

**Université Louis Pasteur  
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg**

**THÈSE**

Présentée par

**Madjid Mojtahedzadeh Larijani**

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS  
PASTEUR DE STRASBOURG**

Spécialité : **PHYSIQUE DES MATERIAUX CONDENSES**

**Mise au point d'un procédé de CVD activé par filaments chauds  
et plasma de décharge pour la nucléation du diamant. Etudes  
paramétrique et cinétique**

**Université Louis Pasteur  
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg**

**THÈSE**

Présentée par

**Madjid Mojtabehzadeh Larijani**

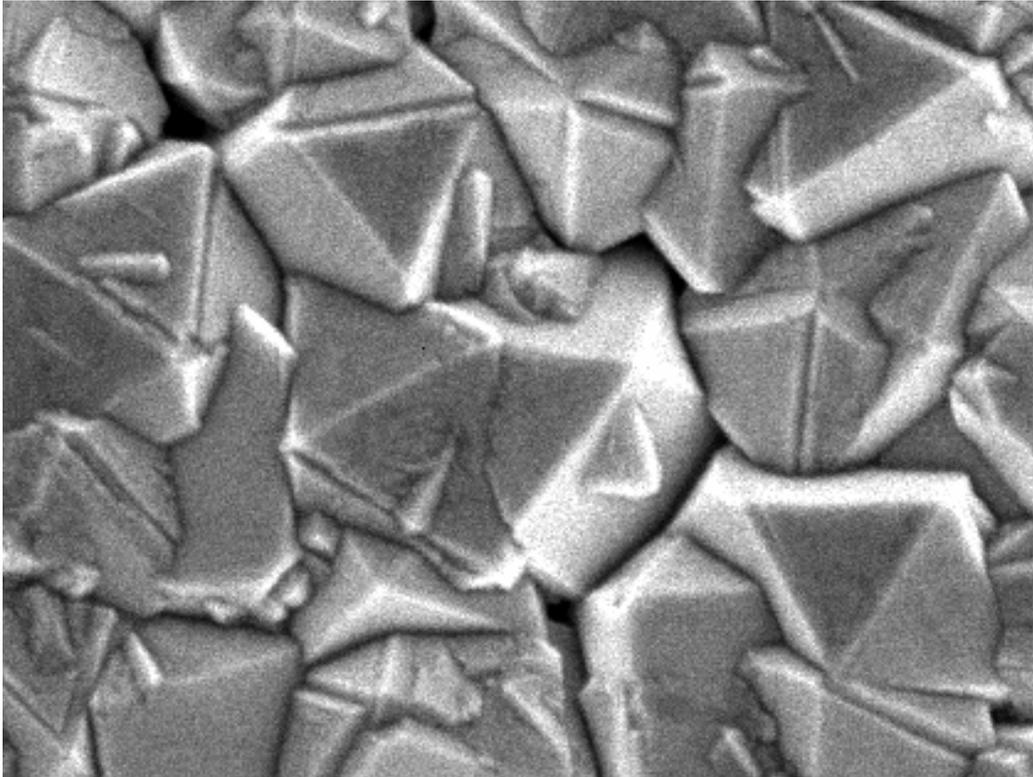
**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS  
PASTEUR DE STRASBOURG**

Spécialité : **PHYSIQUE DES MATERIAUX CONDENSES**

**Mise au point d'un procédé de CVD activé par filaments chauds et plasma  
de décharge pour la nucléation du diamant. Etudes paramétrique et  
cinétique**

<b>Prof. Zbignew KUZNICKI</b>	<b>Rapporteur interne</b>
<b>Dr. Silvère BARRAT</b>	<b>Rapporteur externe</b>
<b>Dr. Eberhard BLANK</b>	<b>Rapporteur externe</b>
<b>Prof. P. ALNOT</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr François LE NORMAND</b>	<b>Directeur de thèse</b>

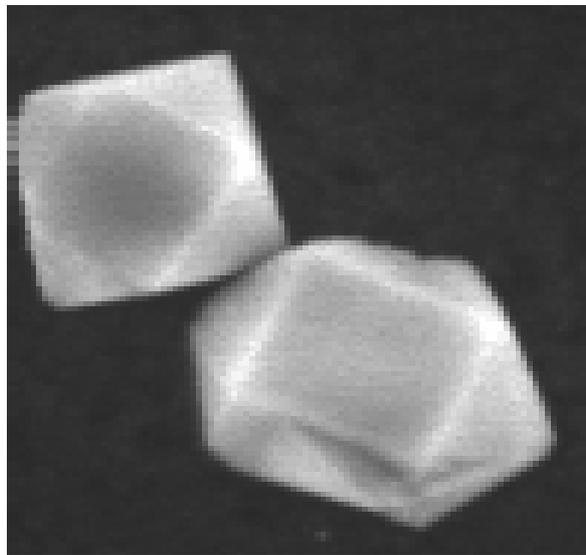
*A Anne-Marie Mohr*



*A ma mère, Zahra*  
*A mon père, Hadi*



*A ma femme, Zahra  
A mes enfants, Rana et Ahmad-Reza*



## **Remerciements :**

Ce travail a entièrement été réalisé à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg au laboratoire Groupe 'Surface et Interface', Unité mixte CNRS 7504. Je remercie en premier lieu Mr B. Carriere et Mr F. Le Normand pour m'avoir accueilli dans le laboratoire afin de préparer cette thèse.

J'adresse mes plus respectueux remerciements aux Mrs. Z. Kuznicki, S. Barrat, E. Blank, P. Alnot et F. Le Normand pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de cette thèse, en y apportant le concours de leur compétence.

Ce mémoire a été réalisé sous la direction de Mr F. Le Normand. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en accompagnant son évolution de ses conseils. Ma reconnaissance va également à C. S. Cojocaru qui m'a initié à la technique de base, à J. Hommet pour l'analyse XPS, à J. Faerber pour MEB, et à Olivier Cregut pour la spectroscopie OES, ils ont contribué à ce travail par leurs conseils scientifiques pertinents et par leur amitié.

Une thèse expérimentale est un travail de conception, d'élaboration et de réalisation, c'est pourquoi je tiens à remercier très chaleureusement les techniciens et instrumentistes du laboratoire, en particulier Mr B. Muller.

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

# Sommaire général

	Pages
Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités	3
<b>I-0. Introduction</b>	4
<b>I-1. Etats du carbone</b>	4
◦ <i>Le graphite</i>	
◦ <i>Le diamant</i>	
◦ <i>Le carbone amorphe</i>	
<b>I-2. Synthèse du diamant</b>	7
<b>I-3. Dépôt chimique du diamant en phase gazeuse</b>	8
<b>I-4. Le rôle de l'hydrogène dans l'élaboration du diamant CVD</b>	9
<b>I-5. La croissance du diamant CVD</b>	10
◦ <i>Evolution morphologique</i>	
<b>I-6. La nucléation</b>	14
◦ <i>Modèle de surface</i>	
◦ <i>Modèle de subplantation(implantation superficielle)</i>	
◦ <i>Modèle de Stammer et col.</i>	
<b>I-7. Conclusion</b>	22
Chapitre II : Système expérimental : le procédé CVD activé par filaments chauds et par plasma en décharge anormale (DCHFCVD)	
<b>II-0. Introduction</b>	29
◦ <i>Décharge à courant continu. Interaction avec une surface</i>	
◦ <i>Formation des gaines</i>	
◦ <i>Caractères principaux d'une décharge DC</i>	
<b>II-1. Dispositif expérimental</b>	30
<b>II-2. Procédé de dépôt</b>	33
◦ <i>La croissance du diamant</i>	

- *Le processus de gravure*
- *Nucléation*

<b>II-3. Caractérisations I-V</b>	<b>37</b>
<b>II-4. Conclusion</b>	<b>44</b>

### Chapitre III : Mesures optiques du plasma d'extraction au cours de la nucléation CVD du diamant

<b>III-0 Introduction</b>	<b>47</b>
<b>III-1. Dispositif de la spectroscopie d'émission optique (OES )</b>	<b>49</b>
<b>III-2. Equilibre thermodynamique local</b>	<b>50</b>
<b>III-3. Définition de la température</b>	<b>53</b>
<b>III-4. Diagnostics du plasma par OES</b>	<b>54</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ <i>Effet de la concentration</i></li> <li>◦ <i>Effet du courant d'extraction <math>I_e</math> ( ou du plasma secondaire)</i></li> <li>◦ <i>Effet du potentiel d'extraction</i></li> <li>◦ <i>Effet du changement de phase de la surface</i></li> </ul>	
<b>III-5. Conclusion</b>	<b>66</b>

### Chapitre IV : Etude paramétrique de la nucléation

<b>IV-0 Introduction</b>	<b>7</b>
<b>IV-2. Conditions expérimentales</b>	<b>71</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ <i>Effet de la température du substrat</i></li> <li>◦ <i>Effet de la concentration</i></li> <li>◦ <i>Effet de la distance</i></li> <li>◦ <i>Effet du courant d'extraction</i></li> <li>◦ <i>Effet du temps de nucléation</i></li> <li>◦ <i>Effet de la tension d'extraction</i></li> <li>◦ <i>Effet du bombardement par l'hydrogène sur la morphologie du diamant</i></li> </ul>	
<b>IV-3. Conclusion</b>	<b>101</b>

## Chapitre V : Etude des premiers stades de la nucléation DCHFCVD du diamant par XPS et mesures du plasma de décharge

<b>V-0. Introduction.</b>	<b>125</b>
<b>V-1. Conditions expérimentales.</b>	<b>126</b>
<b>V-2. Techniques d'analyse</b>	
<b>V-2-1. Microscopie électronique à balayage (FE-MEB).</b>	<b>108</b>
<b>V-2-2. Mesures électriques</b>	<b>110</b>
• <i>Modélisation de l'évolution <math>I_e(t)</math> au cours de l'étape de croissance</i>	
<b>V-2-3. Spectroscopie Auger (AES)</b>	<b>118</b>
◦ <i>Processus Auger</i>	
◦ <i>Exploitation d'un spectre Auger</i>	
◦ <i>Analyse par spectroscopie Auger</i>	
<b>V-2-4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)</b>	<b>123</b>
◦ <i>Analyse qualitative et quantitative</i>	
◦ <i>Information sur l'environnement d'un atome</i>	
◦ <i>Exploitation d'un spectre de photoémission</i>	
◦ <i>Conditions expérimentales</i>	
<b>V-3. Conclusion</b>	<b>137</b>
Conclusion générale	<b>141</b>
Annexe A. Introduction au plasma	<b>i</b>
Annexe B. Technique d'analyse Raman	<b>xviii</b>
Annexe C. Décomposition de spectres Raman	<b>xxx</b>

## Introduction générale

Le diamant est cher à cause de sa rareté et de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Son prix cependant a tendance à se relativiser avec l'arrivée sur le marché des diamants synthétiques massifs ou en couches minces obtenus par les procédés de Dépôt Chimique en phase Vapeur (CVD). De ce fait les applications dans l'industrie vont se multiplier. Parmi les propriétés remarquables, citons la dureté extrême, la conductivité thermique élevée, la transparence dans l'UV et dans l'Infrarouge proche et la résistivité électrique élevée. Cependant les applications les plus prometteuses concerneront les propriétés semi-conductrices, si du moins la maîtrise de sa croissance et le contrôle de son dopage parviennent à être résolus. C'est à la maîtrise de sa croissance que nous nous sommes intéressés, et plus particulièrement à la première étape de ce processus qui concerne la nucléation du diamant. En effet, s'il faut utiliser le diamant pour des applications de type semi-conducteur, il est nécessaire de synthétiser des films monocristallins sur de grandes surfaces. Pour cela il faut obtenir une nucléation dense et orientée. De plus la taille du grain, l'anisotropie du film, les lacunes ponctuelles et les défauts étendus peuvent sérieusement affecter les propriétés électroniques des films de diamant. L'augmentation de la densité de nucléation peut réduire la rugosité de la surface, améliorer l'homogénéité du film, et réduire la formation des lacunes sur la surface ou l'interface, ce qui permet aussi une meilleure adhésion entre le diamant et le substrat.

Les résultats expérimentaux de la littérature montrent que la compréhension du mécanisme de nucléation dans le procédé CVD, puis une bonne maîtrise des paramètres de nucléation, sont indispensables pour pouvoir contrôler la qualité du film. Aujourd'hui le procédé de nucléation universellement adopté pour obtenir des densités de nucléation importantes consiste en un bombardement ionique à basse énergie du substrat polarisé négativement. Malheureusement les différentes méthodes CVD utilisées pour cela, comme la HFCVD (CVD assisté par filament chaud), la MWCVD (CVD assisté par micro-ondes), la RFCVD (CVD assisté par radio-frequeances), n'ont pas permis jusqu'à présent d'un point de vue fondamental d'élucider le mécanisme de la nucléation du diamant, étape indispensable pour arriver un jour à orienter les nuclei sur un substrat. En pratique, ces techniques aboutissent difficilement à des densités importantes sur de grandes surfaces. Il existe en effet différentes interprétations du mécanisme d'exaltation de la nucléation par bombardement ionique : mécanisme d'implantation superficielle, diffusion de surface accélérée, rôle de

l'hydrogène, etc. Dans le même but, à l'IPCMS, au sein de groupe GSI, et sous la direction du Dr. François Le Normand, a été conçu un dispositif, dit Direct Current Hot Filament CVD (DCHFCVD), montage initié par S. Rey (Thèse ULP 2000, Stage EHICS H. Kubler 2000, Post-doc P. Veis 2001, surtout Thèse CS Cojocar 2003) et que nous avons contribué à améliorer.

Les travaux entrepris avaient donc deux objectifs

- 1) Obtention d'une densité de nucléation élevée sur Si(100) par le procédé DCHFCVD.
- 2) Compréhension du mécanisme de nucléation par spectrométrie d'émission optique (OES), spectroscopie de photoémission (XPS) et des électrons Auger (AES), mesures électriques des courants collectés sur le substrat (cinétiques, caractéristiques courant-tension, ...)

Le premier chapitre présente des généralités sur les différentes formes de carbone, une bibliographie de la littérature sur les différents systèmes de synthèse, en particulier la technique HFCVD précédée par un bias (polarisation du substrat), et les différents modèles de nucléation associés au procédé BEN-HFCVD (nucléation par HFCVD assisté par le bias) pour lequel notre procédé DCHFCVD peut s'appliquer.

