui induit une variation de la densité de puissance et peut modifier l'interprétation. Mc master *et al.*⁴⁷ dont les investigations portent sur les variations de la composition des gaz en fonction de la température du substrat (à puissance micro-onde constante) suggèrent que les modifications de température à la surface du substrat changent la cinétique des réactions à l'origine de la germination du diamant.

D'après les expériences de Schwarz *et al.* ⁴⁸ qui pratiquent également la germination assistée par rayage du substrat, la densité de germes diminue lorsque la température augmente de $T = 835^{\circ}\text{C}$ à 875°C : elle passe de $4,5 \times 10^6$ à 10^3 cm^{-2} . Ces derniers justifient cette variation par l'augmentation de la taille critique des germes, à plus haute température.

La diminution de la densité de cristaux aux plus hautes températures pourrait résulter des phénomènes de désorption, en témoigne la formule de la vitesse de désorption en $\exp(-k/T)$ ⁴⁸. La diffusion étant activée aux hautes températures, elle pourrait aussi être associée à ce phénomène. En effet autour d'un germe il existe une surface d'exclusion au sein de laquelle la formation d'un autre germe n'est pas favorisée car tout le carbone arrivant dans cette zone est redistribué vers un germe central.

Nous avons mesuré de légères variations de l'intensité lorsque la température a été modifiée (Figure IV-20). Les maxima des deux courbes, semblent correspondre aux températures favorisant les densités maximum.

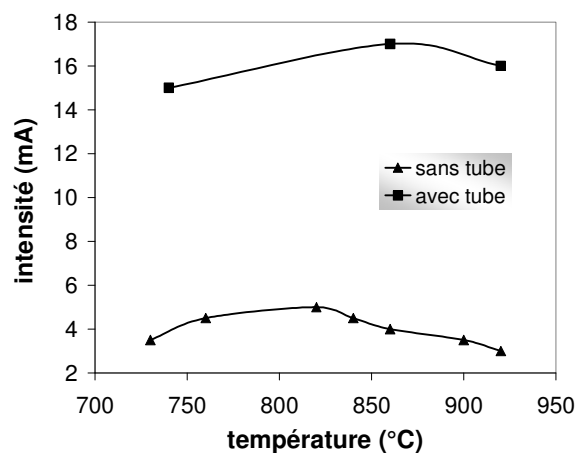


Figure IV-20 : variation de l'intensité en fonction de la température

L'émission électronique de la surface du substrat étant un processus thermiquement activé, pourrait justifier ces observations. De plus, la conductivité du silicium varie avec la température.

D'un point de vue de l'orientation du diamant, nous avons observé qu'il y avait une température optimale correspondant également aux densités maximales.

Dans son article de revue, J.C. Arnault ⁴⁴ évoque des expérimentations ayant mis en évidence une réduction de la part de cristaux orientés au delà de 875°C, et explique que l'épitaxie est d'autant plus favorisée que l'on évite la formation de carbone amorphe.

L'étude de Maréchal *et al.* ⁴⁰, portant sur du diamant élaboré par ECR-MPCVD sur SiC, révèle une tendance des taux de particules orientées en fonction de la température proche de celle constatée lors de nos expérimentations. Pour une polarisation de -90 V, une pression de travail de 2,7 hPa et une température de 750°C, un taux de cristaux orientés maximal de 20% est reporté. Au-delà et en deçà de cette température, ce taux tend vers zéro.

Contrairement aux observations précédentes, d'après Schreck *et al.* ³² la variation de température sur une fourchette de 675 à 905 °C aurait peu d'influence sur l'épitaxie.

IV.4.7 Variation du pourcentage de méthane

Nous avons préparé plusieurs échantillons, en modifiant uniquement la teneur en méthane du mélange gazeux pendant le BEN. La densité est constante lorsque le taux de méthane fixé pendant la polarisation passe de 2 à 15 % dans nos conditions expérimentales, par contre pour un taux inférieur à 2 %, elle chute (Figure IV-21).

Dans l'étude de Maréchal *et al.* déjà citée précédemment ⁴⁰, un comportement similaire se dégage. Une augmentation importante de la densité de 10^6 à 10^8 cm⁻² est à noter pour des taux de méthane variant de 0 à 4 % mais au delà, elle stagne.

En parallèle à cette analyse, nous avons suivi les intensités pendant l'étape de polarisation, et nous avons constaté que I diminuait quasiment linéairement avec des taux de méthane croissants tout comme Saada *et al.* ⁴⁹. Nous pensons que cette baisse de l'intensité avec l'augmentation du taux de méthane, peut s'expliquer par une modification de l'émission secondaire. Les espèces carbonées ionisées présentent une section efficace de collisions plus importante que l'hydrogène. Cette perte de mobilité est associée à une perte d'énergie ayant pour conséquence la diminution de l'émission secondaire du substrat. Il a été démontré effectivement que l'énergie des espèces carbonées baissait si le pourcentage de CH₄ augmentait à tension fixée (200 V) ⁵⁰.

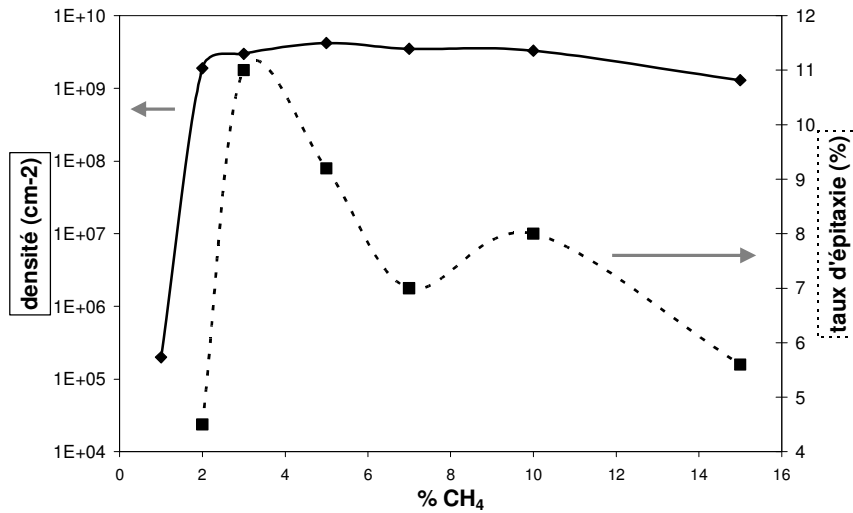


Figure IV-21 : influence du pourcentage de méthane pendant le BEN sur la densité et les taux d'épitaxie (décapage : 20 hPa, 60 s, BEN : 13 hPa, 45 s, 120 V)

Toutefois une tendance inverse de l'évolution de l'intensité a été reportée dans d'autres travaux^{30, 51}. Cette différence s'explique probablement par la fourchette de tensions dans laquelle nous travaillons, c'est-à-dire selon que l'on soit dans le domaine de tension où il y a de l'émission secondaire ou pas.

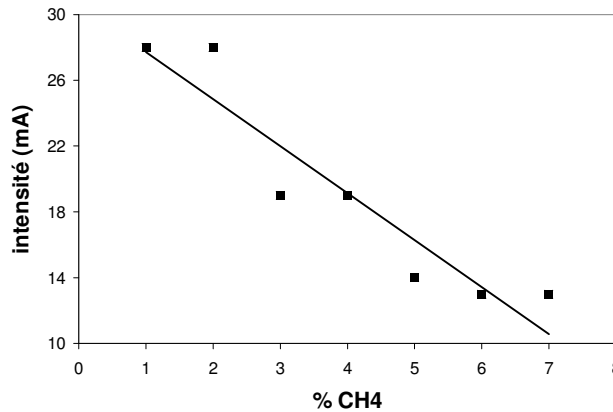


Figure IV-22 : variation de l'intensité de polarisation en fonction du pourcentage de méthane dans le mélange gazeux

Gicquel *et al.*⁵² ont suivi les caractéristiques du plasma lorsque la concentration de méthane augmente. La concentration en hydrogène atomique diminue, le décapage des phases graphitiques sera donc moins efficace. Cet aspect peut expliquer la baisse des taux d'épitaxie.

Robertson *et al.* ont étudié les comportements $d=f(U_{BEN})$ pour différents pourcentages de méthane ²⁶. Les largeurs à mi-hauteur des courbes ainsi que la valeur maximale de la tension pour chacune d'elles diminuent avec des taux de CH₄ décroissants (cf Figure IV-23). Cela signifie qu'il est possible de s'écarter rapidement des conditions de germination aux faibles pourcentages de méthane lorsque l'on fait varier la tension de polarisation et explique vraisemblablement la chute rapide des densités observées dans notre cas entre 2 et 1% de CH₄.

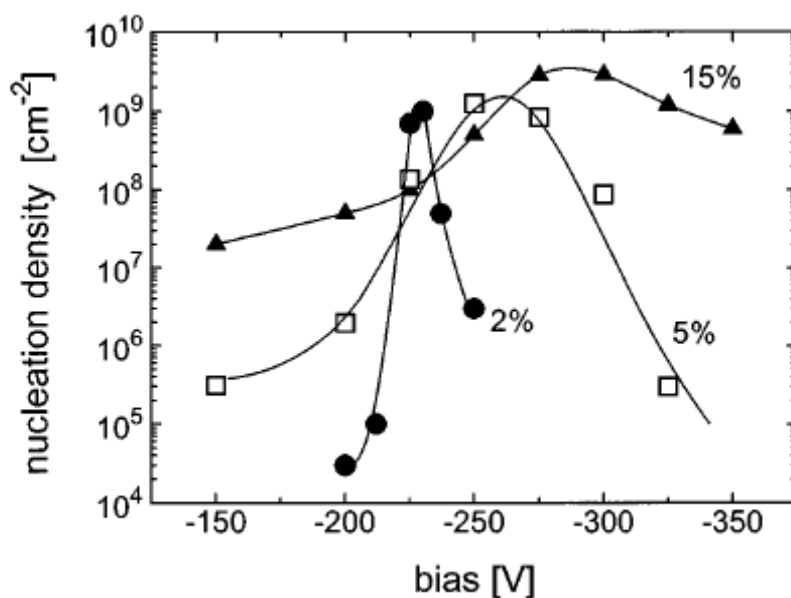


Figure IV-23 : densité de germination vs tension de polarisation pour 2%, 5%, et 15% de méthane concentration.

Dans le cas d'échantillons prétraités par sablage, il a été démontré par Raman que les phases non diamant apparaissent au-delà de 4% de méthane introduit pendant l'étape de germination ⁴³. Dandy *et al.* ⁵³ ont vérifié également l'influence de cette teneur en CH₄ sur la morphologie du diamant : pour une fraction molaire inférieure à 0,5 % il y a peu de germes mais ils sont bien facettés, alors que si cette dernière dépasse les 2 %, elle va contribuer à former des composés non diamants.