Le chapitre II décrit le nouveau système expérimental CVD mis au point définitivement au cours de ma thèse. Il traite le plasma et ses différents régimes via des lois de Child. La caractéristique I-V de notre système y est également présentée.

Le troisième chapitre expérimental présente des mesures optiques en relation avec les densités de nucléation de diamant. La spectroscopie d'émission optique (OES) a été utilisée pour étudier les espèces chimiques présentes proches de la surface en relation avec les paramètres de nucléation.

Le quatrième chapitre expérimental est une étude paramétrique de la nucléation par le procédé DCHFCVD menée à l'aide de la spectrométrie Raman et de la microscopie à balayage. Nous avons essayé d'utiliser les résultats des chapitres précédents pour interpréter les résultats obtenus dans ce chapitre.

Dans le dernier chapitre expérimental, nous avons étudié les premiers stades de la nucléation de diamant à l'aide des spectrométries Auger et XPS, et aussi par l'étude de la cinétique du courant de substrat (d'extraction). L'ensemble des résultats nous permet de suggérer un modèle de nucléation approprié à notre système d'élaboration et à nos conditions de travail.

Finalement, nous récapitulons les principaux résultats de ce travail en conclusion ainsi que les principales perspectives auxquelles ce travail peut donner lieu.

# Chapitre I

## Généralités

### Sommaire :

#### I-0. Introduction

#### I-1. Etats du carbone

° *Le graphite*

° *Le diamant*

° *Le carbone amorphe*

#### I-2. Synthèse du diamant

#### I-3. Dépôt chimique du diamant en phase gazeuse

#### I-4. Le rôle de l'hydrogène dans l'élaboration du diamant CVD

#### I-5. La croissance du diamant CVD

° *Evolution morphologique*

#### I-6. La nucléation

° *Modèle de surface*

° *Modèle de subplantation (implantation superficielle)*

° *Modèle de Stammler et col.*

#### I-7. Conclusion

## **I-0. Introduction**

Le carbone est un élément chimique qui existe partout dans l'univers, c'est le quatrième en abondance. C'est l'élément de base des molécules organiques, mais il est aussi capable de s'organiser en structures plus ou moins ordonnées dont il est le seul constituant.

Le graphite et le diamant sont les formes cristallines (ordonnées) les plus connues, mais depuis quelques années, d'autres assemblages intéressants du carbone ont été découverts, comme les fullerènes ( $C_{60}$ ) et les nanotubes de carbone. Le diamant s'accompagne de propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Cet objet d'exception, par ses propriétés, a des applications diverses dans différents secteurs industriels. Le diamant combine un grand nombre de propriétés mécaniques et électroniques remarquables lui ouvrant des applications dans de nombreux domaines de l'industrie [1]. Plus particulièrement, il se révèle intéressant dans les secteurs de la microélectronique, en mode passif ou actif. En mode passif, le diamant est envisagé pour la fabrication de drains thermiques servant à évacuer la chaleur des circuits intégrés. En mode actif, l'intégration du diamant en électronique serait l'une des plus attrayantes, et potentiellement la plus révolutionnaire, des utilisations. Son grand gap, sa grande conductivité thermique, et la grande mobilité des porteurs, en font un semi-conducteur idéal pour des applications à haute puissance, haute fréquence et haute température [2-3]. Dans leur rôle actif, des composants électroniques à base de diamant pourraient atteindre une température de fonctionnement de  $700^{\circ}\text{C}$ , ce qui est bien au-delà de celle admise pour le silicium et de l'arséniure de gallium située au voisinage de  $200^{\circ}\text{C}$  et aussi au delà de celle du carbure de silicium qui se situe vers  $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ . De plus, le diamant possède des propriétés de résistance chimique et de résistance aux radiations. Bien qu'il soit probable que l'électronique du semi-conducteur reste basée sur le silicium pour les applications courantes, le diamant pourrait être exploité dans des conditions extrêmes et hostiles où l'utilisation du silicium est difficile [4].

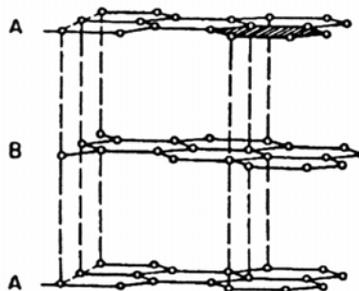
## **I-1. Etats du carbone**

Le carbone est un élément de la 4<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique pouvant se présenter sous différentes formes allotropiques dont les plus communes à l'état solide sont le graphite et le diamant. Il possède 6 électrons dont 4 forment sa bande de valence qui peuvent s'arranger suivant trois états d'hybridation :  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ .

## °Le graphite

Le graphite est formé d'un empilement ABABA... de plans d'atomes de carbone, hybridés  $sp^2$ , parallèles les un aux autres et séparés de  $3,35\text{\AA}$  (fig.I-1). Dans un plan, chaque atome est lié à 3 voisins, distants de  $1,41\text{\AA}$  par des liaisons covalentes  $\sigma$  à  $120^\circ$  l'une de l'autre. Hors du plan, le 4<sup>ème</sup> électron de valence du carbone est délocalisé et participe à des liaisons  $\pi$ . La cohésion entre plans est assurée par des interactions de Van der Waals. La distance importante entre plans, ainsi que la différence d'énergie associée aux liaisons  $\sigma$  et de van der Waals,  $524\text{ kJmol}^{-1}$  et  $7\text{ kJmol}^{-1}$  [5], respectivement, expliquent les remarquables propriétés anisotropes du graphite. Sa structure est hexagonale. C'est la forme dite graphite hautement orienté (HOPG). Celui-ci peut se déformer et présenter des distorsions angulaires entre plans hexagonaux : les directions  $\{hk0\}$  ne restent pas parallèles entre elles. Cette nouvelle structure est dite graphite turbostratique ou graphène.

Figure I-1. : Structure du graphite hexagonal.

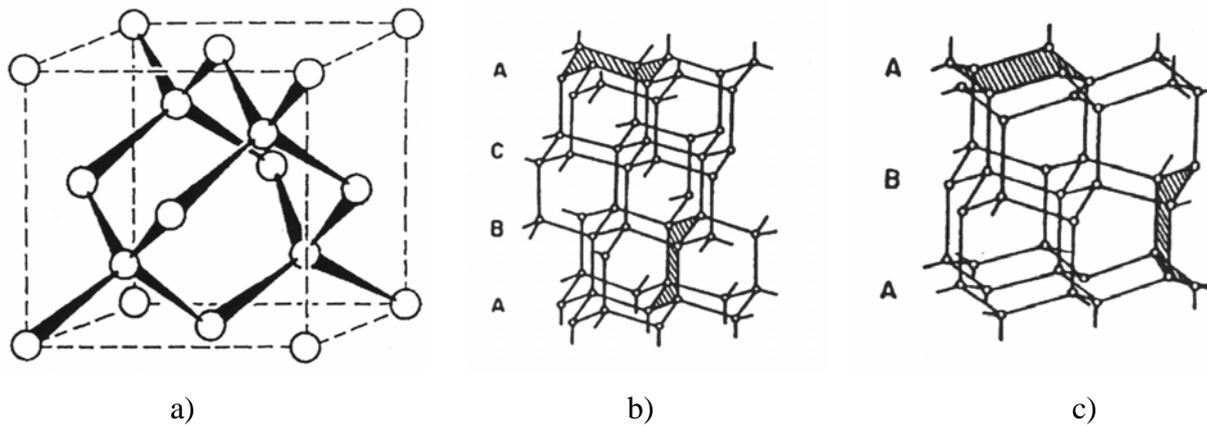


## °Le diamant

Le diamant est caractérisé par une structure où chaque atome de carbone, hybridé  $sp^3$ , se trouve au centre d'un tétraèdre et distant de  $1,54\text{\AA}$  de ses quatre voisins (fig.I-2). Les liaisons sont de nature covalente à  $109^\circ28'$  l'une de l'autre, pour une très forte énergie associée de  $711\text{ kJmol}^{-1}$  [5]. Le diamant peut présenter deux structures cristallines différentes selon la séquence d'empilement de plans suivant l'axe  $\langle 111 \rangle$  et par la configuration des cycles carbonés formés. La forme cubique est la plus commune et la plus stable. Elle correspond à un empilement ABCABC selon la direction  $\langle 111 \rangle$  avec des cycles carbonés en configuration type chaise (fig.I-2b). L'autre forme est hexagonale. Nommée lonsdaleite, elle

n'est pas observée dans la nature. Elle est formée d'un empilement ABAB de plans, les cycles carbonés correspondants sont en configuration chaise et bateau (fig. I-2c). La structure hexagonale (lonsdaleite) peut apparaître, lors d'une croissance diamant, par un défaut d'empilement appelé macle.

Figure I-2. : Structures du diamant, (a)-(b) forme cubique, (c) forme hexagonale (lonsdaleite).



### °Le carbone amorphe

Les couches de carbone amorphe sont des mélanges de carbones hybridés, essentiellement  $sp^2$  et  $sp^3$  en différentes proportions. Elles présentent des propriétés intermédiaires entre le graphite et le diamant en fonction du taux d'hybridation  $sp^3$  (Tableau I-1) [6]. La nomenclature de ces couches est ambiguë dans la littérature. Nous retiendrons le nom générique de Diamond Like Carbon (DLC) avec une dénomination spécifique ta-C (tétraedral amorphous carbon) pour les films contenant plus de 80% de carbone hybridé  $sp^3$  et a-C pour les films amorphes fortement  $sp^2$ .

Tableau I-1. Propriétés de différentes formes de carbone [6].

	<b>t-aC</b>	<b>a-C</b>	<b>Diamant</b>	<b>Graphite</b>
Fraction sp <sup>3</sup> (%)	> 80	0	100	0
Distance au premier voisin (Å)	1,53	1,42	1,54	1,42
Angle de liaison (°)	110	120	109.5	120
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	≈ 3,5	≈ 2	3,52	2,3
Résistivité (Ωcm)	≈3.10 <sup>11</sup>	< 1	10 <sup>16</sup>	10 <sup>-2</sup>
Gap optique (eV)	2,5	0	5,5	0
Dureté (GPa)	120	2-5	120	1

## I-2. Synthèse du diamant

Les mécanismes de formation du diamant dans la nature sont variés. Le plus souvent, il naît dans des conditions extrêmes de pression et de température. Sur terre, le premier lieu d'élaboration se trouve à 150 km de profondeur, dans le manteau terrestre. Les pressions sont supérieures à 50 000 atmosphères et la température dépasse les 1500°C. Dans ces conditions, les atomes de carbone n'ont guère le choix et ne peuvent s'assembler entre eux que pour former du diamant. Aussi la découverte en 1793 de sa composition faite de carbone pur par Lavoisier, marque- t- elle le début de l'époque de sa synthèse. Cependant, il a fallu attendre le milieu du XX<sup>e</sup> siècle pour qu'enfin des chimistes réussissent à le fabriquer. Dès lors, le diamant est devenu un matériau industriel dont la production annuelle atteint aujourd'hui plus de 400 millions de carats, soit 80 tonnes. Il y a 10 ans, lorsque le coût de la croissance du diamant était de 5000 \$ / carat et la vitesse de croissance de l'ordre de millicarats par heure, la commercialisation de cette technologie était inimaginable. Tandis qu'en 1998, avec la chute des frais à 5 \$ / carat et une vitesse de croissance de 20 carats / h, sans sacrifier à la qualité, faire des films de diamant est tout à fait envisageable économiquement [7]. En 1955, la société Général Electric a utilisé pour la première fois, un procédé industriel de synthèse du diamant à hautes températures et hautes pressions ( HTHP ) [8,9]. Les gammes de pression et de température sont en général 50 000-65 000 atm et 1300-1700°C, respectivement. La technique HTHP ne peut produire que des particules et des cristaux isolés. Pour pouvoir utiliser les propriétés uniques du diamant, la synthèse de couches minces du diamant est

essentielle. L'un des développements technologiques les plus importants des deux décades passées est le dépôt des films du diamant sur divers substrats par les procédés CVD. Cela permet à la science et à l'industrie d'exploiter une grande partie des propriétés extrêmes du diamant (conductivité thermique, émission d'électrons secondaires, émission de champ,...).

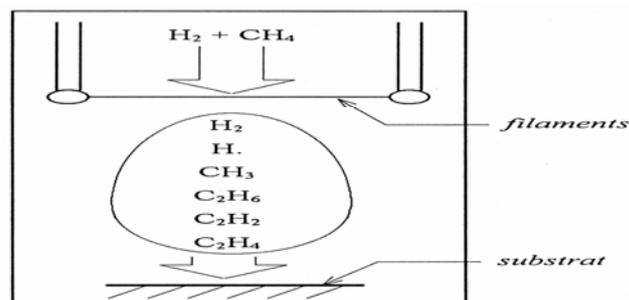
### I-3. Dépôt chimique du diamant en phase gazeuse

La technique de dépôt chimique en phase gazeuse consiste à activer un mélange de gaz pour créer des espèces réactives qui vont se déposer, réagir et former de nouveaux composés à la surface d'un substrat. Pour le diamant, le processus d'activation peut être généré par :

- des filaments chauds (HFCVD)
- un générateur de plasma (PACVD)
- une torche.

Le dépôt chimique en phase gazeuse par filaments chauds (HFCVD) est l'une des méthodes les plus utilisées en synthèse de diamants. Typiquement, un flux gazeux, contenant 0,1 à 2% de méthane dans de l'hydrogène, est activé par des filaments (W, Mo, Re) portés à haute température (2000°C à 2400°C). La pression dans l'enceinte de synthèse se situe entre 10 et 100 Torr (fig.I-3). Dans ces conditions, 2 à 10% des molécules d'hydrogène  $H_2$  se dissocient en radicaux hydrogène H et le méthane réagit pour former des radicaux  $CH_3$ ,  $CH_2$  et des espèces telles que  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  [10]. Le diamant se forme sur un substrat chauffé, par la combinaison des filaments et d'un chauffage additionnel, entre 700°C et 1000°C ; la distance filaments-substrat variant de 0,5 à 2 cm. La méthode de mise en œuvre est simple mais présente quelques limitations liées à l'évaporation et à la déformation possible des filaments en conditions de synthèse diamant. Les effets résultants sont une contamination métallique et une non uniformité, dans une certaine mesure, des dépôts.

Figure I-3. : Dépôt chimique en phase gazeuse par filaments chauds.



Les films sont généralement polycristallins. Ils sont caractérisés par leur densité de nucléation exprimée en nombre de particules par  $\text{cm}^2$ , la vitesse de croissance des particules de diamant (en  $\mu\text{m/h}$ ), la morphologie des grains et la nature des défauts (inclusions de graphite, contaminants, défauts et lacunes...). Ces caractéristiques sont fortement dépendantes des paramètres de synthèse dont les trois plus importants sont : la concentration de méthane, la température et la pression. Ainsi, un enrichissement en méthane favorise la croissance de particules de petite taille en augmentant les densités de nucléation [11] et peut faire apparaître des nucléations secondaires sur les facettes de diamant existantes. A l'extrême, une forte concentration de  $\text{CH}_4$  amène à la suppression des facettes ou à la formation de couches amorphes. En augmentant la pression, les densités de nucléation diminuent et la taille des cristaux s'accroît [12]. Enfin, la vitesse de croissance des particules augmente avec la température du substrat, elle atteint un optimum dans la plage  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ , puis rediminue. Au-delà de  $1300^\circ\text{C}$ , le diamant n'est plus formé.

En PACVD, les atomes d'hydrogènes et les hydrocarbures activés sont générés par un plasma. Dans un procédé CVD activé par un plasma micro-ondes (MWCVD), l'énergie du champ électrique ionise le gaz, qui est essentiellement  $\text{H}_2$  avec une faible quantité d'hydrocarbure. La chimie ionique est importante dans ce système en tant que source de la perte d'électrons. Les électrons peuvent dissocier  $\text{H}_2$  et éventuellement aboutir à la formation des protons  $\text{H}^+$ , qui peuvent en conséquence subir un échange de charge avec l'hydrocarbure [13,14].

#### **I-4. Le rôle de l'hydrogène dans l'élaboration du diamant CVD**

Nous avons déjà signalé que les atomes d'hydrogène sont engendrés par un plasma ou par une décomposition catalytique sur un filament chaud, à partir des molécules d'hydrogène. Ils contrôlent non seulement la chimie de la phase gazeuse mais également déterminent la disponibilité des sites réactivés sur la surface du diamant. En outre Gat et col. [15] ont montré que la recombinaison de l'hydrogène sur la surface est une réaction fortement exothermique et donc une source importante de chaleur. La surface du diamant est en général terminée par l'hydrogène, durant la déposition. La croissance est initiée par l'abstraction d'un H de la surface, créant un site radicalaire réactif.



ou (\*) signifie un site actif de surface.

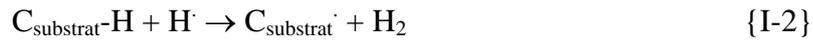
Aussi, il a été proposé que l'hydrogène atomique attaque préférentiellement le graphite. Si l'hydrogène radicalaire se forme donc, il stabilise le diamant par rapport au graphite, réagit avec les autres formes du carbone pour engendrer le nucléi du diamant et jouer un rôle important dans le mécanisme de croissance [9, 16-18]. Frenklach [19] a présenté la suppression des espèces aromatiques dans la phase gazeuse par l'hydrogène comme effet important pour inhiber la formation et la croissance de la phase graphitique sur la surface, et ainsi améliorer la qualité du film du diamant.

### **I-5. La croissance du diamant CVD**

Quel est le mécanisme de la croissance et comment peut on expliquer la formation des facettes (111) et (100) si souvent observées ? Quelles espèces chimiques sont présentes et quel rôle jouent elles pendant la croissance ? Ces questions ont été le sujet de débats et de recherches pour la communauté du diamant [7,9,20-21]. Malgré toutes les investigations cependant, il n'y a pas un accord global sur le mécanisme réactionnel de la croissance du diamant. Un point très controversé est l'identification du (des) précurseur(s) dominant(s) qui entraîne(nt) la croissance. Dans le système HFCVD, les espèces hydrocarbonées les plus abondantes dans la phase gazeuse sont  $C_2H_2$  et  $CH_3$ ; et on les considère comme les précurseurs dominants. Beaucoup d'expériences contradictoires ont montré qu'une espèce ou l'autre peut ou ne peut pas être considérée dans la croissance. Frenklach et col [22] avaient proposé  $C_2H_2$  comme le précurseur dominant dans un système HFCVD, mais Chu et col. [23,24], ont proposé  $CH_3$  comme l'espèce dominante dans la croissance pour le même système. On peut également trouver des conclusions semblables chez Chu et col. dans d'autres articles [25-28]. Les simulations numériques effectuées par Battaille et col. [29,30] suggèrent que  $C_2H_2$  est une espèce importante car elle contrôle la nucléation de la couche du diamant. Après la nucléation d'une couche, la croissance de cette dernière s'accomplit par l'incorporation du C à partir de  $CH_3$ . Alors  $CH_3$  peut être considéré comme responsable de la majorité des événements de croissance, tandis que  $C_2H_2$  contrôle la vitesse de croissance en contrôlant la nucléation de la couche.

Plusieurs modèles de croissance ont été proposés dans la littérature [31-34]. Ils sont fondés sur l'addition d'espèces présentes à la surface du substrat dans les conditions de synthèse CVD : le radical  $CH_3$  et l'acétylène  $C_2H_2$  [35]. Par exemple, Frenklach et Spear ont développé un mécanisme de croissance en 4 étapes, par addition de deux molécules d'acétylène [33] :

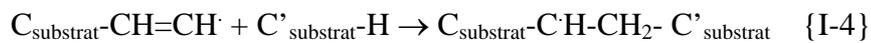
- 1) Création d'une liaison pendante en surface d'un nucléi.



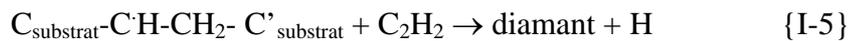
2) Addition d'une molécule d'acétylène sur le radical créé.



3) Formation d'une liaison C-C entre la molécule adsorbée et un carbone de surface voisin.

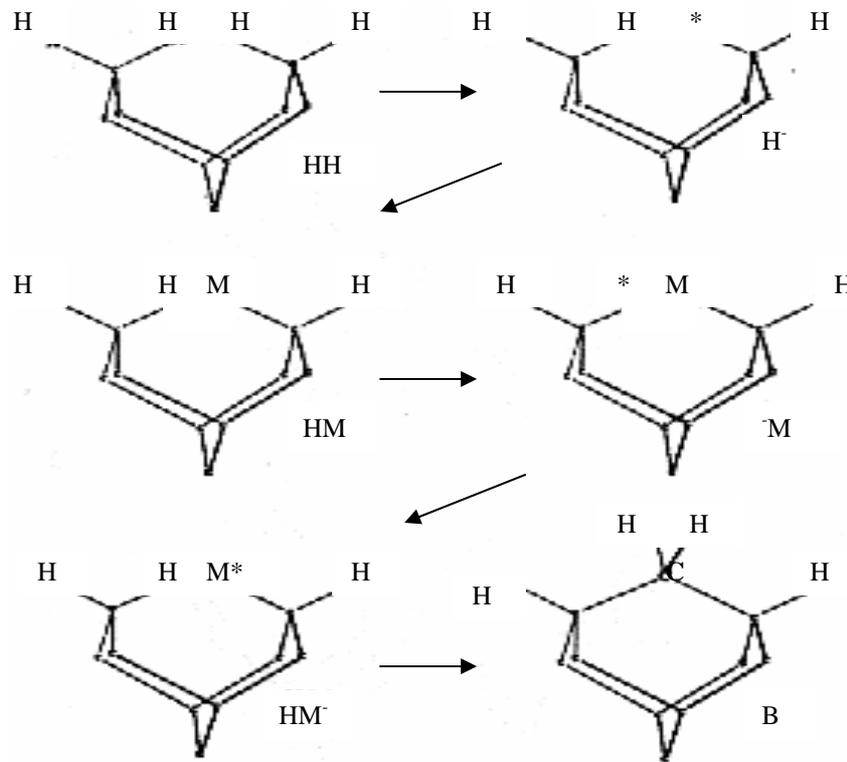


4) Création du nouveau fragment de diamant par addition d'une seconde molécule d'acétylène.



Harris [35] a proposé un autre mécanisme de croissance sur un plan (100) à l'aide de  $\text{CH}_3\cdot$  ( Fig.I-4). Le méthyle radicalaire (noté M) est supposé s'adsorber sur un site radicalaire de la surface, étape suivie par une abstraction de H du méthyle adsorbé et également de H de la surface adjacente. Il y a alors formation de la liaison C-C. Le mécanisme de Harris a été amplement utilisé pour simuler la croissance CVD du diamant dans différentes conditions de croissance [31].

Figure I-4. Les étapes dans le mécanisme de croissance de Harris en utilisant CH<sub>3</sub> [35]



Goodwin[36] a présenté un mécanisme simplifié de la réaction en surface qui aboutit à une expression simple du taux de croissance en fonction de la concentration de CH<sub>3</sub> et de H sur la surface.

$$G = 1,8 * 10^{-11} [\text{CH}_3][\text{H}] / (5 * 10^{-9} + [\text{H}]) \quad (\text{I-1})$$

Où G est le taux de croissance en  $\mu\text{m/h}$ , et les concentrations [CH<sub>3</sub>] et [H] sont en moles/cm<sup>3</sup>. La fraction molaire des défauts pendant la croissance X<sub>def</sub> est donnée par l'expression

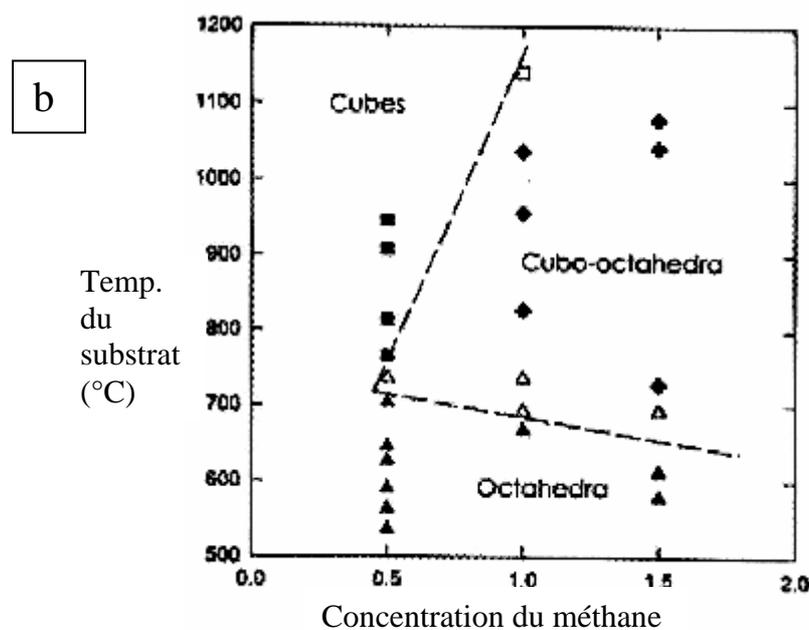
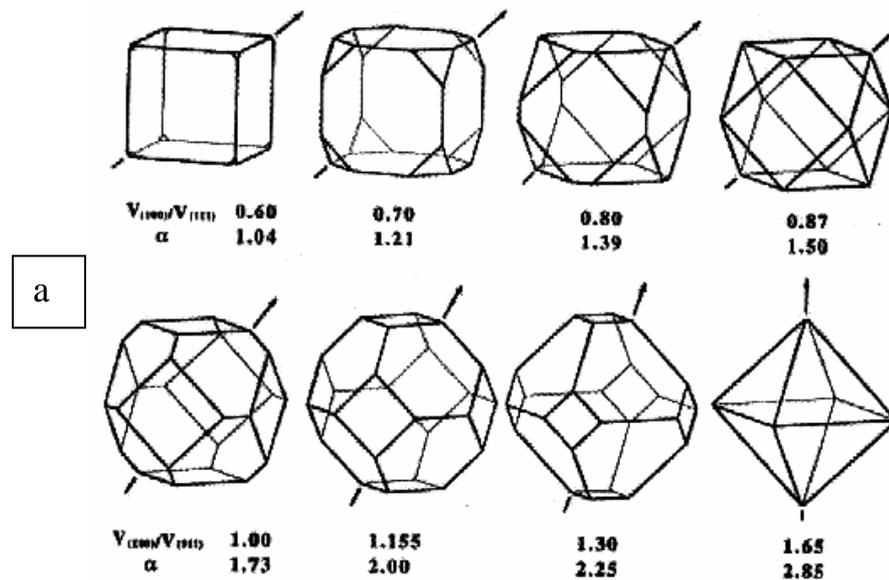
$$X_{\text{def}} \propto G/[\text{H}]^2 \quad (\text{I-2})$$

La forme de l'équation (I-2) est importante pour optimiser les conditions de croissance du diamant. L'équation (I-2) prévoit que le taux de croissance peut être augmenté quadratiquement avec la concentration de H pour une densité de défauts fixe.

## °L'évolution morphologique

La compétition pour la vitesse de croissance entre les différentes directions cristallographiques a été reconnue comme le facteur fondamental déterminant la morphologie du film [37].

Figure I-5. a) Les différentes formes cristallines produites dans une croissance du diamant CVD suivant les valeurs de  $\alpha$ ; b) influence de la concentration de méthane et de la température de dépôt sur la morphologie du film diamant dans un système HFCVD [37].



Durant l'étape de croissance, la morphologie des cristaux peut être contrôlée en faisant varier la valeur d'un paramètre  $\alpha$  dépendant de la température et de la concentration de méthane (figure I-5). Ce paramètre est défini comme étant égal à :

$$\alpha = \sqrt{3} \left( \frac{V_{100}}{V_{111}} \right) \quad (\text{I-3})$$

où  $V_{100}$  et  $V_{111}$  sont les vitesses de croissance de diamant suivant les faces {100} et {111}, respectivement. Sur la figure I-5a, nous pouvons distinguer trois régimes de croissance du diamant :  $\alpha < 1.5$ ,  $1.5 < \alpha < 3$  et  $\alpha > 3$  pour un système HFCVD. A faible concentration de méthane, et en augmentant la température, le film diamant présente une face {110}. Pour une concentration de méthane et une température intermédiaire, la morphologie évolue d'une forme {110} vers une forme {100}. La figure I-5b est le plan isomorphe, illustrant les conditions de la croissance qui génère des morphologies cristallographiques différentes.