IV.4.8 Influence de la densité de puissance du plasma

Pour augmenter la densité de plasma dans l'environnement de notre échantillon, nous avons utilisé un tube quartz dont les caractéristiques géométriques ont permis de confiner le plasma. Ce dernier a été préalablement recouvert de SiNx pour éviter une pollution par de l'oxygène, élément inhibiteur de la germination du diamant sur silicium. Le confinement du plasma engendre une augmentation de la température que nous avons compensée par un chauffage moins important du porte échantillon afin d'isoler l'influence du facteur « densité de puissance ». Il faut préciser que l'installation du tube nécessite l'ouverture du réacteur, ce dernier est donc resté en place pendant les étapes de décapage, germination et croissance afin d'éviter une éventuelle pollution après décapage.

Les TER des échantillons préparés avec le tube en quartz n'ont pas pu être mesurés, la difficulté à réaliser ces analyses est liée au paramètre alpha qui tend vers 3 (octaèdre) dans ces conditions particulières de dépôt. Une augmentation du paramètre alpha a été également constatée dans les expérimentations de Silva *et al.*⁵⁵. Les faces (100) ne sont alors pas discernables comme le montre la Figure IV-16.

Nous avons vu (Figure IV-9) qu'une augmentation de la densité du plasma déplace le maximum de la courbe densité vs tension vers les basses tensions, l'énergie nécessaire pour entrainer la germination par BEN est donc plus faible pour une durée de traitement fixée.

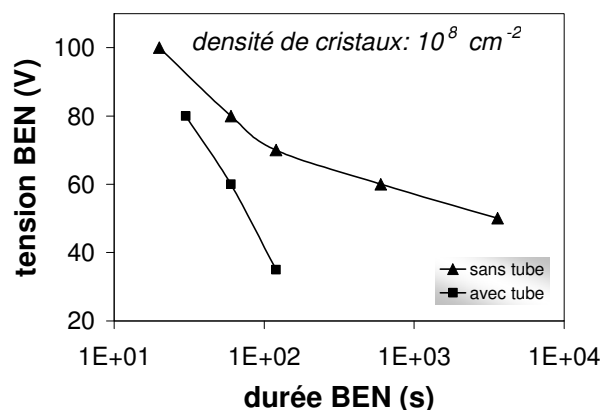


Figure IV-24 : durée de BEN nécessaire pour obtenir une densité de cristaux donnée à différentes tensions pour des expériences avec ou sans tube en quartz

Sur la Figure IV-24 des synthèses débouchant sur des densités de cristaux identiques, réalisées à différentes densités de puissance sont comparées. Dans les deux cas, nous constatons que la durée du BEN doit être d'autant plus grande que la tension du BEN diminue pour atteindre une densité de cristaux donnée. De plus, si la densité de plasma est plus élevée, à tension égale, la durée de BEN nécessaire pour atteindre une densité donnée est plus faible. Dans cette configuration, nous avons pu conserver des densités relativement élevées, de l'ordre de 10^8 cm^{-2} ainsi qu'une bonne homogénéité, alors que la tension de polarisation a été abaissée à des valeurs très basses (35 V).

Sur les Figure IV-11 et Figure IV-20, il apparait clairement que l'intensité augmente considérablement avec la densité de puissance. En d'autres termes, la concentration ionique et/ou électronique augmente à énergie constante quand la densité du plasma augmente. Pour des durées de BEN identiques, cela correspond à une augmentation du flux total d'ions dans la double décharge. La même densité de cristaux peut être obtenue sur deux échantillons sur lesquels des tensions différentes ont été appliquées si le même flux total est maintenu pendant le BEN (Figure IV-24).

Les expériences de Vandebulcke *et al.*⁵⁴ suggèrent également que la densité de cristaux augmente avec une densité de puissance croissante.

D'après Silva *et al.*⁵⁵, des densités de puissance élevées permettent d'augmenter la qualité cristalline (pureté de la phase diamant) ainsi que la vitesse de croissance du diamant. La concentration en atomes d'hydrogène augmente si la densité puissance augmente, ce qui peut expliquer un décapage optimal des phases graphitiques.

Une autre hypothèse pouvant justifier le fait que la germination est favorisée dans ces conditions de dépôts, c'est-à-dire à plus haute densité de puissance du plasma avec une décharge confinée dans un tube en quartz/SiNx, est la modification de l'état de surface du substrat après traitement. En effet, comme le montre la Figure IV-25, nous avons constaté que l'utilisation du tube engendrait une « *strip* structure » identique à celle observée dans plusieurs études, dans le cadre de dépôts de SiC^{56,57}.

On peut se demander si cette structure provient du Si pulvérisé puis redéposé (silicium du tube en quartz recouvert de SiNx ou du substrat), de l'interaction du silicium avec du carbone ou si c'est lié simplement à une densité de puissance plus importante. L'aspect du substrat est différent de celui que l'on observe classiquement après germination suivie d'une

courte croissance et sans tube, où la surface est relativement lisse avec des *voids* localisés (cf chapitre III).

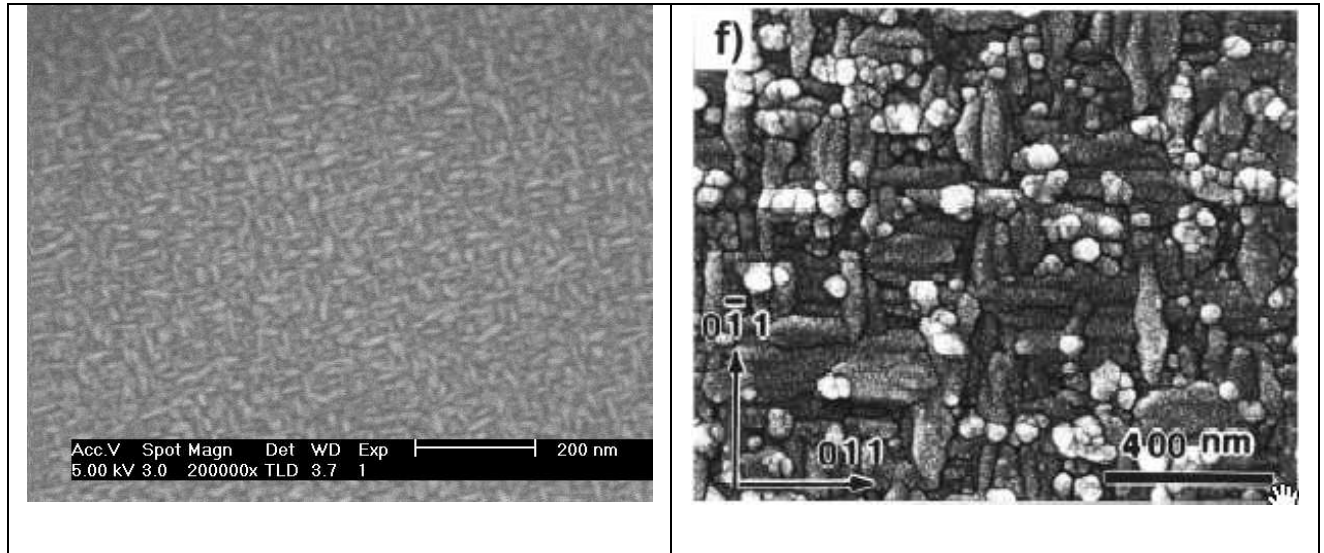


Figure IV-25 : a) surface du substrat après germination et étape de croissance de 30 min en présence d'un tube b) structure observée dans le cadre de la croissance de SiC sur silicium avec comme mélange gazeux, $\text{SiH}_4/\text{CH}_4/\text{H}_2$ ⁵⁷

Cette structure ressemble aussi à du SiC massif ayant subi un traitement BEN, on la retrouve par exemple dans l'article de Arnault *et al.* ⁵⁸. Enfin nous l'avons également associée à des structures observées à l'interface diamant/silicium par MET ¹² de longueur 30-50 nm et largeur inférieure à 10 nm. Il s'agit donc certainement d'un carbure associé à l'interaction du carbone avec le silicium.

IV.5 Intérêt des techniques d'imagerie en orientation pour l'étude des films minces

Pour mieux appréhender les mécanismes de germination du diamant épitaxié sur silicium il est intéressant d'analyser quantitativement l'orientation des cristaux de diamant près de l'interface et même plus haut dans le cas d'un film mince. Nous avons vu qu'il était possible de mesurer des taux d'orientation (TER) par analyse d'image sur des cristaux isolés

de diamant, mais cette démarche a ses limites dans la mesure où nous avons analysé seulement les cristaux épitaxiés. Les autres cristaux, fautés ou caractérisés par des relations d'orientations différentes avec le substrat peuvent apporter une information complémentaire quant aux phénomènes régissant ou non l'épitaxie. Des analyses peuvent être réalisées par MET à l'interface substrat/film par exemple, mais ces mesures sont seulement locales^{59,60}. La diffraction des rayons X, souvent utilisée pour accéder à la texturation des films s'applique seulement à des échantillons ayant une épaisseur minimale de quelques microns et donne des résultats intégrant toute l'épaisseur du film occultant la structure dans la zone interfaciale. En conséquence cette technique n'est pas appropriée pour étudier la distribution en orientation des cristaux près du substrat.

La microscopie d'imagerie en orientation est une bonne alternative pour déterminer la distribution en orientation des cristaux à différents niveaux du film et aussi pour étudier les modifications de surface du substrat.

Quelques travaux concernant des investigations sur le diamant par EBSD ont été publiés récemment. Geier *et al.*⁶¹ ont analysé la région proche de l'interface pour visualiser les macles présentes dans les cristallites individuellement. Yoda *et al.*⁶² ont déterminé la mosaïcité en surface d'un film de diamant épais et hautement orienté. Chen *et al.*⁶³ ont reconstruit une microstructure en trois dimensions en acquérant des cartographies d'orientation à différents niveaux dans un film de diamant puis en les superposant.

IV.5.1 Paramètres de synthèse du film étudié

Nous avons utilisé une technique d'imagerie en orientation basée sur l'acquisition de clichés diffraction d'électrons en faisceau convergent (CBED) au MET pour caractériser la distribution en orientation des cristaux sur un film de diamant hautement orienté. La technique EBSD nécessitant des surfaces à analyser très lisses, il s'est avéré difficile de la mettre en œuvre sur nos échantillons de diamant relativement rugueux. Cependant les modifications du substrat sur ce même échantillon ont été étudiées par EBSD.

Le film a été synthétisé dans des conditions différentes de celles des échantillons présentés au début de ce chapitre (pas de système de chauffage par induction). Le réacteur MPCVD utilisé est décrit par ailleurs⁶⁴. Le substrat de silicium (100) a été dégraissé dans l'acétone, rincé à l'éthanol et passivé une minute dans HF. Une fois inséré dans le réacteur

l'échantillon a été décapé puis il a subi un long traitement de carburation avant la germination initiée par BEN.

Tableau IV-2 : conditions d'élaboration du film mince de diamant

	Décapage H₂	carburation	BEN	croissance
durée (min)	20	180	9	280
CH₄ vol%	0	1	5	0,6
H₂ vol%	100	99	95	74,4
Ar vol%	0	0	0	25
Débit total (sccm)	320	320	320	320
Pression (hPa)	45	35	19-22	40-45
Puissance μ-onde (W)	850	850	650	380
Tension BEN (V)	0	0	-200	0

Les paramètres d'élaboration sont reportés dans le Tableau IV-2. L'épaisseur du film est de 1,5 μm et la taille des grains en surface d'environ 500 nm.

IV.5.2 Caractérisation de la surface substrat après croissance

Nous avons déterminé la direction Si $\langle 110 \rangle$ de l'échantillon massif par EBSD. Il est possible d'obtenir des clichés de diffraction du substrat sur les bords de l'échantillon étant donné que des zones nues subsistent entre les cristaux de diamant isolés (Figure IV-26).

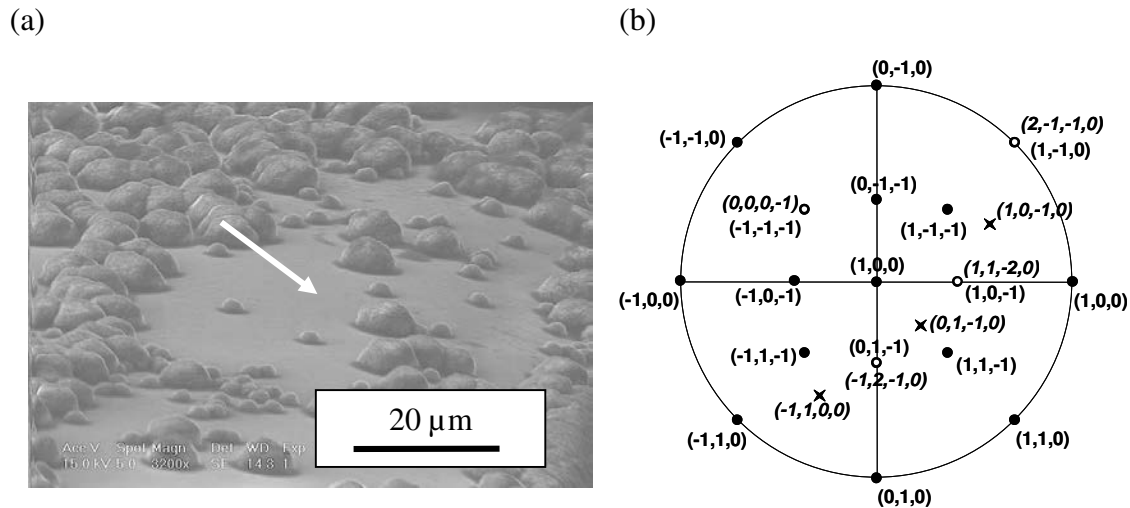


Figure IV-26 : (a) image MEB du bord du substrat de silicium . La flèche blanche indique la zone libre de diamant où ont été entreprises les mesures EBSD (b) Projection stéréographique montrant la relation d'orientation entre SiC et Si dans la zone désignée Fig. 1a.

Les pôles $\{2-1-10\}\alpha\text{-SiC}$, $\{0001\}\alpha\text{-SiC}$, $\{10-10\}\alpha\text{-SiC}$ sont représentés par des croix, et les pôles $\{001\}\text{Si}$, $\{111\}\text{Si}$, $\{110\}\text{Si}$ par des points noirs. Les pôles communs sont dessinés comme des cercles ouverts.

Avec une tension d'accélération de 15 kV, les clichés EBSD ont été indexés en utilisant les données cristallographiques du polytype $\alpha\text{-SiC}$ (groupe spatial $P_{6/m}mm$), avec les paramètres de maille $a=0,308$ nm et $c=0,503$ nm (JCPDS 29-1126). Pour obtenir des clichés Kikuchi du silicium la tension a été augmentée à 25 kV afin que le faisceau d'électrons pénètre plus profondément dans le substrat. Nous avons balayé l'équivalent de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$, surface correspondant à 260 points analysés. Presque tous les points ont révélé la même orientation pour le SiC par rapport au silicium. Elle est caractéristique de l'épitaxie de $\alpha\text{-SiC/Si}$: $(0001)\alpha\text{-SiC}/(111)\text{Si}$ et $[2-1-10]\alpha\text{-SiC}/[1-10]\text{Si}$. Cette relation est déduite de la correspondance des pôles présentée Figure IV-26b).

Nous pouvons nous interroger quant à la présence de carbure de silicium hexagonal, au vu des résultats obtenus précédemment, où seul du carbure cubique a été mis en évidence. Une explication plausible est la différence de température lors de l'élaboration du diamant. La Figure IV-27 synthétise les conditions pour lesquelles se forment respectivement les carbures de silicium cubique et hexagonal. Pour des flux de carbone importants (c'est le cas pendant l'étape de carburation) et à basse température, la forme allotropique α du SiC est favorisée thermodynamiquement ⁶⁵.

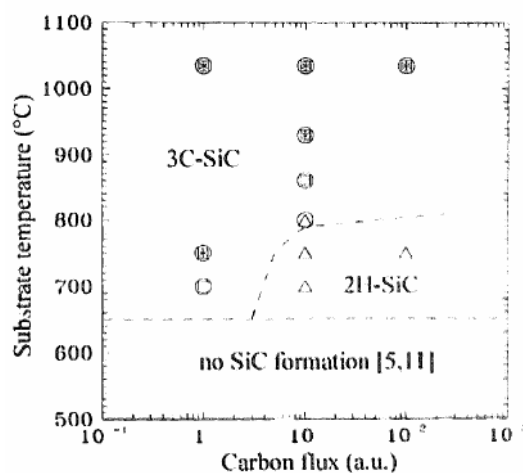


Figure IV-27: nature des dépôts sur silicium Si<111> en fonction du flux d'atomes de carbone et de la température du substrat ⁶⁵

La présence de la phase α -SiC sur le silicium a été détectée sur le bord de l'échantillon où la densité de cristaux est faible sur une largeur de 200 μm (phénomène dû à l'effet de bord souvent observé pendant l'étape du BEN ²⁸). Les conditions de plasma pendant la germination et la croissance sont probablement légèrement différentes comparé au centre de l'échantillon c'est pourquoi d'autres investigations doivent être menées pour confirmer la présence de ce type de SiC entre le film et le substrat sur toute la surface. α -SiC a déjà été détecté à l'interface entre un substrat de silicium et un film de diamant déposé par MPCVD ⁶⁶ même si la présence de SiC cubique est évoquée bien plus fréquemment dans la littérature ^{67,68}. Dans le cas de la relation d'épitaxie mise en évidence dans ce travail l'écart des distances interréticulaires est de 19,8% entre $\{11-20\}\alpha\text{-SiC}$ et $\{220\}\text{Si}$, ce qui est proche de l'écart reporté entre la forme cubique de $\beta\text{-SiC}$ et Si. La même relation d'épitaxie a déjà été mise en évidence, mais entre un film de diamant hétéroépitaxié préparé par MPCVD assisté par polarisation et son substrat monocristallin de 6H-SiC ⁶⁹.

IV.5.3 Distribution en orientation des cristaux dans le film mince

Comme il a été observé par MEB (cf Figure IV-28) la majorité des arêtes $\langle 110 \rangle$ des facettes $\{100\}$ des cristaux de diamant sont alignées avec la direction cristallographique $\langle 110 \rangle$ du substrat sous-jacent. Cependant il reste toujours une petite proportion de cristaux orientés aléatoirement parmi ces derniers.

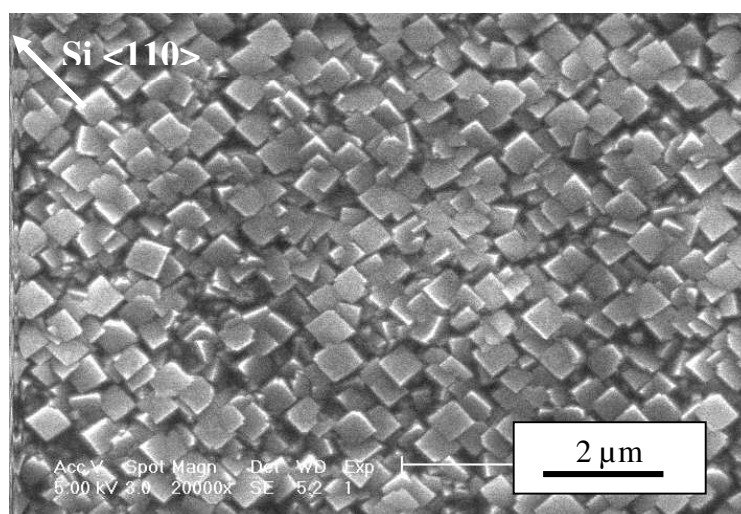


Figure IV-28: micrographie MEB de la surface du film de diamant hautement orienté

Une lame mince a été préparée à partir d'une paillette de ce film obtenue après dissolution du substrat, de la même manière que les échantillons présentés dans le chapitre III, puis un amincissement ionique a été réalisé côté interface. Cet échantillon a été caractérisé par imagerie en orientation au MET.