### **I-6. La nucléation**

La taille du grain de diamant, l'anisotropie du film, les lacunes nano-, micro-, et macroscopiques, la présence de la phase non-diamant (liaison  $sp^2$  ou amorphe) peuvent affecter les propriétés des matériaux comme la conductivité thermique et la conductivité électrique [38-40]. L'augmentation de la densité de nucléation peut réduire la rugosité de la surface, mais également peut réduire la formation des lacunes sur la surface ou l'interface diamant-substrat, menant à une meilleure adhésion.

Du point de vue microélectronique, le monocristal de silicium est le substrat le plus utilisé pour le dépôt du diamant. Cependant, Si n'est pas un candidat propice pour la croissance du diamant et ceci pour deux raisons essentielles : i) le large écart à la cohérence du réseau cristallin, défini par  $(a_{\text{substrat}} - a_{\text{depot}})/a_{\text{substrat}}$  où  $a$  est le paramètre de maille, entre le diamant et le silicium (52%) et ii) l'énergie de surface élevée du diamant par rapport au silicium (les valeurs expérimentales déterminées sont de 6 et 1,5  $\text{Jm}^{-2}$  pour le diamant (100) et le Si(100) respectivement [41,42]). Ces deux facteurs contribuent à une faible probabilité d'adhésion des nucléi du diamant avec le substrat, ce qui cause une faible densité de nucléation, surtout sur les substrats lisses et polis.

Pour résoudre ce problème crucial, plusieurs méthodes ex situ comme la rayure de la surface à l'aide de la poudre de diamant [42,43], l'implantation ionique [44], et des méthodes in situ

comme l'augmentation de la densité de nucléation par la technique BEN (bias enhanced nucléation) [45-47] sont employées.

Le processus de nucléation peut être décrit par la densité de nucléation ( $\text{cm}^{-2}$ ) et la vitesse de nucléation ( $\text{cm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ). La densité dépend du nombre de sites actifs sur la surface [48], alors que la nucléation cesse de se produire lorsque tous les sites actifs sont occupés, ou lorsque les cristallites entament leur croissance et couvrent complètement la surface. La densité de nucléation détermine l'épaisseur ultime, la taille moyenne cristalline, l'homogénéité de substrat, la texture, et la rugosité du film qui en résulte. En général, plus grande est la densité de la nucléation, meilleur est le lissage du film [49]. Dans une échelle atomique (Fig.I-6), le procédé de nucléation est décrit par : 1) la collision des atomes provenant du gaz avec la surface de dépôt et leur adsorbant, 2) la désorption des adatoms vers la phase gazeuse ou diffusion sur la surface ; ils peuvent être aussi diffusés dans le substrat ou former une liaison avec les autres espèces présentes sur la surface, 3) l'augmentation de la concentration des adatoms dans le temps et la formation d'agrégats par la liaison entre les adatoms, 4) la croissance ou la déchéance en taille des agrégats, dépendant de leur stabilité thermodynamique, du taux des atomes ajoutés à partir de la phase gazeuse, et de la diffusion de surface, 5) atteignant une taille critique, les agrégats deviennent thermodynamiquement stables et continuent leur croissance grâce aux nombreux atomes adsorbés [50].

Plusieurs études expérimentales ont montré que la nucléation de diamant ne s'effectue pas directement sur la surface du substrat, mais qu'il y a auparavant la formation d'une couche intermédiaire pendant la période d'incubation [20, 21, 51]. La couche intermédiaire formée par la réaction chimique entre les espèces activées dans la phase gazeuse et le substrat, peut consister en du carbone DLC, du carbure métallique ou du graphite, suivant les conditions de déposition et suivant le substrat. Il y a entre les chercheurs un consensus, basé sur les résultats expérimentaux, sur le fait que les couches intermédiaires peuvent servir à obtenir des sites de nucléation pour le diamant et donc la densité de nucléation devient plus grande. La connaissance des détails de la formation des couches intermédiaires peut être un moyen pour contrôler la morphologie et la texture des films de diamant. Les observations et les calculs thermodynamiques [52, 53] montrent que la nucléation du diamant sur le Si doit être précédé par la formation d'une couche de  $\beta$ -SiC et que la nucléation s'effectue sur la surface de la couche carburée. Il a été postulé que la croissance du diamant sur le substrat est initiée par la diffusion du carbone dans le substrat, formant un carbure stable. La nucléation du diamant sur le carbure aura lieu lorsque la surface est saturée en carbone adsorbé [54]. La formation de couches carburées n'est probablement pas le seul mécanisme par lequel la nucléation se fait.

Des couches intermédiaires comme a-C : H ou a-C ont été également observées sur Si et Mo [55-57]. Jiang et col. ont également déclaré la formation directe du diamant sur le silicium. L'accommodation des réseaux se fait grâce à des réseaux de dislocation [58]. En général, la formation d'une couche intermédiaire est une étape nécessaire dans le processus de nucléation sur des substrats autres que le diamant, mais cette étape unique n'est pas suffisante. En effet deux critères doivent être satisfaits pour obtenir la nucléation : 1) la saturation du carbone sur la surface du substrat, et 2) la présence des sites ayant une énergie de surface élevée.

L'application d'un bias au substrat pour faire croître la densité de nucléation, est devenue une opération classique dans les techniques PACVD [59-61], et HFCVD [62-65]. Ici, nous allons nous concentrer sur la technique HFCVD, car elle se rapproche davantage de nos études dans cette thèse. On parle alors de BEN-HFCVD (Bias enhanced nucleation HFCVD). Huang et col. [66] ont utilisé un procédé à 4 étapes, c.à.d : prétraitement, chauffage, nucléation par bias et croissance pour augmenter la densité de nucléation et améliorer la texture du diamant sur Si(100). Dans une autre étude menée par Zhu et col.[67], l'application d'un bias négatif au substrat Si augmente seulement la densité de la nucléation sur les bords du substrat. Pour obtenir une déposition uniforme, ils ont utilisé une grille métallique, insérée entre les filaments et le substrat. Elle permet une distribution plus uniforme des flux des ions incidents sur la surface. L'augmentation de la nucléation est attribuée à l'augmentation des cations carbonés, heurtant la surface du substrat. La technique de la cathode creuse a été également utilisée pour augmenter la densité de nucléation [68, 69]. La technique de la cathode creuse est intéressante car elle permet une stabilisation du plasma et un abaissement de la tension nécessaire à l'obtention des plasmas, mais la densité du film n'est pas homogène. Cela parce que la surface de la cathode (la partie creusée) n'est plus une surface équipotentielle. Les ions traversant la surface subissent des champs électriques différents, impliquant ainsi une non-homogénéité en énergie pour les particules atteignant la surface. Une étude par ellipsométrie [70] a indiqué que dans BEN-HFCVD la nucléation comprend 4 étapes : a) la carburation, b) l'incubation, c) la nucléation et d) la croissance des nucléi et la formation du film du diamant.

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour modéliser la formation des nucléi dans un système CVD classique sans utilisation de la technique BEN. Parmi les modèles de nucléation du diamant les plus utilisés dans la littérature, nous pouvons citer les modèles de Lux [71], de Singh [20], et de Lambrecht [72]. Deux autres modèles ont été introduits, pour tenir compte également du bombardement ionique pendant le processus BEN. Le modèle de surface privilégie la réaction de surface tandis que le modèle de l'implantation superficielle privilégie

la diffusion des ions dans la couche de surface. Ce sont ces deux modèles que nous allons décrire plus particulièrement.

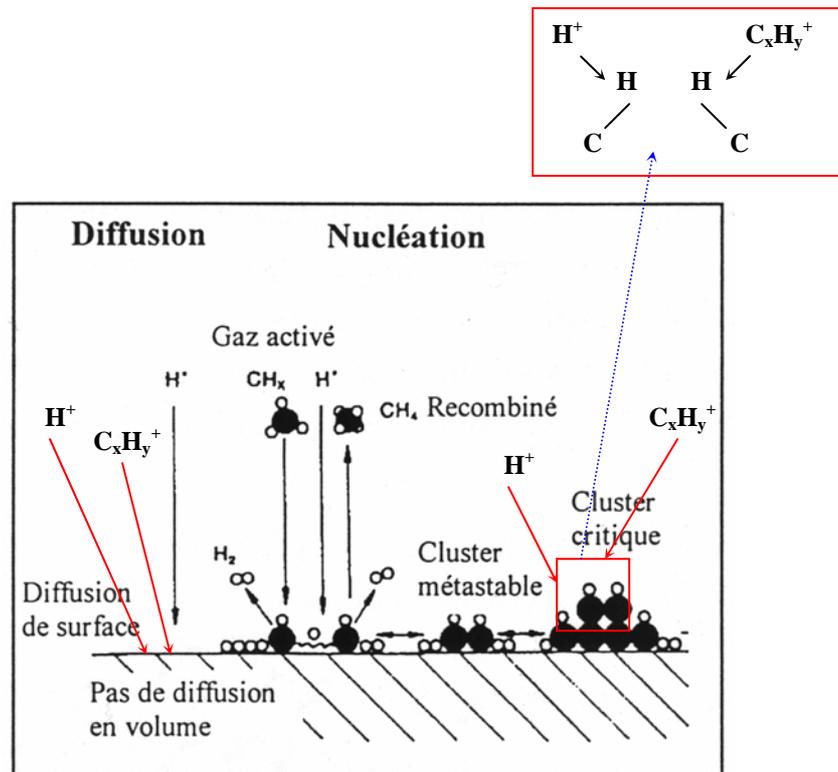
### *°Modèle de surface.*

Dans le modèle de surface, le processus de nucléation suit un schéma classique modifié pour tenir compte des effets du bombardement ionique (Fig.I-6) [73].

Dans le schéma classique de nucléation, des atomes ou molécules sont adsorbés en surface du substrat. Ils peuvent y diffuser ou se désorber. Ces adatoms se combinent pour former des clusters qui ne seront stabilisés qu'après avoir atteint une taille critique. En dessous de cette taille, les clusters sont supposés être en équilibre réversible. En capturant d'autres adatoms, les clusters stabilisés croissent et évoluent pour former le nucléi diamant. C'est l'étape de croissance. Par rapport à ce schéma, l'apport des faisceaux d'ions est principalement de deux ordres. D'une part, ils augmentent la mobilité des espèces adsorbées en surface de l'échantillon avec pour effet résultant, une augmentation des probabilités de rencontre entre adatoms, donc de formation des clusters. D'autre part, le bombardement ionique 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.

Bien que les caractéristiques physico-chimiques des clusters formés ne soient pas connues, ils sont supposés être dans un premier temps amorphes [74]. Sous l'effet de l'hydrogène atomique qui grave préférentiellement le carbone hybridé  $sp^2$  au profit du carbone  $sp^3$ , ces clusters évolueraient vers un embryon fortement hybridé  $sp^3$  qui serait l'entité précurseur du diamant (figure I-6) [74].

Figure I-6 Modèle de surface pour la nucléation sous faisceau d'ions

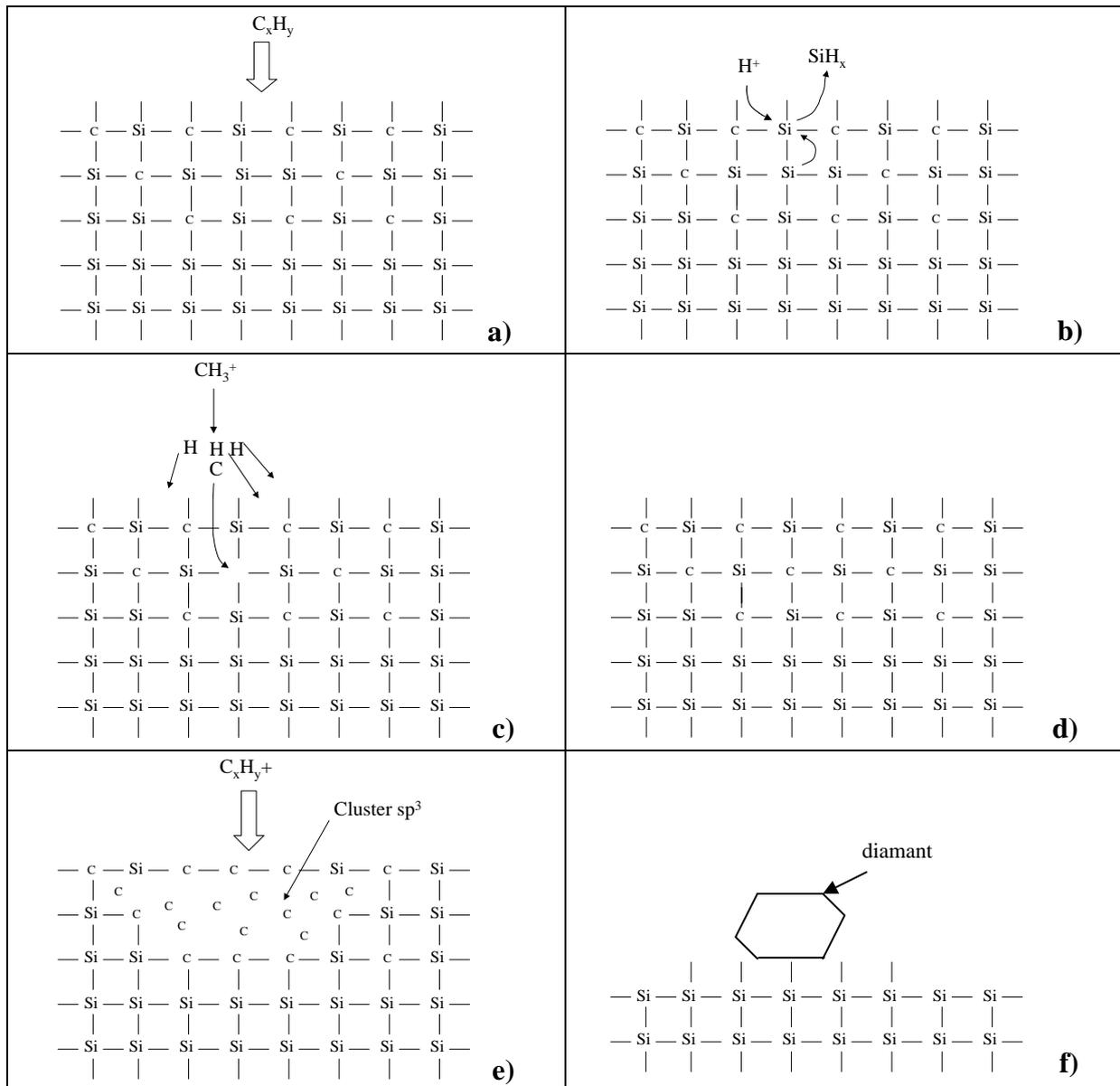


### °Modèle de subplantation (implantation superficielle)

Les modèles de subplantation présentés dans la littérature ont été essentiellement développés pour décrire la croissance du diamant sur un substrat de silicium [75-77].