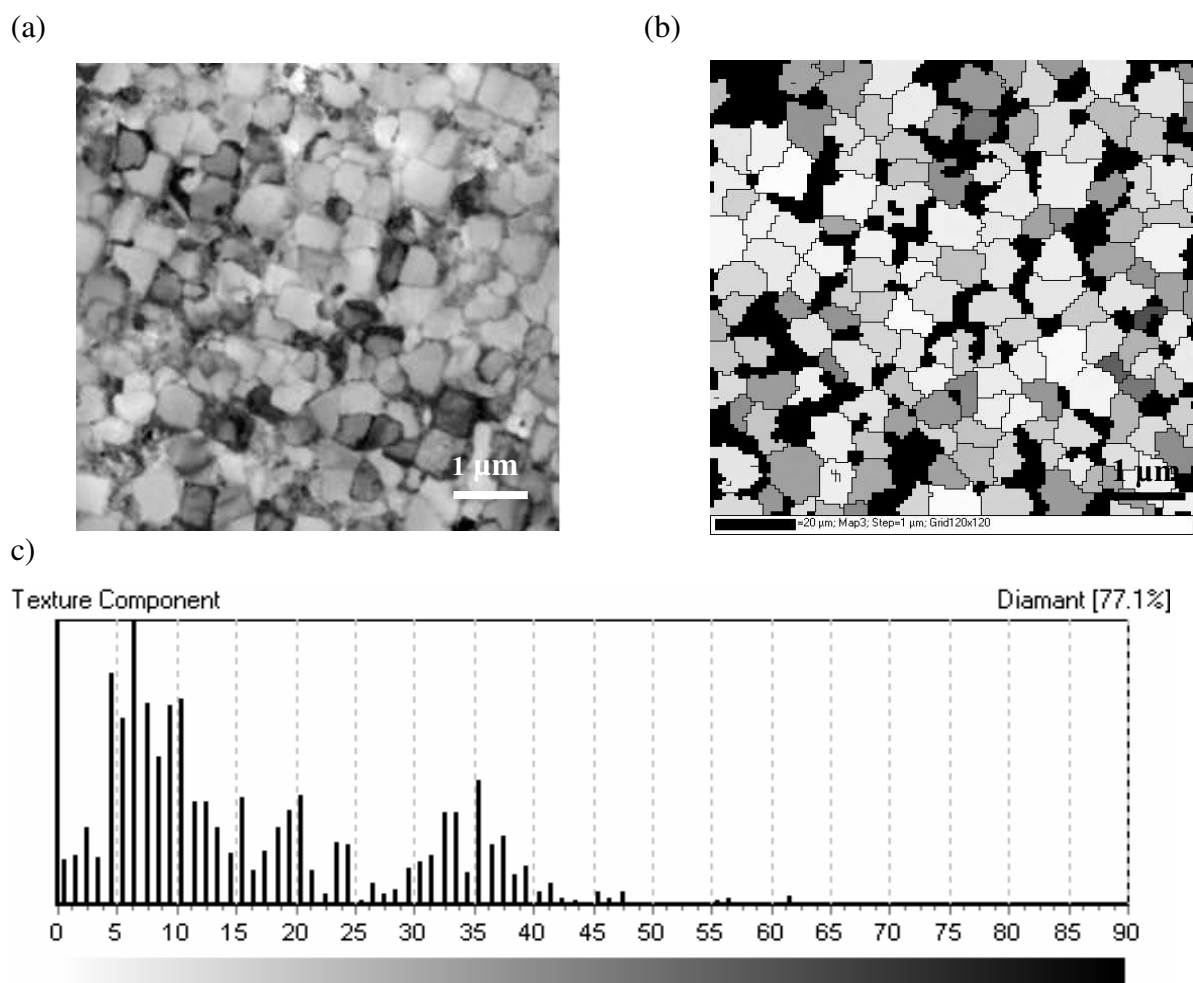


Figure IV-29 :

(a) image MET en champ clair d'une lame mince correspondant à l'extrême surface d'un film de diamant de 1,5 μm.

(b) cartographie en orientation de la région représentée figure a) et obtenue par la technique de cartographie en orientation. L'échelle des gris est définie d'après l'angle de désorientation avec l'orientation idéale $\{100\}\text{Si} // \{100\}\text{Dia}$, $[010]\text{Si} // [011]\text{Dia}$

(c) Diagramme représentant la fraction de pixels correspondant à chaque valeur de désorientation.

La grille de 5x5 μm qui a été scannée est présentée Figure IV-29a). Un angle de désorientation par rapport à l'orientation idéale a été déterminé pour chaque pixel. Il correspond à la rotation angulaire nécessaire pour amener la maille du cristal associée à chaque pixel en coïncidence avec une maille cristalline de référence autour d'un axe qui leur est commun. Nous avons pris l'orientation idéale comme référence pour calculer l'orientation du diamant: elle correspond au centre des pics de la figure de pôle présentée Figure IV-30a).

Les cristaux que l'on devine sur l'image de la Figure IV-29b) sont colorés selon les niveaux de gris définis sur la bannière de la Figure IV-29c). Les pixels noirs sur la cartographie correspondent aux points non indexés (23% des pixels) restant après la procédure de filtration qui a été appliquée aux données brutes. Elle consiste à supprimer les points pour lesquels l'indexation est incertaine. Le cliché peut être difficile à indexer dans les zones avec de nombreux défauts, comme les joints de grains, ou bien les zones trop fines générant des clichés de pauvre qualité avec respectivement des clichés superposés ou bien des intensités de diffraction trop basses. Deux grains sont délimités par un trait noir fin quand leur désorientation est plus importante que 2° . Comme schématisé sur la bannière de la Figure IV-29c) les cristaux les mieux orientés sont clairs et les gris s'assombrissent lorsque l'angle de désorientation augmente. L'histogramme donnant la fraction de pixels en relation avec l'angle de désorientation révèle que la distribution en orientation est caractérisée par deux pics principaux s'étendant autour de 7° and 35° .

La figure de pôle $\{100\}$ de la Figure IV-30a) a été obtenue à partir des angles d'Euler de chaque pixel analysé. Nous avons défini l'orientation idéale du diamant comme suit : $\{100\}_{\text{Dia}} // \{100\}_{\text{Si}}$ et $[011]_{\text{Dia}} // [011]_{\text{Si}}$ d'après la relation cristallographique observée Figure IV-28. Sur la figure de pôle $\{100\}$ la plupart des points sont diffusés autour des pôles principaux ce qui signifie que les cristaux sont préférentiellement orientés. Cependant une petite proportion est dispersée régulièrement le long de la circonférence de la figure de pôle. Elle correspond à des cristaux qui sont désorientés azimutalement d'environ $\pm 30^\circ$ autour de l'orientation idéale. Le diagramme Figure IV-29c) donne une information plus précise et quantitative concernant ces orientations et la dispersion : seulement 1% des pixels sont parfaitement orientés par rapport à l'orientation idéale.

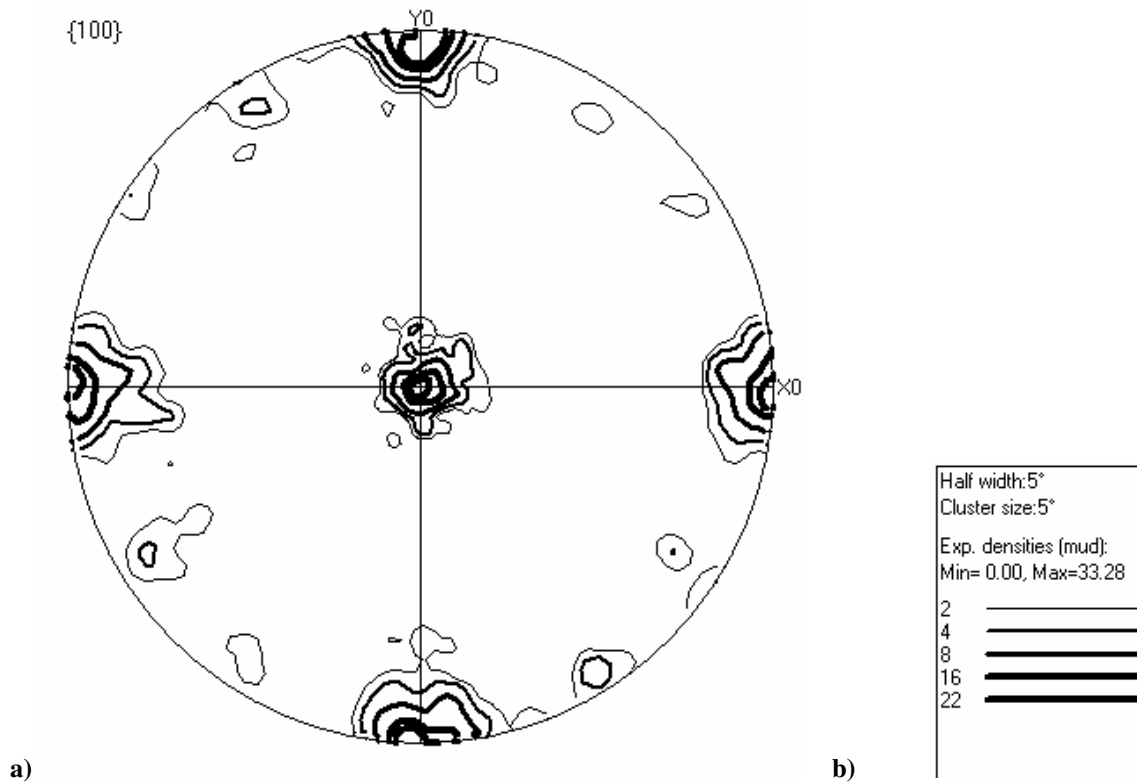


Figure IV-30 : a) figure de pôle {100} représentant la distribution en orientation des cristallites de diamant proches de la surface du film mince b) lignes d'isodensités correspondantes

En intégrant le premier pic de 0 à 15° nous pouvons déduire que la majorité des pixels (55%) ont une désorientation proche de 7°. De telles valeurs ont déjà été reportées dans la littérature et sont attribuées à des dislocations à l'interface diamant/ silicium qui compensent les écarts de paramètres de maille⁷⁰. En intégrant le second pic de 30 à 40°, 20% de la surface scannée correspond à des grains désorientés d'environ 35°. Cette proportion importante de cristaux de diamant présentant des désorientations secondaires est surprenante pour l'épitaxie de diamant sur silicium.

Nous avons souhaité vérifier dans un premier temps si ces désorientations pouvaient correspondre à des macles typiques du diamant. En effet le diamant a tendance à former des macles selon ses faces {111}: les « spinel twin » définies par une rotation autour de l'axe [111] ou [110], les rotations équivalentes sont proposées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : description des macles susceptibles de se former au cours de la croissance du diamant

ordre de la macle	rotation autour de [111] parent	rotations autour de [110] parent
1	60° ou 180°	70,5° ou 109,5°
2	-	39° ou 141°
3	-	31,5° ou 211,5°
4	-	77,9°

Des exemples de maclage observés sur nos échantillons sont présentés Figure IV-31. Nous avons reproduit les projections stéréographiques caractéristiques de la présence de ces macles grâce au logiciel CaRine (cf Figure IV-32) en prenant en compte les symétries de la maille diamant. Nos observations ne peuvent s'expliquer par la présence des macles d'ordre 1 et 4, les macles d'ordre 2 et 3 pourraient être à l'origine des désorientations mises en évidence sur notre échantillon à condition que la croissance sélective ait été suffisante pour éliminer les composantes hypothétiques désorientées autour des autres directions Si $\langle 100 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$ (désorientation polaire).