Dans ces modèles, les particules incidentes, ayant une énergie cinétique suffisante, peuvent s'implanter dans les premières couches du matériau. S'agissant de carbone et travaillant à des températures supérieures à 700 °C, une couche de carbure de silicium est rapidement formée (figure I-7a). Au cours des premiers instants de l'étape de nucléation, cette couche s'épaissit jusqu'à atteindre une épaisseur suffisante pour limiter la diffusion du silicium en surface du substrat (<3 nm). Les ions implantés n'étant plus consommés pour former du carbure, il y a une saturation en carbone qui s'accumule rapidement et en quantité dans les couches superficielles de l'échantillon [75]. Sous l'effet de l'hydrogène, des atomes de silicium sont préférentiellement gravés (figure I-7b,c,d) [78]. Cette densification en carbone conduit à la formation de clusters dans la matrice de carbure. A nouveau sous l'effet de l'hydrogène et de la densification en carbone, seuls subsistent les clusters d'hybridation  $sp^3$  (figure I-7e).

Figure I-7. : Modèle de subplantation pour la nucléation du diamant sous faisceau d'ions.



L'implantation d'atomes se poursuivant, la densité du substrat dans les couches superficielles augmente jusqu'à faire apparaître des contraintes de compression, ce qui peut être suffisant pour faire évoluer les clusters de carbone d'hybridation  $sp^3$  en nucléi de diamant [77].

Dans le modèle d'implantation superficielle, la nucléation des particules diamant aurait donc lieu dans les couches superficielles de l'échantillon où la gravure des espèces

carbonées serait moins importante qu'en surface. Ou lors de la croissance CVD qui suit la fin même de l'étape de polarisation ou..., la gangue entourant ces nucléi est finalement gravée sous l'effet de l'hydrogène radicalaire pour laisser apparaître en surface du substrat les particules diamant qui peuvent alors croître (figure I-7f).

Le modèle d'implantation dans les couches superficielles appelle plusieurs remarques :

- D'une part, l'énergie minimale ( $E_{\text{sub}}$ ) pour l'implantation du carbone dans les couches superficielles du silicium est de 30 eV [79]. Dans les conditions de polarisation usuelles et pour cette valeur, seuls les ions sont certainement susceptibles d'avoir assez d'énergie pour participer efficacement au processus d'implantation dans les couches superficielles. Il faut également remarquer que cette énergie seuil doit varier au cours de l'étape de nucléation avec la nature de la couche de surface du substrat (Si puis SiC).

D'autre part, il faut différencier l'énergie des particules subplantées de celle des particules incidentes. Dans le processus d'implantation, une particule incidente  $C_xH_y^+$ , possédant une énergie cinétique suffisante pour casser ses liaisons atomiques, se fragmente tout d'abord par impact avec la surface. Chaque atome provenant de cette particule conserve une partie de l'énergie initiale, proportionnelle à sa masse suivant l'équation (I-4). Seuls les atomes ayant une énergie cinétique, après fragmentation, supérieure à l'énergie seuil de subplantation pourront alors s'implanter [80].

$$E_C(C_xH_y^+) = M_C/M_{C_xH_y} [ (E(CH^+) - x * E(C-H) - y * E(C-C)) ] \quad (I-4)$$

$E_C(C_xH_y^+)$  est l'énergie cinétique d'un atome de carbone après (x+y) fragmentations de l'ion initial  $C_xH_y^+$ .  $E(C-H)$  et  $E(C-C)$  sont les énergies respectives des liaisons C-H et C-C. Leurs valeurs sont de l'ordre de quelques électrons-volts.

Ainsi, deux atomes de carbone provenant de deux ions différents n'auront pas la même énergie pour s'implanter. Si l'on considère, par exemple, deux ions  $CH^+$  et  $C_2H^+$ , ayant la même énergie incidente, les atomes de carbone auront après fragmentation une énergie qui diffère environ un facteur 2 en faveur de la première espèce  $CH^+$ .

- Enfin, si l'énergie des ions est suffisante, ceux-ci peuvent déplacer les atomes constituant un germe diamant et y créer des défauts (énergie de déplacement  $\approx 80$  eV). En

effet, le transfert d'énergie par collision élastique  $E_{trans}$  entre une particule de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_{inc}$  et une particule de masse  $M_2$  est au mieux de [81] :

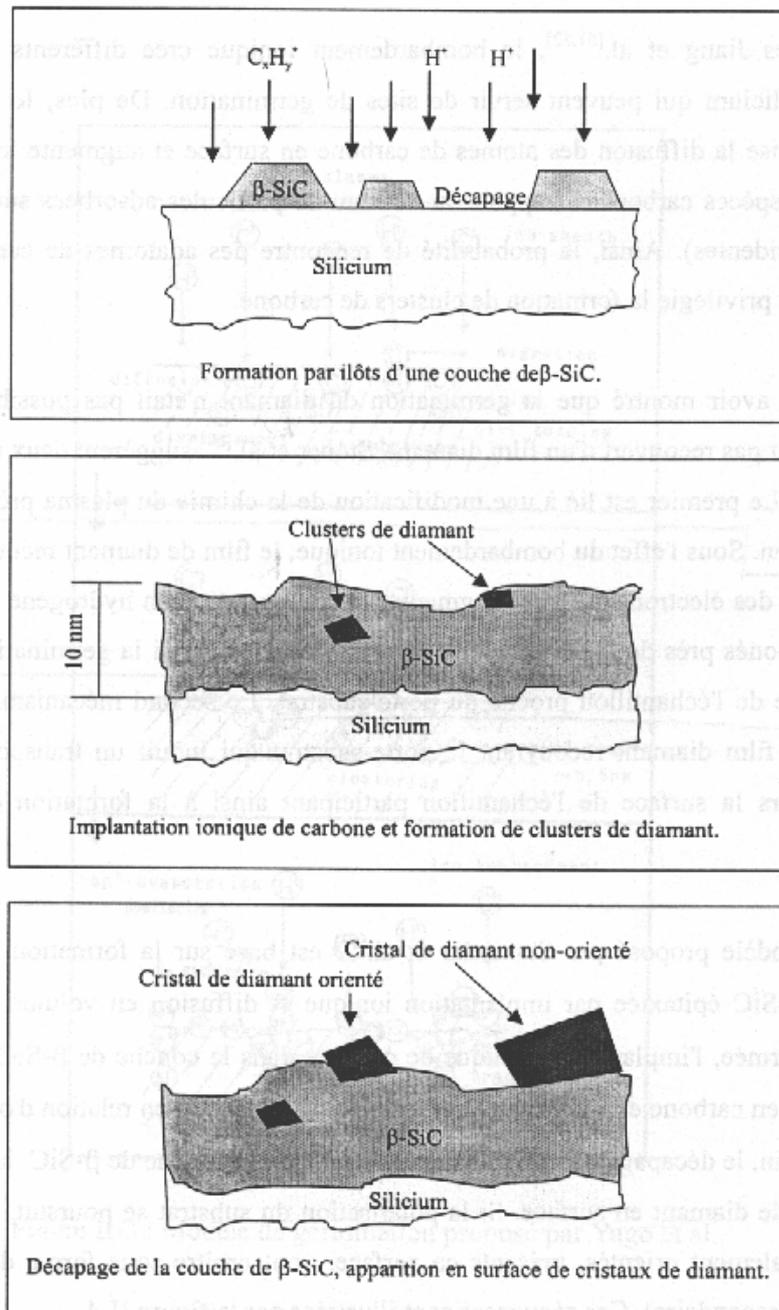
$$E_{trans} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_{inc} \quad (I-5)$$

Considérant les masses de l'hydrogène (1g/mole) et du carbone (12g/mole), les énergies cinétiques incidentes  $E_{inc}$  nécessaires à une particule de carbone ( $M_1 = 12\text{g/mole}$ ) ou d'hydrogène ( $M_1 = 1\text{g/mole}$ ) pour déplacer un atome de carbone ( $M_2 = 12\text{ g/mol}$ ,  $E_{trans} = 80\text{ eV}$ ) dans le diamant sont de 80 et 170 eV, respectivement. Soit des énergies qui, dans nos conditions de travail, ne sont probablement pas atteintes comme nous le verrons plus loin (15 mbar, présence d'une gaine collisionnelle,  $V_{AC} \approx 170\text{ V}$ ).

*°Modèle de Stammler et col.*

Le modèle proposé par Stammler et col. [82] est basé sur la formation par îlots d'une couche de  $\beta\text{-SiC}$  épitaxiée par implantation ionique et diffusion en volume. Lorsque cette couche est formée, l'implantation ionique du carbone dans la couche de  $\beta\text{-SiC}$  conduit à une sursaturation en carbone et à la formation de clusters de diamant en relation d'orientation avec le  $\beta\text{-SiC}$ . Enfin le décapage par l'hydrogène atomique de la couche de  $\beta\text{-SiC}$  laisse apparaître des cristaux de diamant en surface. Si la polarisation du substrat se poursuit, les cristaux de diamant initialement orienté, présents en surface, vont croître sous forme de nanocristaux (germination secondaire). Ces séquences sont illustrées par la figure I-8.

Figure I-8. Modèle de germination sous bias proposé par Stammler et col. Sous bias.



## I-7. Conclusion

La diversité des modèles proposés témoigne de l'incertitude qui existe sur les mécanismes de germination même si certains sont complémentaires. Lors de la polarisation, la détermination du ou des mécanismes prépondérants qui interviennent lors de la germination du diamant pose des problèmes majeurs, car d'une part, l'interaction entre le plasma et le matériau et d'autre part l'aspect énergétique des ions, sont complexes pour plusieurs raisons.

La première est liée à des problèmes concernant l'homogénéité et la reproductibilité des dépôts qui rend délicate la corrélation entre les paramètres du procédé et ceux du dépôt. La seconde concerne l'évolution spatiale et temporelle des phénomènes induits par la polarisation de l'ensemble substrat-porte substrat comme en témoigne l'évolution du courant (chapitre V), et de la concentration des espèces chimiques au voisinage de la surface, au cours de temps. Vu l'ensemble des propos dans ce chapitre, nous avons mis au point un dispositif, dit Direct Current Hot Filament CVD (DCHFCVD), conçu pour obtenir une densité de nucléation élevée sur Si(100), stable et homogène et ensuite comprendre le mécanisme de nucléation lié à cette technique permettant une bonne maîtrise et de la nucléation et de la croissance.

## Références

1. K. E. Spear, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 171.
2. K. Shenai, 1<sup>st</sup> Intern. Symp. Diamond and Diamond like Films, The electrochemical Society ( 1989) 405.
3. I. M. Buckley-Golder, " An Industriel Strategy for High Temperature Electronics in Europe", Hiten (1994) 1995.
4. P. R. Ruhl and M. Cohen, *Scripta Metall.* **1** (1967) 73.
5. J. E. Field, "The properties of Diamond", Academic Press, London, 1979.
6. Y. Lifshitz, *Diamond and Related Materials*, **8** (1999) 1659.
7. J. E. Butler, H. Windischmann, "Developments in CVD- Diamond Synthesis During the paste decade," *MRS Bulletin*, **23** (1998) 22.
8. R. C. DeVries, A. Badzian, R. Roy, "Diamond Synthesis: the Russian connection", *MRS Bulletin*, **21**, (1996) 65.
9. J.C. Angus, C. C. Hayman, *Science*, **241** (1988) 913.
10. H. Liu, D. S. Dandy, "Diamond Chemical Vapor Deposition", Noyes ed., (1995) 18.
11. Z. P. Lu, *Plasma Chem. Plasma Proc.*,**12** (1992) 35.
12. P. Bou, *J. Mater, Res.*, **7** (1992) 2151.
13. S. J. Harris, A. M. Weiner, T. A. Perry, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 1385.
14. R. Gat, M. Chung, E. Sevillano, E. Kelly, "The technology of diamond coatings at low pressure". In *Finer Points ( Industriel Diamond Association)* 8 [2]. Applied Science and technology, Inc., Woburn, MA, 1998.
15. R. Gat, J. C. Angus, *J. Appl. Phys.*, **74** ( 1993) 5981.
16. N. Setaka, " Developement of diamond science and technology in Japan. In *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, ed. K. E. Spear, J. P. Dismukes. Wiley, New York, 1994, pp. 57.
17. J. E. Butler, R. L. Woodin,, Thin film diamond growth mechanisemes. *Phil.Tran. of the Royal Society of London A*, **342** (1993) 209.
18. M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. L. Coltrin, D. S. Dandy, *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 7567.
19. M. Frenklach, *J. Appl. Phys.*, **65** (1989) 5142.
20. J. Singh, *J. Mat. Sci.* **29** ( 1994) 2761.

21. P. E. Pehrsson, F. G. Celli, J. E. Butler, "Chemical Mechanisms of diamond CVD. Diamond Films and Coatings", ed. R. F. Davis. Noyes Publications, Park Ridge, NJ,1993, pp.68.
22. M. Frenklach, H. Wang, Phys. Rev. B, **43** (1991) 1520.
23. C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, J. L. Margrave, J. Appl. Phys, **70** (1991) 1695.
24. M. P. D'Evelyn, C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, J. Appl. Phys, **71** (1992) 1528.
25. S. J. Harris, A.M. Weiner, Thin Solid Films, **212** (1992) 201.
26. L. R. Martin, M. W. Hill, J. Mater., Sci. Lett., **9** (1990) 621.
27. C. E. Johnson, W. A. Weimer, F. M. Cerio, J. Mater. Res., **7** (1992) 1427.
28. W. A. Yarbrough, K. Tankala, T. DebRoy, J. Mater., Sci., **7** (1992) 379.
29. C. C. Bataille, D.J. Srolovitz, J. E. Butler, Diam. Relat. Mater., **6** (1997) 1198.
30. C. C. Battaile, D.J. Srolovitz, J. E. Butler, Materials Research Society Symposium Proceeding, **441** (1997) 509.
31. S. J. Harris, D. G. Goodwin, J. Phys. Chem., **97** (1993) 23.
32. S. J. Harris, Appl. Phys. Lett., **56** (1990) 2298.
33. M. Frenklach, Spear, J. Mater. Res., **3** (1988) 133.
34. D. N. Belton, S. J. Harris, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Diamond Materials, The electrochemical Society, 170.
35. S. J. Harris, Appl. Phys. Lett., **53** (1988) 1605.
36. D. G. Goodwin, J. Appl. Phys., **74** (1993) 6888.
37. P. M. Menon, R. E. Clausing, L. Heatherly, C. S. Feigerle, Diam. Rel. Mater., **7** (1998) 1201.
38. K. Plamann, D. Fournier, E. Anger, A. Gicquel., Diam. Relat. Mater., **3** (1994) 752.
39. M. F. Ravet, A. Gicquel, E. Anger, Z. Wang, Y. Chen, F. Rousseaux, in: Applications of Diamond films and Related Materials: Second International Conference, Tokyo,1993, pp.77.
40. L. Bergman, M. T. McClure, J.T. Glass, R.J. Nemanich, J. Appl. Phys. **76** (1994) 3020.
41. K. Kobayashi, M. Kumagai, S. Karasawa, T. Watanabe, F. Togashi, J. Crys. Growth, **128** (1993) 408.
42. X. S. Sun, N. Wang, H. K. Woo, W.J. Zhang, G. Yu, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, Diam. Relat. Mater. **8** (1999) 1414.
43. M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Hirao, Y. Mori, J. S. Ma, T. Ito, A. Hiraki, Appl. Surf. Sci. **60/61** (1992) 291.
44. M. Kitabatake, K. Wasa, J. Appl. Phys. **58** (1985) 1693.
45. A. Sawabe, T. Inuzuka, Appl. Phys. Let, **46** (1985) 146.

46. A. Sawabe, T. Inuzuka, *Thin Solid Films*, **137** (1986), 89.
47. S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, *Vacuum*, **41** (1990) 1364.
48. C. H. Lane, J. C. Anderson, *Thin Solid Films*, **26** (1975) 5.
49. B. R. Stoner, B. E. Williams, S. D. Wolter, K. Nishimura, J. T. Glass, *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 257.
50. J. L. Robins, *Appl. Surf. Sci.*, **33/34** (1988) 379.
51. W. Liu, D. A. Tucker, P. Yang, J. T. Glass, *J. Appl. Phys.*, **78** (1995) 1291.
52. A. R. Badzian, T. Badzian, *Surf. Coat. Technol.*, **36** (1988) 283.
53. L. Demuyneck, J. C. Arnault, R. Polini, F. Le Normand, *Surf. Sci.*, **377** (1997) 871.
54. B. Lux, R. Haubner, in "diamond and diamond like Films and coatings", eds, R. E Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus, P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991, pp.579.
55. W. A. Yarbrough, R. Messier, *Sci.*, **247** (1990) 688.
56. C. L. Jia, K. Urban, X. Jiang, *Phys. Rev.* **B52** (1995) 5164.
57. X. Jiang, C. L. Jia, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 3658.
58. X. Jiang, C. L. Jia, *Appl. Phys. Lett.*, **67** (1995) 1197.
59. R. B. Stoner, G. H. Ma, S. D. Wolter, J. T. Glass, *Physical Rev.*, **B45** (1992) 67.
60. S. D. Wolter, J. T. Glass, B. R. Stoner, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 5119.
61. D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Floter, H. Guttler, *Diam. Relat. Mat.*, **9** (2000) 1696.
62. G. Sanchez, W. L. Wang, M. C. Polo, J. Esteve, *Diam. Relat. Mater.*, **7** (1998) 200.
63. B. H. Song, D. Y. Yoon, *Diam. Relat. Mater.*, **9** (2000) 82.
64. W. L. Wang, G. Sanchez, M. C. Polo, R. Q. Zhang, J. Steve, *Appl. Phys.*, **A65** (1997) 241.
65. J. A. Smith, E. Cameron, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich, N. V. Suetin, *Diam. Relat. Mater.*, **10** (2001) 358.
66. J. T. Huang, W. Y. Yeh, J. Hwang, H. Chang, *Thin Solid Films*, **315** (1998) 35.
67. W. Zhu, F. R. Sivazlian, B. R. Stoner, J. T. Glass, *J. Mat. Res.* **10** (1995) 425.
68. S. Rey, Thèse , Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2000
69. X. Li, Y. Hayashi, S. Nishino, *Thin Solid Films*, **308/309** (1997) 163.
70. X. Li, Y. Hayashi, N. Yasuaki, S. Nishino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 5197.
71. B. Lux, R. Haubner 'Diamond and Diamond Like- Films and Coatings', Plenum Press, New York, 1991.
72. W. R. L. Lambrecht, *Nature*, **364** (1993) 607.
73. F. Arezzo, N. Zacchetti, W. Zhu, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5375.
74. S. Yugo, K. Semoto, N. Nakamura, T. Kimura, H. Nakai, M. Hashimoto, *Diam. Relat. Mater.*, **6** (1997) 1047.

75. R. Stockel, M. Stammler, K. Janischowski, L. Ley, M. Albrecht, H. P. Strunk, *J. Appl. Phys.* **82** (1998) 531.
76. Y. Kim, Y. Han, J. Lee, *Diam. Relat. Mater.* **7** (1998) 96.
77. W. Zhang, X. Sun, H. Peng, N. Wang, C. Lee, I. Bello, S. Lee, *Phys. Rev.* **B61** (2000) 5579.
78. J. Lannon, J. Gold, C. Stinespring, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995) 3823.
79. Y. Lifshitz, G. D. Lampert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kilik, D. Marton, J.W. Rabalais, *Diam. Relat. Mater.*, **4** (1995) 3823.
80. Y. Lifshitz, S. Kasi, W. Eckstein, J. Rabalais, *Phys. Rev.*, **B41** (1990) 10468.
81. S. Mohajerzadeh, C. R. Selvakumar, *J. Appl. Phys.* **81** (1996) 3003.
82. M. Stammler, R. Stöckel, L. Ley, M. Albrecht, H. P. Strunk, *Diam. Relat. Mater.*, **6** (1997) 747.

## Chapitre II

### **Système expérimental : le procédé CVD activé par filaments chauds et par plasma en décharge anormale (DCHFCVD)**

#### **Sommaire**

#### **II-0. Introduction**

#### **II-1. Dispositif expérimental**

#### **II-2. Procédé de dépôt**

*°La croissance du diamant*

*°Le processus de gravure*

*°Nucléation*

#### **II-3. Caractérisations I-V**

#### **II-4. Conclusion**

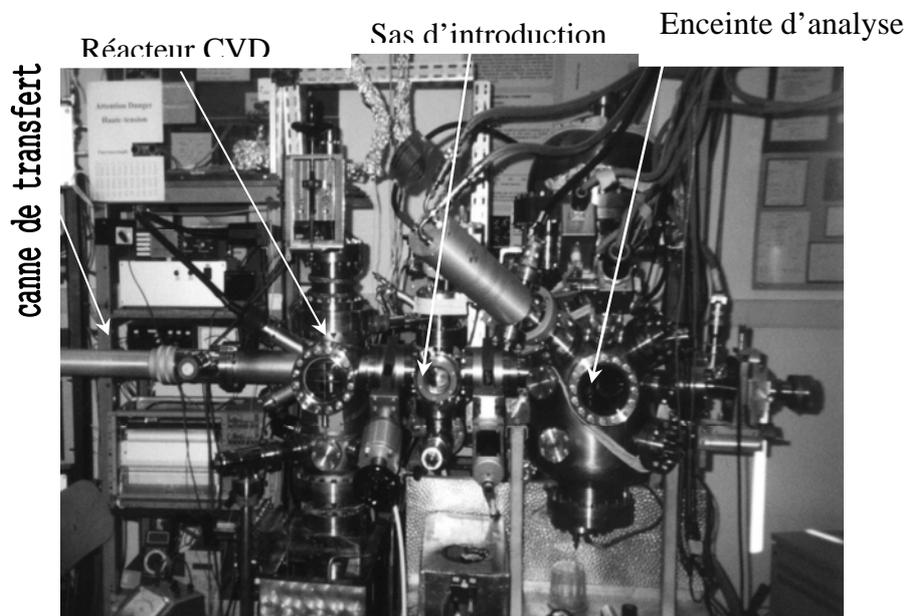
## II-0. Introduction

Le silicium cristallin, à cause de ses propriétés et de son prix intéressant, est souvent utilisé comme substrat pour le dépôt de diamant. Cependant, on sait bien que la densité de nucléation sur une surface de silicium n'ayant subi aucun prétraitement préalable est faible, car il y a un désaccord de maille de 52% entre les deux réseaux (cf. Chap. I) et l'énergie de surface de diamant est au moins quatre fois plus grande que celle du silicium (6-9 J/m<sup>2</sup> pour le diamant (111), et 1.5 J/m<sup>2</sup> pour Si(111)). Pour résoudre ce problème les chercheurs ont essayé différentes méthodes de préparation : ex situ comme 1) la rayure de la surface du Si avec de la poudre ou de la pâte de diamant [1], 2) la gravure chimique [2], 3) la prédéposition de carbone amorphe [3], 4) l'implantation ionique [4] ; et in situ comme le bombardement ionique à basse énergie du substrat polarisé négativement. Le substrat est polarisé (bias) négativement par rapport au plasma. Ce dernier procédé est le plus utilisé [5-8] dans le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour améliorer significativement la densité de nucléation. Doly et col. [9], Zhu et col. [10] et Stoner et col. [11] ont étudié l'effet de polarisation en HFCVD. Ils ont pu atteindre des densités de 10<sup>11</sup> cm<sup>-2</sup> de nucléi de diamant sur le silicium poli, en appliquant un bias DC négatif au substrat pendant la première étape de croissance. L'effet du bias sur l'orientation du diamant et la croissance hétéroépitaxiale a également été étudié par Chen et col. [12] et Stubhan et col. [13] pour le procédé HFCVD. Malheureusement les différentes méthodes CVD n'ont pas permis de préciser le mécanisme de la nucléation dont la compréhension et la maîtrise des paramètres sont indispensables pour pouvoir contrôler la qualité du film. Dans ce chapitre, nous présentons un nouveau dispositif CVD activé à la fois par des filaments chauds et par un plasma en décharge anormale dans l'étape de nucléation dit Direct Current Hot Filament CVD (DCHFCVD) qui a été entièrement conçu et réalisé au laboratoire dans le but d'obtenir une densité de nucléation élevée et orientée sur Si(100). Ce nouveau procédé original a été développé au cours des thèses de S. Rey (Décembre 2000), puis de C.S. Cojocar u soutenue en Mars 2003. Ensuite, nous étudierons les caractéristiques électriques de ce dispositif qui constituent une première étape dans la caractérisation du plasma, ce qui nous permet notamment de mieux comprendre le rôle de certains paramètres comme le courant et la tension d'extraction (du substrat) et aussi la concentration du méthane, dans la production de la décharge.

## II-1. Dispositif expérimental

L'appareillage a été conçu afin de pouvoir effectuer des dépôts de diamant dans un réacteur CVD assisté par filaments chauds et analyser la surface de l'échantillon par spectroscopie XPS (photoélectron des rayons X), AES (électrons Auger) et ELS (pertes d'énergie) de manière in situ. Cette configuration rend possible l'étude de la nucléation et de la croissance du diamant sur un même substrat par dépôts et analyses successives. L'ensemble est constitué de trois enceintes placées sous ultra-vide (vides limites de  $10^{-8}$ ,  $10^{-9}$  et  $10^{-10}$  mbar dans la chambre d'introduction, la chambre de synthèse et la chambre d'analyse, respectivement) et isolées entre elles par des vannes. Le transfert d'un substrat, d'une chambre à l'autre s'effectue à l'aide d'une canne à transfert (Fig. II-1). A partir de deux bouteilles de gaz dont l'une contient l'hydrogène haute pureté 99,9995 (Prodair, qualité 5.5) et l'autre un prémélange d'hydrogène et de méthane à 10% également de haute pureté la composition et le débit du mélange gazeux sont contrôlés et réglés par un mélangeur debimétrique Tylan.

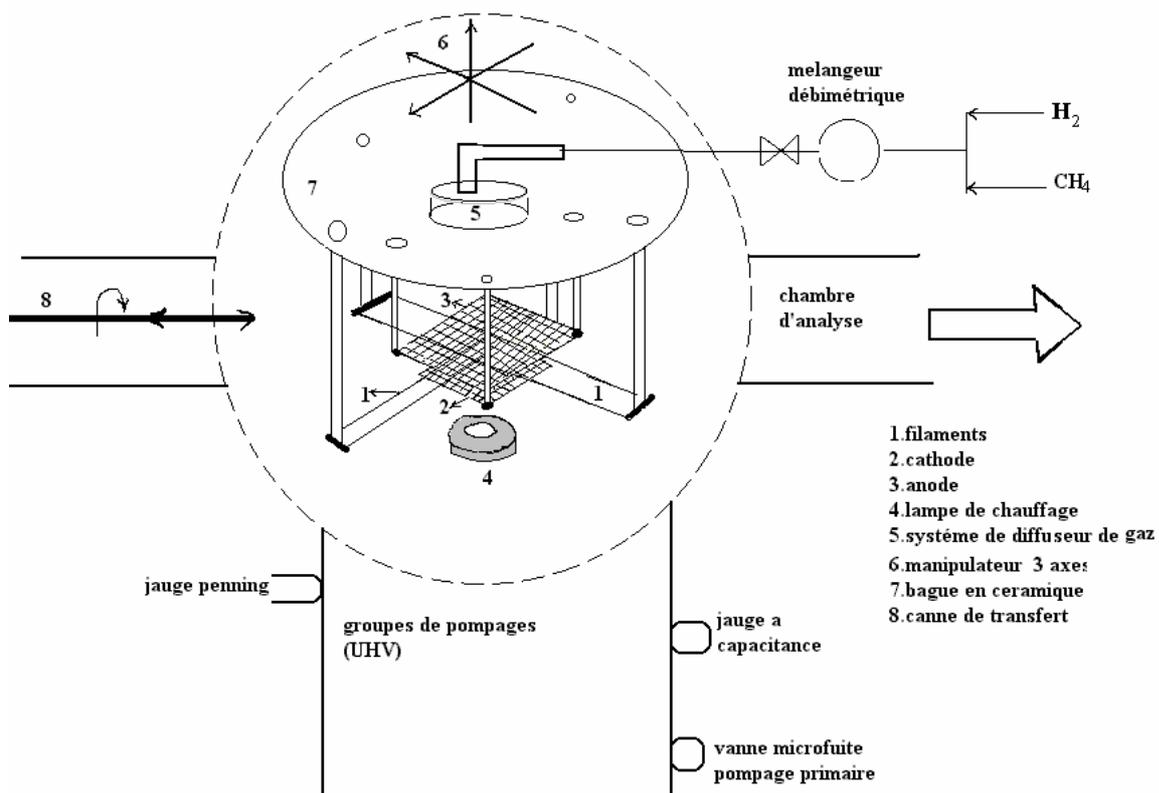
Figure II-1. Les différentes parties du dispositif expérimental.