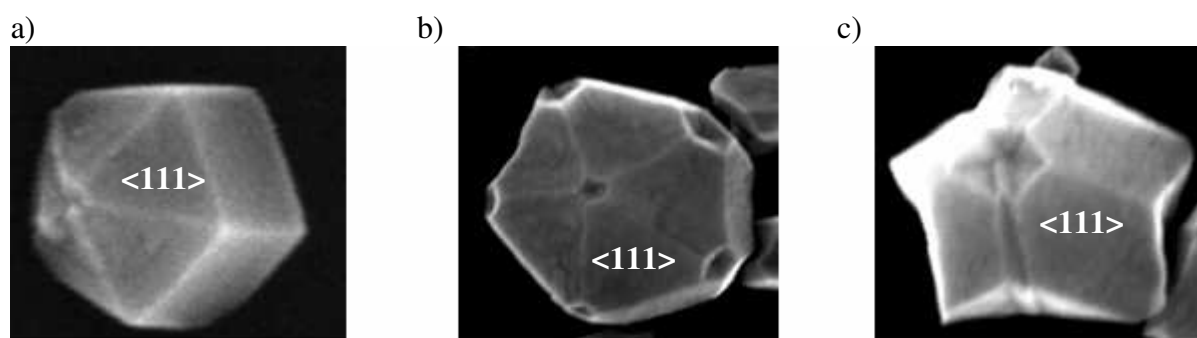


Figure IV-31 : Exemples de maclage multiple : a) bipyramide pentagonale allongée, b) icosaèdre rentrant « dimpled » et c) macle cyclique « starfish like »

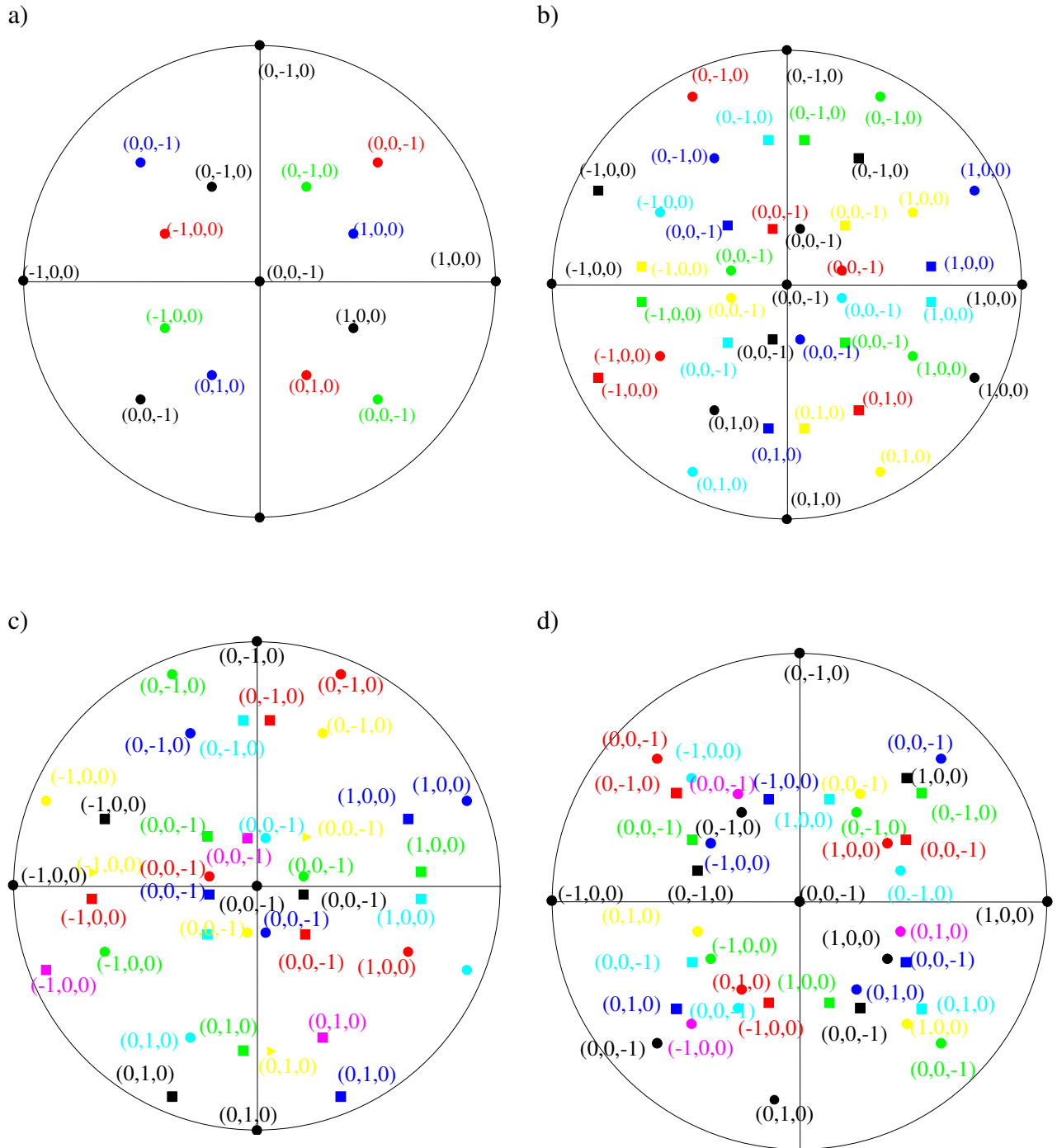


Figure IV-32: Projections stéréographiques des plans $\{100\}$ des domaines en position de macle a) macles d'ordre 1 b) macles d'ordre 2 c) macles d'ordre 3 d) macles d'ordre 4

Rq : les points noirs correspondent à un cristal de diamant orienté idéalement par rapport au silicium

Une autre hypothèse est proposée par R.Q. Zhang *et al.*⁷¹ qui ont constaté une rotation dans le plan des grains de diamant sur Si (100), de 20° et 30°. Leur prédiction par des simulations en dynamiques moléculaires confirmerait la possibilité de ces configurations métastables. Ce phénomène serait également vrai si du carbure de silicium est présent à l'interface.

IV.6 Conclusion

Dans le cas de dépôts de diamant obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par micro-onde (MPCVD) où la germination assistée par polarisation (BEN) a été utilisée pour initier la formation d'îlots de diamant sur des substrats en silicium, nous avons étudié simultanément les paramètres de germination, tels que la densité de cristaux et les taux d'épitaxie en fonction des paramètres d'élaboration principaux. Ces derniers sont relatifs aux prétraitements *in situ* qui ont lieu avant la croissance du diamant, c'est-à-dire le décapage plasma, et la séquence de polarisation (BEN).

Une étape de décapage consistant en une exposition du substrat sous plasma hydrogène réalisé avant l'étape de germination, permet d'augmenter l'alignement des cristaux si sa durée est modérée. Le décapage hydrogène peut donc avoir une influence sur les taux d'épitaxie mais joue peu sur la densité des cristaux sauf si l'étape de BEN postérieure est très courte.

Une étape de carburation juste avant la polarisation s'est avérée avantageuse pour l'alignement des cristaux à condition que les taux de méthane restent faibles. En effet les fortes teneurs favorisent la formation de carbone amorphe.

La prolongation de l'étape de polarisation engendre une dégradation de la qualité cristalline du fait d'une croissance sous bombardement ionique.

L'augmentation de la tension de polarisation est à l'origine pour sa part d'une intensification du phénomène de pulvérisation résultant de l'accélération des ions vers le substrat. En conséquence la probabilité de détruire les clusters inférieurs à la taille critique des germes augmente et la qualité structurale des germes existant se dégrade.

Nous avons montré que les deux paramètres « durée » et « tension » du BEN sont étroitement liés. Pour atteindre une densité de cristaux fixée, la diminution de l'un des deux facteurs peut être compensée par l'augmentation de l'autre. Cependant la tension d'accélération des ions, et donc leur énergie, ne semble pas être le facteur déterminant qui favorise la germination. Le flux d'ions (caractérisé par les facteurs quantité d'ions et durée de polarisation) conditionne la densité de germes alors que l'énergie des ions, leur distribution en énergie ont plutôt une influence sur la qualité structurale des cristaux.

Le suivi de l'intensité en fonction de la tension de polarisation, en parallèle à l'étude des taux d'épitaxie et des densités de cristaux est un moyen efficace pour déterminer les conditions optimales de dépôt. En effet l'émission secondaire est caractérisée par un épaulement sur la courbe d'intensité, d'autant plus marqué que le taux de méthane dans l'hydrogène est faible. Or lorsque cette dernière survient, l'orientation du diamant se dégrade et les densités de cristaux chutent.

La variation de la pression a une forte influence sur l'énergie des espèces activées dans le plasma, du fait des collisions entre ces dernières. A basse pression la tension de polarisation optimale (courbe $d = f(U_{\text{BEN}})$) est décalée vers les plus basses tensions tandis que la tendance s'inverse pour les plus hautes pressions.

La température a un rôle important pour la germination du diamant sachant que les mécanismes physiques qui interviennent lors de sa formation sont thermiquement activés. L'épitaxie est influencée par ce facteur dans la mesure où il conditionne ou non la formation de phases intermédiaires amorphes néfastes à l'orientation du dépôt.

Comme observé pour la carburation, le taux de méthane pendant l'étape de polarisation influence fortement l'épitaxie. En effet des hautes teneurs de précurseurs carbonés vont favoriser le développement de phases amorphes.

L'augmentation de la densité de puissance permet de maintenir des densités des cristaux relativement élevées même à basse tension de polarisation. Aussi, même si peu de travaux évoquent ce paramètre dans la littérature, il semble que la qualité chimique et structurale du diamant peut être améliorée par ce moyen.

Dans le cadre de cette étude nous avons balayé les facteurs susceptibles d'influencer l'épitaxie du diamant sur silicium et nous avons été confrontés aux limitations de la

germination assistée par polarisation nécessitant des compromis du fait des conséquences néfastes du bombardement ionique sur le substrat. Ainsi des taux maximum de 30% ont pu être atteints soit en intégrant une étape de carburation, soit en optimisant le couple durée/tension. Hormis pour une polarisation prolongée, les conditions favorisant la germination sont apparues aussi comme celles qui entraînaient les meilleurs taux.

L'EBSD s'est révélée adaptée à l'étude des transformations de surface du substrat et a permis notamment de détecter la présence de SiC hexagonal sur le silicium. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la relation d'épitaxie entre SiC et Si : $(0001)\alpha\text{-SiC} // (111)\text{Si}$ et $[2-1-10]\alpha\text{-SiC} // [1-10]\text{Si}$. Néanmoins nous devons confirmer que cette couche de carbure hexagonal est continue sur toute la surface du substrat.

L'imagerie en orientation par MET permet d'obtenir des données précises sur l'orientation d'un échantillon de diamant à grains fins, information qui peut se révéler très utile pour la compréhension des mécanismes de germination du diamant épitaxié. C'est une étape essentielle pour optimiser la relation structurale entre le diamant et son substrat et ainsi la qualité de films minces en les corrélant avec les paramètres d'élaboration. Cette technique d'investigation a permis de cartographier une surface significative d'un film de diamant à grain fin à un niveau correspondant aux premiers stades. La majorité des cristaux de diamant près de l'interface ont une désorientation proche de 7° par rapport à l'orientation idéale. Des désorientations secondaires atypiques de 35° pouvant être associées à un maillage du diamant ont également été mises en évidence expérimentalement.

A notre connaissance l'analyse statistique par CBED des cristaux de diamant en épitaxie sur leur substrat n'a pas été reportée dans littérature et constitue une première approche, qui mérite d'être développée ultérieurement pour l'étude des films hautement orientés de diamant.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ E. Maillard-Schaller, O.M. Küttel, P. Gröning, P. Aebi, L. Schlapbach
“Formation of an oriented β -SiC layer during the initial growth phase of diamond on silicon (100)”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, No. 2, p. 282 (1997)
- ² M. Schreck, K.H. Thürer, C. Christensen, M. Müller and B. Stritzker
“Effect of oxygen on the bias-enhanced nucleation of diamond on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 8, No. 2-5, p. 160 (1999)
- ³ S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse
« Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 3, p. 300 (2001)
- ⁴ A. Bergmaier, M. Schreck, G. Dollinger, O. Schmelmer, K.H. Thurer, B. Stritzker
“Oxygen at the interface of CVD diamond films on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 8, No. 6, p. 1142 (1999)
- ⁵ D. G. Jeng, H. S. Tuan, R. F. Salat, G. J. Fricano
“Oriented cubic nucleations and local epitaxy during diamond growth on silicon {100} substrates”
Applied Physics Letters, Vol. 56, No. 20, p. 1968 (1990)
- ⁶ B. E. Williams, J. T. Glass, R. F. Davis, K. Kobashi
“The analysis of defect structures and substrate and substrate/ film interfaces of diamond thin films”
Journal of Crystal Growth, Vol. 99, No. 1-4, p. 1168 (1990)
- ⁷ B. R. Stoner; J. T. Glass
“Textured Diamond Growth on (100) beta-SiC via Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition”
Applied Physics Letters, Vol. 60, No. 6, p. 698 (1992)
- ⁸ T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa and H. Kawarada
“Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(100) substrates via beta-SiC buffer layer”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, p. 4898 (1995)
- ⁹ X. Jiang, C.-P. Klages
“Recent developments in heteroepitaxial nucleation and growth of diamond on silicon”
Physica Status Solidi A, Vol. 154, No. 1, p.175 (1996)

- ¹⁰ J. Plitzko, M. Rösler, K. G. Nickel
“Heteroepitaxial growth of diamond thin films on silicon: information transfer by tilting”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, No. 8, p. 935-939 (1997)
- ¹¹ F. Scharmann, P. Maslarski, W. Attenberger, J. K. N. Lindner, B. Stritzker, Th. Stauden, J. Pezoldt
“Investigation of the nucleation and growth of SiC nanostructures on Si”
Thin Solid Films, No. 1-2, Vol. 380, p. 92 (2000)
- ¹² D. Wittorf, W. Jager, C. Dieker, A. Floter, H. Guttler
“Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol.9, No. 9, p.1696 (2000)
- ¹³ J.-K. Yan and L. Chang
“Chemical vapor deposition of uniform and highly-quality diamond films by bias enhanced nucleation method”
Thin Solid Films, Vol. 498, No. 1, p. 230-234 (2006)
- ¹⁴ J.-K. Yan and L. Chang
“Microwave plasma chemical vapor deposition of cone like structure of diamond/SiC/Si on Si (100)”
Diamond and Related Materials, Vol. 14, No. 11-12, p. 1770 (2005)
- ¹⁵ J.-K. Yan and L. Chang
“Chemical vapor deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias enhanced nucleation method”
Nanotechnology, Vol. 17 p. 5544 (2006)
- ¹⁶ S. Saada, S. Barrat, E. Bauer-Grosse
“Silicon substrate preparation for epitaxial diamond crystals”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 3, p. 300 (2001)
- ¹⁷ X. Jiang, C.L. Jia
“Direct Local Epitaxy of Diamond on Si (100) and Surface-Roughening-Induced Crystal Misorientation”
Physical Review Letters, Vol. 84, No. 16, p. 3658 (2000)
- ¹⁸ M. Schreck, K.-H. Thüerer, R. Klarmann, B. Stritzker
“Influence of the nucleation process on the azimuthal misorientation of heteroepitaxial diamond films on Si(001)”
Journal of Applied Physics, Vol. 81, No. 7, p. 3096 (1997)
- ¹⁹ S. Barrat, S. Saada, J.M. Thiebaut, E. Bauer-Grosse
“Synthesis of highly oriented CVD diamond films by ultra short bias enhanced nucleation step”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 9, p. 1637 (2001)
- ²⁰ T. Suesada, N. Nakamura, H. Nagasawa, H. Kawarada
“Initial growth of heteroepitaxial diamond on Si(001) substrates via β -SiC buffer layer”

Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, Vol. 34, No. 9 A, p. 4898 (1995)

- ²¹ M. Schreck, C. Grunick, C. Haug, R. Brenn, B. Stritzker
“Bias assisted growth on diamond single crystals: the defect formation due to ion bombardment studied by ion channelling, electron backscatter diffraction, and micro-Raman spectroscopy”
Diamond and Related Materials, Vol. 11, No. 3, p. 487 (2002)
- ²² X. Jiang, W. J. Zhang, C.-P. Klages
“Effects of ion bombardment on the nucleation and growth of diamond films”
Physical Review B, Vol. 58, No. 11, p. 7064 (1998)
- ²³ J. Gerber, S. Sattel, H. Ehrhardt, J. Robertson, P. Wurzinger, P. Pongratz
“Investigation of bias enhanced nucleation of diamond on silicon”
Journal of Applied Physics, Vol. 79, No. 8, p. 4388 (1996)
- ²⁴ 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, No. 2, p. 407 (1993)
- ²⁵ Y. Ma, T. Tsurumi, N. Shinoda, O. Fukunaga
“Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma CVD”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, No. 12, p. 1325 (1995)
- ²⁶ J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung, H. Ehrhardt
“Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si”
Applied Physics Letters, Vol. 66, No. 24, p. 3287 (1995)
- ²⁷ K.-H. Thüerer, M. Schreck, B. Stritzker
“Limiting processes for diamond epitaxial alignment on silicon”
Physical Review B, Vol. 57, No. 24, p. 15454 (1998)
- ²⁸ S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse
“Diamond deposition by chemical vapor deposition process: Study of the bias enhanced nucleation step”
Journal of Applied Physics, Vol. 84, No. 4, p. 1870 (1998)
- ²⁹ K. Kudo, M. Toyofuku and S. Ogi
“Influence of applying bias voltage on diamond nucleation while changing the experimental condition”
Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, p. 7228 (2004)
- ³⁰ R. Beckmann, B. Sobisch, W. Kulisch, C. Rau
“Investigation of the bias nucleation process in microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of diamond”
Diamond and Related Materials, Vol. 3, No. 4, p. 555 (1994)

- ³¹ C. Sun, W. J. Zhang, N. Wang, C. Y. Chan, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee
“Crystal morphology and phase purity of diamond crystallites during bias enhanced nucleation and initial growth stages”
Journal of Applied Physics, Vol. 88, No. 6, p. 3354 (2000)
- ³² M. Schreck, K.-H. Thürer, R. Klarmann, and B. Stritzker
“Influence of the nucleation process on the azimuthal misorientation of heteroepitaxial diamond films on Si (100)”
Journal of Applied Physics, Vol. 81, No. 7, p. 3096 (1996)
- ³³ S. Yugo, K. Semoto, K. Hoshina, T. Kimura and H. Nakai
“A modelling of diamond nucleation”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, p. 903 (1995)
- ³⁴ R. Saito, J. Sano, N. Ishigaki, T. Kimura, and S. Yugo
“Theoretical analysis of the diffusive ion biased plasma enhanced diamond chemical vapor deposition”
Journal of Applied Physics Vol. 90, p. 2559 (2001)
- ³⁵ B.B. Wang, W.L. Wang, K.J. Liao
“Theoretical analysis of ion bombardment roles in the bias-enhanced nucleation process of CVD diamond”
Diamond and Related Materials, Vol. 10, No. 9, p. 1622 (2001)
- ³⁶ S. Katai, Z. Tass, G. Hars, P. Deak
“Measurement of ion energy distributions in the bias enhanced nucleation of chemical vapor deposited diamond”
Journal of Applied Physics, Vol. 86, No. 10, p. 5549 (1999)
- ³⁷ S. Sattel, J. Gerber, H. Ehrhardt
“Ion Induced Nucleation of Diamond”
Physica Status Solidi A, Vol. 154, No. 1, p. 141 (1996)
- ³⁸ S. Katai, A. Kovats, I. Maros, P. Deak
“Ion energy distributions and their evolution during bias-enhanced nucleation of chemical vapor deposition of diamond”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 3, p. 317 (2000)
- ³⁹ L. Chang, C. J. Chen, F. R. Chen, S. F. Hu, T. S. Lin
“The effect of substrate position on the orientation and interfacial reaction of epitaxial diamond on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 5, No. 3-5, p. 326-331 (1996)
- ⁴⁰ N. Maréchal, S. Yamashita
“Heteroepitaxial nucleation of diamond by bias pretreatment in an electron cyclotron resonance microwave chemical vapor deposition system”
Thin Solid Films, Vol. 290, p. 131 (1996)

- ⁴¹ S. T. Lee, Y. W. Lam, Z. Lin, Y. Chen, and Q. Chen
“Pressure effect on diamond nucleation in a hot-filament CVD system”
Physical Review B, Vol. 55, No. 23, p. 15937 (1997)
- ⁴² X. Jiang, M. Fryda and C. L. Jia
“High quality heteroepitaxial films on silicon: recent progresses”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 9, p.1640 (2000)
- ⁴³ S. B. Abu Sulik, D. Shimamoto, H. Kitagawa, K. Hasezaki, Y. Noda
“Experimental study of nucleation and quality of CVD diamond adopting two-step deposition approach using MPECVD”
Diamond and Related Materials, Vol. 15, No. 10, p. 1765 (2006)
- ⁴⁴ J.-C. Arnault
« Highly oriented diamond films on heterosubstrates: current state of the art and remaining challenges »
Surface Review Letters, Vol. 10, p. 127-146 (2003)
- ⁴⁵ P. W. May
“Diamond thin films: a 21st-century material”
Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, Vol. 358, No. 1766, p. 473-495 (2000)
- ⁴⁶ P. Reinke, P. Kania, P. Oelhafen, R. Guggenheim
“Investigation of the nucleation mechanism in bias-enhanced diamond deposition”
Applied Physic Letters, Vol. 68, No. 1, p. 22 (1996)
- ⁴⁷ M. C. Mc Master, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox
“Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂”
Diamond and Related Materials, Vol. 4, No. 7, p. 1000-1008 (1995)
- ⁴⁸ S. Schwarz, C. Rottmair, J. Hirmke, S. Rosiwal and R.F. Singer
“CVD-diamond single-crystal growth”
Journal of Crystal Growth, Vol. 271, p. 425-434 (2004)
- ⁴⁹ S. Saada , J. C. Arnault , N. Tranchant , M. Bonnauron , P. Bergonzo
“Study of the CVD process sequences for an improved control of the Bias Enhanced Nucleation step on silicon”
Physica Status Solidis, Vol. 204, No. 9, p. 2854 – 2859 (2007)
- ⁵⁰ Sz. Katai, Z. Tass, Gy. Hars, P. Deak
“Measurement of ion energy distributions in the bias enhanced nucleation of chemical vapor deposited diamond”
Journal of Applied Physics, Vol. 86, No.10, p. 5549 (1999)