Le contrôle de la qualité du gaz est assuré par le fournisseur. Ce mélange s'écoule jusqu'à un manipulateur à trois axes, situé en haut de la chambre, qui assure l'introduction du gaz dans le réacteur et au bout duquel se trouve fixé l'ensemble diffuseur / filaments. Cet

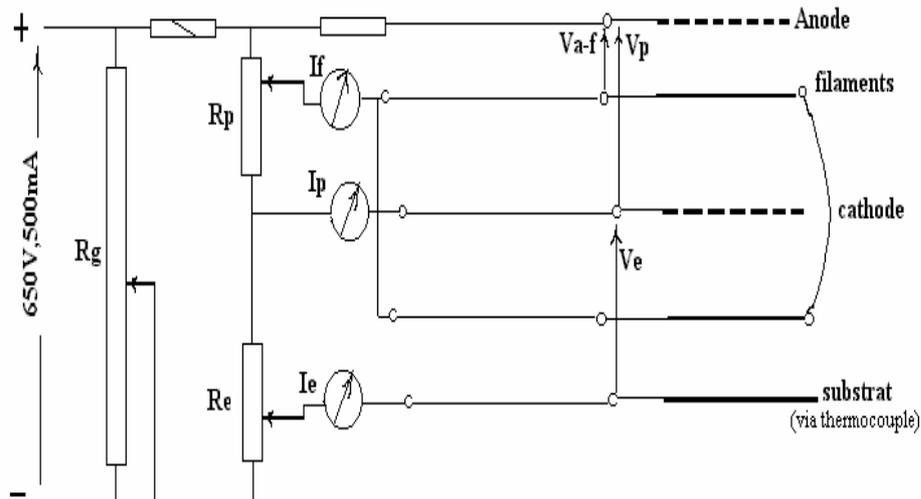
ensemble est constitué d'un tube en inox, dans lequel circule le gaz, prolongé par un diffuseur qui permet, au moyen de trois grilles en inox superposées (maillage  $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$ ), d'obtenir une distribution spatiale homogène du fluide (Fig.II-2). Durant la synthèse la température du diffuseur, mesurée par un thermocouple, ne dépasse pas  $200^\circ\text{C}$ . D'où à ce niveau le mélange gazeux ne subit pas de dissociation. Une bague, en céramique installée au dessus du diffuseur, supporte les tiges en inox au bout desquelles les filaments, l'anode et la cathode sont fixés. La grille anode en molybdène ( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ; diamètre des fils  $0,18 \text{ mm}$ ; maillage  $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$  et surface ouverte  $67\%$ ) est parfaitement isolée électriquement par un tube en céramique. La grille cathode ( $15 \times 15 \text{ mm}^2$ ) en molybdène avec les mêmes caractéristiques que l'anode est également isolée par rapport à toute autre pièce.

Figure II-2. Schéma général de la chambre de synthèse dans le réacteur DCHFCVD.



Les 4 filaments (diamètre 0,15 mm, longueur unitaire 40 mm) en tungstène sont deux à deux parallèles et entrecroisés. Les filaments sont alimentés par une source réglable DC de puissance (max.30V\*20A) à travers les tiges en inox. La cathode est située entre deux paires de filaments. Ainsi les filaments de la dernière rangée seront en face du substrat, permettant la réalisation d'un dépôt HFCVD. Pour assurer l'isolation de l'ensemble diffuseur/filaments et éviter toute perturbation du plasma formé entre la cathode et l'anode, les tiges en inox sont recouvertes par des tubes en alumine résistants à la température et inertes chimiquement dans les conditions de synthèse. L'alimentation des électrodes est assurée par une source DC de haute tension (max. 650V et 500 mA), stabilisée en courant et tension passant par un circuit de diviseurs de tension (Fig.II-3). Une lunette optique possédant une graduation mesure la distance entre les filaments et le substrat avec une précision de 0.2 mm. La mesure de la température des filaments est déterminée au moyen d'un pyromètre bichromatique. Le porte substrat en molybdène est évidé en son centre de manière à laisser passer un thermocouple Chromel Alumel qui est en contact au dos de l'échantillon. Pour assurer l'isolation électrique du porte substrat par rapport au substrat pendant la polarisation de l'échantillon, une matrice céramique (MACOR) est interposée entre les deux. Le substrat est fixé à cette matrice à l'aide des plaquettes céramiques (MACOR) (Fig.II-4).

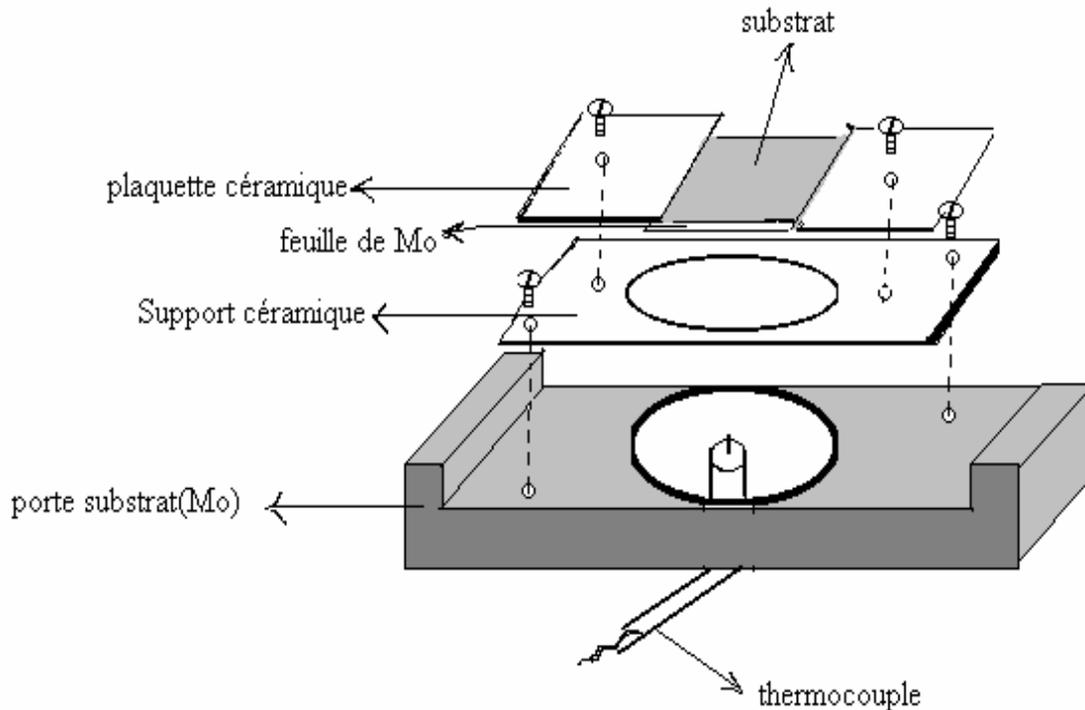
Figure II-3. Schéma électrique du dispositif DCHFCVD



La matrice MACOR est aussi évidée au centre pour permettre le passage du thermocouple utilisé pour lire la température du substrat mais également pour établir le

contact électrique entre le substrat et la boîte d'alimentation pendant la polarisation. Pour assurer un bon contact électrique entre le substrat et le thermocouple, une feuille de molybdène (épaisseur 0.2 mm) est interposée entre le substrat et la matrice MACOR.

Figure II-4. Les différentes parties du porte substrat



## II-2. Procédé de dépôt.

Le système décrit plus haut a l'avantage de fonctionner en mode CVD classique assisté par des filaments chauds pour la croissance de diamant et aussi en mode polarisé dit Direct Current HFCVD (DCHFCVD) pour favoriser la densité de nucléation de diamant. Selon les études antérieures [14-16], nous effectuons 3 étapes dans le processus de dépôt : i) la gravure physique de la surface, ii) la nucléation, et iii) la croissance.

Le substrat utilisé est le Si (100) dopé-P avec une résistivité de 1-3  $\Omega$ .cm. Avant de l'introduire dans la chambre sous vide ( $10^{-8}$  mbar), il est nettoyé avec de l'alcool et de l'acétone puis la couche d'oxyde natif est enlevée à l'aide d'une solution aqueuse de HF (4%) pendant 2 minutes.

### °Le processus de gravure

Dans cette étape la surface de Si est bombardée pendant deux minutes par des ions d'hydrogène. La température du substrat est de 970K et le débit du gaz H<sub>2</sub> est de 100 sccm.

Tableau II-1. Paramètres de l'étape gravure.

Pression	15 mbar
Flux total H <sub>2</sub>	100sccm
Température des filaments	2170K
Température de substrat	970K
Temps de nucléation	2 min.
Distance filaments- substrat	4 mm
Tension d'extraction	20V
Densité du courant d'extraction(j <sub>e</sub> )	0,2 mA/cm <sup>2</sup>

La différence de potentiel entre la cathode et le substrat (tension d'extraction V<sub>e</sub>) est de 20V et la densité des ions arrivant sur la surface (densité de courant d'extraction I<sub>e</sub>) est de 0,2 mA/cm<sup>2</sup>. Sur l'influence de la gravure par l'hydrogène sur la surface de Si, peu d'études ont été effectuées [17,18]. Nous pensons que la quantité d'oxyde natif et de carbone, les deux contaminants essentiels de la surface diminuent du fait de la gravure par le plasma de H<sub>2</sub>. Wittorf et col [19] ont déclaré que la gravure de Si par les ions H<sup>+</sup> crée des sites de nucléation supplémentaires, qui aboutissent à une densité de nucléation plus grande. Si N<sub>p</sub> (cm<sup>-2</sup>) est la densité des sites privilégiés, avec E<sub>p</sub> leur énergie correspondante, la densité de nucléation est donnée par [20-22] :

$$N_s = (3N_p R^2 / v_o)^{1/3} t^{1/3} \exp(E_p / 3k T) \quad (\text{II-1})$$

Où R est la vitesse de déposition (atomes/cm<sup>2</sup>.s), v<sub>o</sub> = 10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup> (fréquence de saut), k la constante de Boltzmann, et t le temps de déposition. Le Tableau II-1 présente les conditions pendant l'étape de la gravure. D'après cette formule, plus il y a de sites de nucléation, plus grande est la densité de nucléation.

## ° Nucléation

Dans cette étape on forme des nucléi de diamant qui sont les plus petites particules stables. Sur l'influence de cette étape sur la densité de nucléation, nous avons suffisamment discuté dans le chapitre précédent. Cette étape importante, malgré les nombreuses études effectuées, reste mal connue jusqu'à présent. D'ailleurs dans le but de mieux comprendre cette étape, nous avons consacré l'essentiel de cette thèse à étudier la cinétique de nucléation. Le procédé de nucléation, dans notre cas, est appelé DCHFCVD.

On applique une différence de potentiel entre l'anode et la cathode ( $V_p$ ) et puis entre la cathode et le substrat ( $V_e$ ). Nous allons voir que le courant  $I_e$  collecté par le substrat est lié directement à  $I_p$  (le courant du plasma collecté par la cathode) et à  $V_p$ . On règle la valeur de la tension des filaments égale au potentiel flottant du plasma, c.à.d suffisamment négatif par rapport à l'anode. Ainsi le courant total collecté par les filaments (flux d'électrons plus flux d'ions) est très faible, donc la perturbation du plasma par les filaments est minimisée. Pour cette raison nous avons négligé les filaments dans les circuits électriques (Fig.II-5). Cependant il faut signaler que bien qu'on ait minimisé l'effet électronique des filaments au niveau de la distribution des charges, leur effet sur la chimie du plasma (la composition chimique, la concentration des éléments) n'est pas négligeable. Les conditions de travail pendant la nucléation sont données dans le tableau II-2. En annexe A une introduction aux plasmas et aux interactions plasma-substrat est présentée.