- ⁵¹ Y.K. Kim, Y.S. Han and J.Y. Lee
“The effects of a negative bias on the nucleation of oriented diamond on Si”
Diamond and Related Materials, Vol. 7, No.1, p 96-105 (1998) .
- ⁵² A. Gicquel
« Le génie des procédés au service de l'élaboration de films polycristallins de diamant »
De la physique à la technologie, Vol. x, p113-120 (1996)
- ⁵³ D.S. Dandy and M.E. Coltrin
“Deposition Chemistry: deposition pathways, nucleation, and growth”
Diamond Thin Film Handbook, de J. Asmussen, D. K. Reinhard, Chapter 4 (2002)
- ⁵⁴ L. Vandenbulcke, P. Bou and G. Moreau
“On the Control of Diamond Deposition Structure and Morphology”
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138, No. 10, p. 2985 (1991).
- ⁵⁵ F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat and Th. Chaureau
“Control of an MPCVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density”
Diamond and Related Materials, Vol. 5, p. 338 (1996)
- ⁵⁶ E. Maillard-Schaller, O. M. Küttel, P. Gröning, O. Gröning, R. G. Agostino, P. Aebi, and L. Schlapbach
“Local heteroepitaxy of diamond on silicon 100: a study of the interface structure”
Physical Review B, Vol. 55, p. 15895 (1997)
- ⁵⁷ H.S. Kim, Y.J. Park, I.H. Choi and Y.J. Baik
“ β -SiC Thin film growth using microwave plasma activated CH_4 - SiH_4 sources”
Thin Solid Films, Vol. 341, No. 1, p. 42 (1999)
- ⁵⁸ J.C. Arnault, S. Saada, S. Delclos, L. Intiso, N. Tranchant, R. Polini, P. Bergonzo
“In situ study of the initial stages of diamond deposition on 3C-SiC (100) surfaces: Towards the mechanisms of diamond nucleation”
Diamond and Related Material, Vol. 16, No 4-7, p.690 (2007)
- ⁵⁹ X. Jiang, C. L. Jia
“Diamond epitaxy on (001) silicon: an interface investigation”
Applied Physic Letters, Vol. 67, p.1197 (1995)
- ⁶⁰ C. L. Jia, K. Urban, X. Jiang
“Heteroepitaxial diamond films on silicon (001): Interface structure and crystallographic relations between film and substrate”
Physical Review B, Vol. 52, No. 7, p. 5164 (1995)

- ⁶¹ S. Geier, M. Schreck., R. Hessmer, B. Rauschenbach, B. Stritzker, K. Kunze, B. L. Adams
“Characterization of the near-interface region of chemical vapor deposited diamond films of silicon by backscatter Kikuchi diffraction”
Applied Physics Letters, Vol. 65, No. 14, p. 1781 (1994)
- ⁶² R. Yoda, A. Nakae, T. Onishi, T. Tachibana
“Orientation analysis of thin films with FESEM/EBSP technique”
Kobe Steel Engineering Reports Vol. 52, No. 2, p. 66 (2002)
- ⁶³ H.-W. Chen, V. Rudolph
“The 3-D structure of polycrystalline diamond film by electron backscattering diffraction (EBSD)”
Diamond and Related Materials, Vol. 12, p. 1639 (2003)
- ⁶⁴ S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse and B. Weber
“Initial growth phase of diamond thin films observed by thermal emission spectrometry”
Thin Solid Films, Vol. 304, p. 98 (1997)
- ⁶⁵ J. Pezoldt, V. Cimalla, T. Stauden, G. Eichhorn, G. Ecke, F. Scharmann, D. Schipanski
“Chemical conversion of Si to SiC by solid source MBE and RTCVD”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, No. 10, p. 1311-1315 (1997)
- ⁶⁶ F. X. Lu, G. S. Jiang, B. X. Yang, J. Chen, J. J. Wang, Y. Yuan
“X-ray study on the interface layer between low temperature deposited diamond film and the silicon substrate”
Diamond and Related Materials, Vol. 2, p. 575 (1993)
- ⁶⁷ E. Maillard-Schaller, O.M. Küttel, P. Gröning, P. Aebi, L. Schlapbach,
“Formation of a oriented beta-SiC layer during the initial growth phase of diamond on silicon (100)”
Diamond and Related Materials, Vol. 6, p. 282 (1997)
- ⁶⁸ N. Jiang, B. W. Sun, Z. Zhang, Z. Lin
“Nucleation and initial growth of diamond film on Si substrate”
Journal of Material Research, Vol. 9, No. 10, p. 2695 (1994)
- ⁶⁹ L. Chang, J. E. Yan, F. R. Chen, J. J. Kai
“Deposition of heteroepitaxial diamond on 6H-SiC single crystal by bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition”
Diamond and Related Materials, Vol. 9, No. 3-6, p. 283-289 (2000)

- ⁷⁰ B. A. Fox, B. R. Stoner, D. M. Malta, P. J. Ellis, R. C. Glass, F. R. Sivazlian
“Epitaxial nucleation, growth and characterization of highly oriented, (100)-textured diamond films on silicon”
Diamond and Related Materials, Vol. 3, p. 382 (1994)
- ⁷¹ R. Q. Zhang, W. J. Zhang, C. Sun, X. Jiang, S.-T. Lee
“Theoretical study on misoriented diamond nucleations on Si (001) surface”
Diamond and Related Materials, Vol. 8, p. 1418 (1999)
- ⁷² H. Yujie, T. Aoyama, A. Ichimiya, Y. Hisada, S. Mukainakano
“The $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ reconstruction on hexagonal 6H-SiC(0001) surface with and without a Si flux”
Surface Science, Vol. 493, No. 1-3, p. 238-245 (2001)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

En combinant des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles et une grande flexibilité de mise en forme le diamant CVD promet des applications très intéressantes. Cependant comme nous l'avons exposé, des problèmes majeurs doivent être surmontés avant de développer les applications de composants pour l'électronique notamment. Parmi ceux-ci le principal point à prendre en considération est le fait que les films de diamant synthétisés sur des substrats non diamants, tels que le silicium sont polycristallins. Le meilleur moyen de tendre vers des films de diamant hautement orientés voir quasi monocristallins est d'améliorer l'alignement des cristaux par rapport au silicium dans les premiers stades de germination. Pour atteindre cet objectif nous avons tenté de mieux comprendre les mécanismes commandant la germination d'un point de vue quantitatif aussi bien que qualitatif.

Dans un premier temps nous avons défini un protocole rigoureux de préparation des échantillons et identifié les paramètres pour lesquels le système d'élaboration est stable, ceci afin d'obtenir des dépôts reproductibles. Cette étape s'est avérée indispensable au vu des durées de traitements très courtes nécessaires à l'étude des premiers stades. Le rôle des différentes étapes, intervenant classiquement dans le protocole de préparation du silicium avant la germination du diamant a été étudié, notamment par XPS. Malgré des étapes *ex situ* minutieuses de dégraissage et de rinçage, il a été démontré que quelques traces de contaminants carbonés subsistent à la surface du substrat. Le chauffage sous vide ou sous hydrogène n'ont pas d'influence majeure sur le substrat, le décapage sous plasma hydrogène joue bien son rôle dédié, en désoxydant très rapidement la surface du substrat (moins d'une minute). Cette réaction est associée à l'apparition inattendue de carbure de silicium : les contaminants carbonés sont consommés dès les premiers instants du traitement, le carbone joue donc un rôle de catalyseur vis-à-vis de l'élimination de l'oxyde. En parallèle à cette observation nous avons étudié la morphologie du substrat par MEB et AFM et mis en évidence la formation de *voids*, cavités qui seraient liées à la diffusion du silicium lors de sa carbonisation. Ces défauts sont souvent évoqués dans la communauté scientifique du SiC qui s'intéresse à la carbonisation du silicium, et sont associés à la réactivité exacerbée du substrat vis-à-vis du carbone aux températures de traitement. Leur origine n'est pas encore clairement déterminée même si plusieurs hypothèses sont confrontées dans la littérature. L'évolution de

ces défauts au cours d'une étape de plasma H₂ prolongée révèle une croissance très rapide dans la première minute puis ralentie par la suite. Cette étude a permis de mieux décrire les modes de croissance du carbure, et en particulier de mettre en lumière le facteur principal qui est la quantité de précurseur carboné initialement présent. Si cette quantité est limitée, la germination de SiC se fait par îlots (condensation incomplète), la croissance peut se poursuivre latéralement à condition de disposer d'une source de carbone. Les *voids* quant à eux constituent la source de silicium. Si l'apport de carbone est plus conséquent, il engendre la formation d'une couche dense et lisse dès le début (condensation complète). Dans le cadre de nos expérimentations, il semble que l'on soit plutôt dans une configuration de carbonisation quasi-complète. Après l'étape de plasma H₂ d'une minute, le carbure est alors presque couvrant, sa croissance se poursuit dans les premiers instants du traitement suivant comprenant un apport de méthane (carburation ou germination) avant d'être freinée pour des raisons de diffusion chimique limitée au sein de SiC. Les clichés RHEED montrent que dans tous les cas le carbure est globalement orienté sur nos échantillons. D'après les résultats MET, après croissance du diamant, SiC semble être systématiquement présent à la circonférence des *voids*. Dans ces zones on peut deviner une relation d'orientation préférentielle entre ce dernier et certains cristaux de diamant. Nous avons détecté du SiC hautement orienté ailleurs sous le film de diamant, sur des surfaces plus étendues. Localement il existe de petites zones très fautes exemptes de diamant et constituées de carbure polycristallin.

Un autre type de structure a été mis en évidence pour des durées de plasma H₂ relativement longues, les *strips* que l'on retrouve par MET dans le film de SiC, et que l'on attribue vraisemblablement à des îlots de carbure de silicium allongés et parallèles aux directions <110> du silicium. Mais ces derniers ne concernent pas la majorité de nos essais pour lesquels ce traitement est écourté.

Dans les premiers instants du BEN, la surface s'enrichit en liaisons C-C correspondant à du carbone amorphe, selon une analyse EELS. La germination est favorisée par la présence de ces composés. Nous avons fait varier la tension du BEN et en parallèle aux analyses XPS réalisées sur le substrat juste après germination, les densités de germination ont été mesurées après une courte étape de croissance. Une proportion de liaisons C-C maximale a été mesurée pour une tension intermédiaire, cet optimum correspondant également à la densité optimale de cristaux formés par la suite.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes penchés plus particulièrement sur la quantité et les propriétés du diamant déposé, en fonction des paramètres d'élaboration ainsi que de l'état de surface du substrat. L'étape du décapage sous plasma hydrogène a peu d'influence sur les densités mais si elle est prolongée elle semble avoir une influence négative sur l'orientation du diamant formé *a posteriori*. Une étape de carburation succédant à celle-ci permettrait d'augmenter les densités notablement par rapport à un prétraitement sans carburation, aussi elle permet de doubler les taux d'épitaxie jusqu' à 28% à condition que les flux de méthane ne soient pas trop importants (1%). Ce traitement serait efficace jusqu'à 10 min, des durées plus longues n'apportant pas d'améliorations.

Comme reporté dans la littérature, nous avons observé que la qualité du diamant se dégradait si la germination sous polarisation est prolongée sans pour autant que les densités de cristaux augmentent. En effet la croissance des premiers germes sous bombardement ionique favorise la formation de défauts.

La courbe de densité de germes en fonction de la tension de polarisation est connue pour être une gaussienne. Selon nos résultats XPS, la tension favorisant au mieux la germination est caractérisée par la présence de carbone amorphe à la surface du substrat. Ces composés seraient donc les précurseurs du diamant. Aux plus hautes tensions, nous avons mis en évidence une diminution de la quantité des liaisons C-C, en contrepartie le carbure de silicium apparu dès l'étape de plasma H₂ s'est développé. Les tensions élevées participent donc vraisemblablement à l'élimination des sites de germination du diamant. Les taux d'épitaxie augmentent lorsque la tension diminue (TER multiplié par 5 si U_{BEN} est abaissé de 160 à 100 V), car le développement de défauts dans les cristaux est limité sous un faible bombardement ionique. Le gain occasionné par la variation de ce facteur clé du BEN est cependant limité par l'existence d'une tension seuil en deçà de laquelle les densités chutent.

Cette chute des densités aux faibles tensions peut être compensée par une augmentation de la durée du traitement, en effet nous avons mis en évidence l'interdépendance entre les deux facteurs temps et tension. Cependant les analyses micrographiques montrent que la microstructure des cristaux se dégrade avec le temps même s'ils sont soumis à de faibles tensions. Inversement aux hautes tensions les densités suffisantes sont atteintes rapidement mais il faut limiter au maximum la durée de l'étape pour

éviter également une dégradation trop importante du dépôt. Il faut donc trouver un compromis entre les facteurs temps et tension pour optimiser l'orientation des films.

La tension n'est pas le facteur prépondérant conditionnant la quantité de diamant formé comme il l'est souvent admis dans la littérature. Nous avons vu en effet que les densités diminuent aux hautes tensions. Aussi lorsque la densité de puissance augmente, l'augmentation de l'intensité de polarisation en parallèle permet de favoriser la germination même aux faibles tensions. Ces différentes observations nous ont conduits à définir le flux d'ions comme le facteur remarquable conditionnant la germination sous polarisation.

Les courbes d'intensité en fonction de la tension de polarisation sont caractérisées par deux régimes: au delà d'une certaine tension, l'intensité augmente rapidement. Ce phénomène est amplifié lorsque l'on travaille sous hydrogène pur. Cet aspect est lié à l'émission électronique secondaire du substrat (et éventuellement du porte-substrat). Cette tension seuil correspond à la tension optimale en termes d'orientation du diamant. Par ce biais, on peut donc à paramètres donnés, retrouver rapidement les conditions favorisant l'épitaxie du diamant.

L'augmentation de la pression engendre une contraction du plasma et une instabilité au-delà de 12 torr dans notre système, il semble que l'orientation des cristaux peut être améliorée en augmentant la pression jusqu'à cette valeur du fait de l'énergie moindre des espèces ionisées conditionnée par la multiplication des collisions. Ce paramètre est très important dans la mesure où il détermine la valeur maximale de la courbe $d=f(U_{\text{BEN}})$.

Des températures supérieures à 700° C environ sont nécessaires pour favoriser une germination suffisante, comme on peut le relever dans la littérature. Une température située entre 800 et 850°C est bénéfique pour l'orientation ainsi que pour les densités de cristaux dans nos conditions. L'optimum de densité peut s'expliquer par des phénomènes de désorption ou d'augmentation de taille critique des germes aux plus hautes températures.

L'augmentation du taux de méthane pendant la germination a peu d'influence sur la germination d'un point de vue quantitatif, le taux d'épitaxie est meilleur pour un taux de CH₄ relativement faible (3%), en effet s'il augmente, des composés non diamant ont tendance à se développer.

La variation de la densité puissance de la décharge plasma présente un intérêt car le flux d'espèces ionisées augmente sans pour autant augmenter significativement l'énergie des espèces. Ainsi des densités de cristaux suffisantes peuvent être atteintes en travaillant avec de faibles tensions de polarisation, ce qui laisse entrevoir l'optimisation de la qualité structurale des cristaux.

Après cette étude limitée aux cristaux isolés de diamant, nous avons étudié statistiquement l'orientation des cristaux constituant un film mince hétéroépitaxié grâce à la technique d'imagerie en orientation par CBED. Certains « défauts » apparus pendant la germination subsistent après une courte croissance colonnaire. Des cristaux présentant des désorientations atypiques d'environ 30° dans le plan, non détectés habituellement aux premiers stades ont ainsi pu être identifiés. Nous ne pouvons pas écarter l'hypothèse du maclage caractéristique de la croissance du diamant, cependant la présence d'une couche de carbure de silicium hexagonal détecté à la surface du substrat pourrait être à l'origine de ces phénomènes.

En perspective nous proposons d'approfondir l'étude de la carbonisation du silicium, notamment la condensation complète et incomplète en comparant les microstructures du SiC par MET. Il faudra également associer la qualité du diamant à la qualité du carbure sous jacent. L'idéal serait de généraliser l'analyse statistique en orientation du diamant par CBED. Cette méthode de caractérisation du diamant permettrait également d'associer les défauts du film de diamant aux différents prétraitements du substrat. Le développement de la diffraction RHEED *in situ* devrait sans conteste apporter des résultats complémentaires à l'étude des premiers stades et à l'optimisation de la qualité structurale de SiC.

Nous avons vu qu'il est difficile de dépasser des taux de plus de 30% au vu des compromis à faire au niveau des différents paramètres d'élaborations : température, pression, durée et tension. Leurs effets positifs respectifs ne peuvent simplement se cumuler car les facteurs sont interdépendants et parfois antagonistes. Pour espérer encore augmenter les taux d'épitaxie, au vu du nombre de facteurs et de leurs interactions, un plan d'expérience du type Taguchi présenterait un intérêt certain.

La possibilité d'augmenter la densité du plasma en confinant la décharge magnétiquement (montage du type ECR) constitue une voie intéressante pour augmenter le degré d'ionisation, plutôt que le confinement géométrique tel qu'il a été envisagé jusqu'à présent, présentant le risque de contaminer la phase gazeuse. Aussi une décharge micro-onde pulsée permettrait d'obtenir une puissance de crête plus élevée, ce qui favoriserait l'augmentation de la concentration des espèces actives.

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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Etienne GHEERAERT, Professeur, Institut Néel/NANO, CNRS, Grenoble

Monsieur Jean-Charles ARNAULT, Ingénieur, CEA-SACLAY, Gif-sur-Yvette

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

Madame GUISE Aurore

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contribution à la compréhension de l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté
par polarisation sur silicium : étude de la réactivité du substrat et influence des étapes
de prétraitement sur le dépôt"**

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 29 octobre 2008

Le Président de l'IN.P.L.,

F. LAURENT



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

Titre : contribution à la compréhension de l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté par polarisation sur silicium : étude de la réactivité du substrat et influence des étapes de prétraitement sur le dépôt

Résumé : Le but de cette étude est de mieux appréhender les phénomènes régissant l'épitaxie du diamant élaboré par MPCVD assisté par polarisation sur silicium. Elle s'articule en deux grands axes : une première approche qualitative sur la réactivité du substrat et une seconde approche plus quantitative relative à l'influence des étapes de prétraitement sur le dépôt.

L'importance de la mise en œuvre d'un protocole rigoureux est mise en exergue dans ce travail. Le rôle des différentes étapes de préparation des substrats de silicium allant du nettoyage *ex situ* jusqu'à la croissance du diamant en passant par le nettoyage *in situ* par plasma H₂ et la polarisation a été étudiée grâce à des techniques d'investigations telles que la microscopie électronique à balayage et à transmission, la spectroscopie de photoélectrons X, la microscopie à force atomique et la diffraction en faisceau rasant d'électrons haute énergie. Ces analyses ont mis en évidence l'apparition de structures de type « voids » associées à la formation de carbure de silicium dès l'étape de décapage hydrogène.

La formation de carbone amorphe dans les premiers instants de la germination du diamant semble être corrélée à la quantité de diamant constatée après croissance, l'importance du flux d'ions pendant l'étape de polarisation sur les densités a été démontrée en parallèle. Des taux d'épitaxie jusqu'à près de 30% ont été atteints grâce à l'optimisation du couple temps/tension de polarisation ou à une carburation du substrat précédant la polarisation.

La technique d'analyse de diffraction d'électrons en faisceau convergent sur des films de diamant s'est révélée adaptée à l'étude statistique de l'orientation des cristaux.

Mots clés : MPCVD, diamant, silicium, hétéroépitaxie

Title: contribution to the comprehension of bias assisted MPCVD diamond epitaxy on silicon: study of substrate reactivity and pretreatment stages influence on deposit

Summary: The goal of this study is to better apprehend the phenomena governing bias assisted MPCVD diamond epitaxy on silicon. It is organized into two main parts: a first qualitative approach on the reactivity of the substrate and a second approach more quantitative related to the pretreatment stages influence on the deposit.

The importance of a rigorous protocol is put forward in this work. The role of the various stages of silicon substrates preparation going from *ex situ* cleaning, *in situ* cleaning (plasma H₂), bias until diamond growth was studied thanks to investigations techniques such as transmission and scanning electron microscopies, X-ray photoelectrons spectroscopy, atomic force microscopy, reflexion high energy electrons diffraction. These analyses highlighted the appearance of structures of the type “voids” associated with the silicon carbide formation from the hydrogen etching stage.

The amorphous carbon formation in the first moments of diamond nucleation seems to be correlated with the diamond quantity measured after growth, the importance of ions flow during nucleation stage on the densities was shown in parallel. Epitaxy ratio up to 30% were reached thanks to the optimization of the couple time/biasing or carburation of the substrate preceding bias.

The convergent beam electron diffraction analysis of diamond films appeared well adapted to the statistical study of crystals orientation.

Key words: MPCVD, diamond, silicon, heteroepitaxy