Figure II-5. Schéma électrique entre les différents électrodes en négligeant les filaments

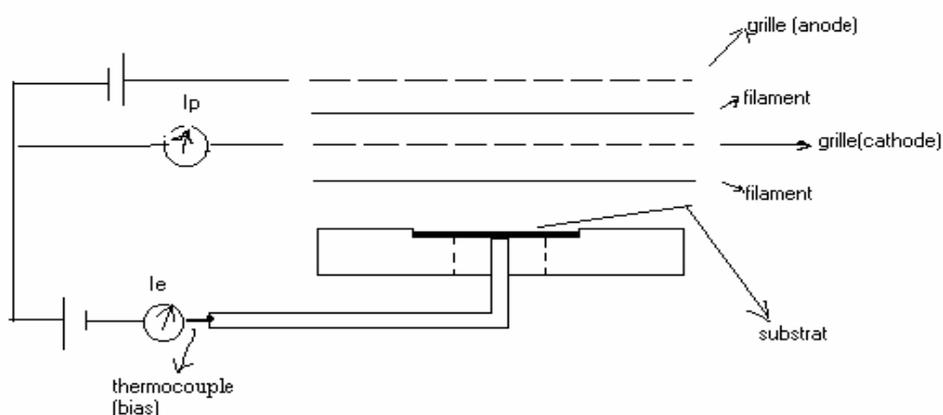


Tableau II-2. Paramètres expérimentaux pendant la nucléation

Pression	15 mbar
Flux total CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	100 sccm
Flux de H <sub>2</sub> ; concentration	60-80 sccm ; 96-98%
Flux de CH <sub>4</sub> ; concentration	20-40 sccm ; 2-4%
Température des filaments	2170 K
Température du substrat	970 K
Tension d'extraction	0-30V
Densité du courant j <sub>e</sub>	0,8-1,8 mA/cm <sup>2</sup>
Distance filaments- substrat	4 mm

### °La croissance du diamant

Le procédé HFCVD utilisé pour la croissance du diamant a été présenté explicitement dans le chapitre précédent. C'est pourquoi ici, nous nous contenterons de décrire nos paramètres expérimentaux durant la croissance. Le flux total du gaz est de 200 sccm (standard cube centimeter per minute) et les filaments sont portés à 2470K (puissance des filaments 185W) pour initier le dépôt. La distance entre le filament inférieure et le substrat est maintenue à 6 mm. Il faut noter que la déformation des filaments est inévitable. Elle est liée à la formation d'un composé carbure en surface des filaments durant la première heure de la synthèse. On essaie de minimiser cet effet en tendant les filaments préalablement lors de leur installation et aussi en effectuant une carburation des filaments préalablement à la croissance, pour qu'ils subissent la déformation avant la manipulation. Ceci nous permet également d'avoir un courant stable des filaments pendant la croissance. Le tableau II-3 résume les conditions expérimentales des dépôts de diamant par le procédé HFCVD.

Tableau II-3. Conditions expérimentales du procédé HFCVD de croissance.

Pression	30 mbar
Flux total CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	200 sccm
Température des filaments	2470 K
Température du substrat	1120 K
Distance filaments-substrat	6 mm

### II-3. Caractérisation I-V

L'expérience est effectuée dans les conditions de la nucléation (Tableau II-2). Les substrats Si(100) et le Si(100) avec une couche oxydée de SiO<sub>2</sub> (8 nm) sont utilisés pour faire des mesures électriques. La surface de silice empêche la formation des nucléi de diamant et ainsi nous évitons la contribution des électrons secondaires qui peuvent modifier en cours de mesure les paramètres du plasma (voir Chap. III). La figure II-6 présente la formation d'un plasma visuellement uniforme sur la totalité de la surface du substrat. Nous appelons par la suite, le plasma stable qui est situé au-dessus du substrat, le plasma secondaire. La présence de filaments chauds permet d'initier le plasma avec des voltages faibles. La distance entre le substrat et le plasma secondaire définit la gaine cathodique. Nous avons estimé cette distance à l'aide d'une lunette optique à 2 mm. En appliquant la loi collisionnelle de Child à 15 mbar (relation A-29), nous avons aussi estimé la valeur du libre parcours moyen ( $\lambda_i$ ) pour M égale à la masse des ions d'hydrogène et des ions C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> et pour V<sub>o</sub> = V<sub>e</sub> = 10 V. Le libre parcours moyen obtenu est de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}$  (cf. annexe A). La figure II-7 présente les photos du microscope à balayage (MEB) à différents endroits d'un échantillon à partir du bord de la diagonale (Si(100), 10\*10mm<sup>2</sup>) après une croissance d'une heure. On remarque une homogénéité qualitative d'environ 80% en densité sur la diagonale. Lorsqu'on applique une tension négative au substrat par rapport à la cathode, les ions positifs du plasma anode-cathode sont attirés par le substrat. La figure II-8 présente la variation de I<sub>e</sub> en fonction de V<sub>e</sub>. On voit que dans les gammes de mesure utilisées (V<sub>e</sub> variant de 0 à 40V), le courant du substrat augmente linéairement avec la variation du potentiel d'extraction. Nous pouvons donc assimiler le plasma secondaire à un régime de décharge anormale luminescente. Ensuite, la figure II-9 présente la relation entre le courant d'extraction I<sub>e</sub> et le courant de plasma I<sub>p</sub> à V<sub>e</sub> = 10V. I<sub>e</sub> est linéairement proportionnel à I<sub>p</sub>. Les caractéristiques courant - tension d'une décharge en courant continu sont données en Figure II-10.

Dans un processus classique HFCVD, où la polarisation du substrat est absente, les espèces chimiques créées dans le mélange gazeux par activation thermique, comme CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, CH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>,..., [9, 23, 24] sont diffusées vers la surface du substrat à cause des gradients de température et de concentration. Lorsqu'on applique une tension négative au substrat, la densité totale du courant ionique positif J<sub>e</sub> est :

$$J_e = \sum_{i,l} (q_i \cdot D_i \nabla n_i + q_i n_i \mu_i E) \quad (\text{II-2})$$

Où l'indice  $i$  représente l'espèce chimique ionisée positive,  $q$  la charge électrique,  $D$  la diffusivité,  $n$  la concentration de l'espèce ionique,  $\mu$  la mobilité et  $E_l$  le champ électrique local appliqué. Dans nos conditions expérimentales où la température du filament est d'environ 2100K (énergie faible devant l'énergie d'entraînement électrique), nous pouvons écrire

$$J_e \approx \sum_{i,l} q_i n_i \mu_i E_l \quad (\text{II-3})$$

On désigne par  $E = E_p + E_e + E_c$  le champ électrique total égal à  $\sum_l E_l$  avec  $E_p$  le champ anode-cathode,  $E_e$  le champ cathode-substrat et  $E_c$  le champ électrique dû au couplage des deux systèmes. Le champ local au niveau de la surface du substrat peut s'exprimer par :

$$E = E_p + E_e + E_c = (V_p / D_p) + (V_e / s) + E_c \quad (\text{II-4})$$

avec  $D_p$  le diamètre de la cathode, et  $s$  l'épaisseur de la gaine du plasma secondaire. Cette relation est valable si on considère 1) que la concentration des ions  $n_i$  est proportionnelle à la densité du courant  $J_p$  de la cathode. Les deux systèmes (anode-cathode et cathode-substrat) sont couplés et quand  $J_p$  augmente, cela signifie que le nombre d'ions qui traversent la grille cathode se dirigeant vers le substrat augmente. On suppose donc que

$$n_i = \alpha_i J_p \quad (\text{II-5})$$

où  $\alpha_i$  est une constante de proportionnalité; 2) par ailleurs si le diamètre de la cathode (15 mm) est supérieur à la distance substrat – cathode (4 mm), alors le champ local au niveau du substrat dû au plasma primaire peut s'exprimer par  $V_p / D_p$ , si  $D_p \gg$  distance substrat – cathode, l'essentiel des charges positives de ce plasma primaire étant concentré sur la cathode; 3) Enfin le terme de couplage  $E_c$  est supposé faible car  $V_e \ll V_p$  donc le plasma d'extraction influence de façon négligeable le plasma primaire et à l'inverse la variation des charges au niveau du plasma primaire influence peu le mode collisionnel du plasma de décharge et la valeur de la gaine. En appliquant les relations (II-4) et (II-5) dans (II-3), nous obtenons :

$$J_e \sim \sum_i q_i \cdot \mu_i \cdot \alpha_i \cdot J_p \cdot [(V_p / D_p) + (V_e / s)]. \quad (\text{II-6})$$

Cette relation est en accord avec l'observation expérimentale, dans la gamme de la tension et du courant utilisés, à savoir que  $I_e$  est directement proportionnel à  $I_p$  (Fig. II-9, et II-13) et  $I_e$  varie linéairement avec  $V_p$  et  $V_e$  (Fig. II-8, II-11, et II-12). Dans la relation (II-1), si on suppose que  $N_p \propto J_e$ , nous aurons

$$N_s \propto (J_e)^{1/3} \cdot t^{1/3} \cdot \exp(E_p / 3 k \cdot T) \quad (\text{II-7})$$

Cette relation implique qu'un courant d'extraction élevé aura comme conséquence une densité de nucléation plus grande. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette conclusion est vraie pour des densités de courant faibles, mais les courants élevés peuvent diminuer la densité de nucléation.

*Figure II-6. Photo du plasma prise avec un appareil numérique sans filtre lorsque  $V_e = 10V$ ,  $I_e = 1mA$  et mélange gazeux  $CH_4 4\% + H_2$ . Pour pouvoir mieux visualiser le plasma nous avons diminué la puissance des filaments et de la lampe de chauffage. Le pilier central est dû au tube d'isolation de la cathode.*

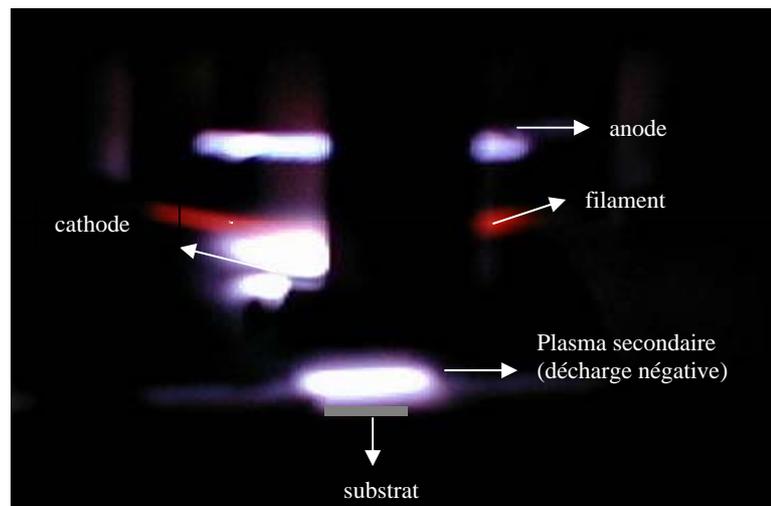
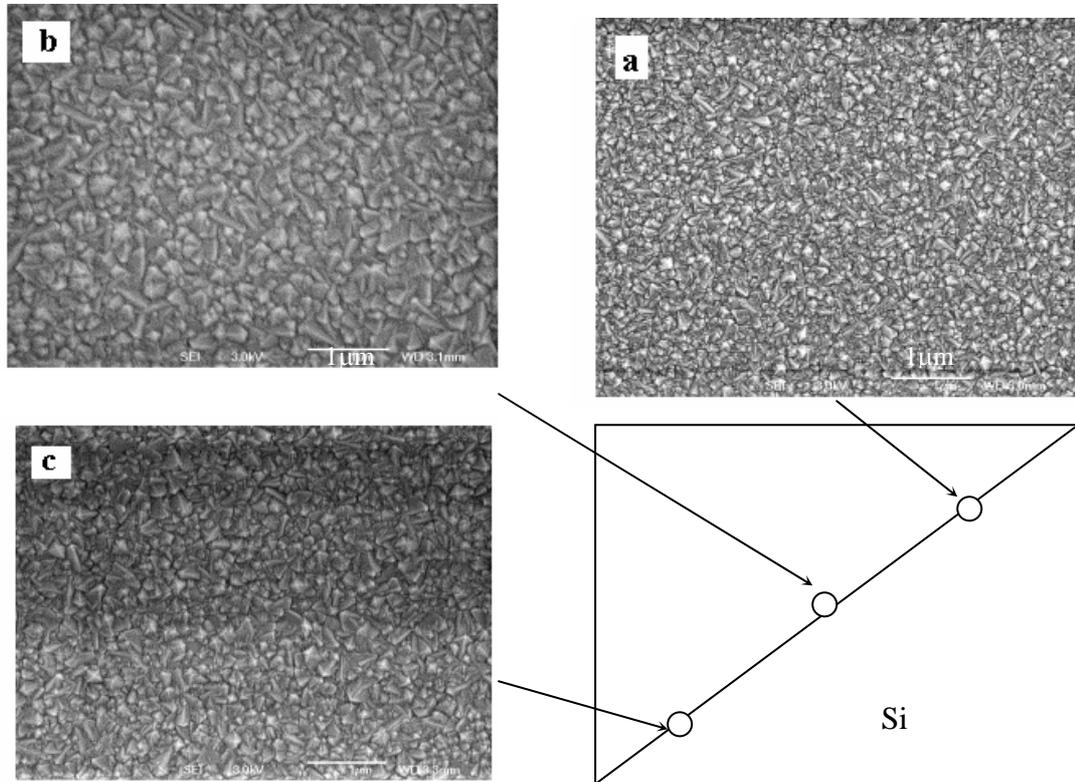


Figure II-7. Images MEB d'un échantillon Si ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) après une heure de dépôt à a) 1, b) 6 et c) 11 mm de distance à partir du bord du diagonale.  $V_e = 10 \text{ V}$ ,  $I_e = 1 \text{ mA}$  et  $\text{CH}_4 4\% + \text{H}_2$ .



Les figures II-11 et II-12 présentent la variation du courant d'extraction en fonction du potentiel  $V_e$  pour des concentrations différentes du méthane sur  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{Si}(100)$ , respectivement. Pour la surface en  $\text{Si}(100)$ , nous avons utilisé 3 échantillons différents pour chaque concentration et la durée de mesure pour chaque échantillon était inférieure à 10 minutes (Fig. II-12). Dans les deux cas,  $I_e$  baisse lorsqu'on augmente la concentration de  $\text{CH}_4$ . Ce phénomène a été également observé par d'autres groupes de recherche [25,26]. La diminution de la densité ionique dans le plasma et la formation des phases non diamant sur la surface sont proposées par Beckmann et col. [25] comme explications de ce comportement. On peut exclure la deuxième hypothèse pour deux raisons : i) les deux substrats  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  et  $\text{Si}(100)$  montrent le même comportement. Sachant qu'on ne peut pas former la phase diamant sur la surface oxydée, la variation de courant par un changement de phase est exclue, et ii) la diminution du courant par l'augmentation du méthane est pratiquement instantanée, tandis

que pour former des nucléi de diamant ou même former la phase graphite il faut un temps plus long comme nous le verrons plus tard.

A notre avis la diminution du courant ionique à cause de l'augmentation de la densité électronique, non pas dans le plasma comme proposée par Beckmann, mais sur la surface, est l'explication la plus plausible. Dans le chapitre suivant, les résultats de la spectrométrie d'émission optique montrent que l'augmentation de CH<sub>4</sub> augmente l'énergie moyenne des électrons sur la surface T<sub>e</sub>, ce qui peut entraîner une augmentation de la densité électronique sur la surface, par l'équation de Saha. L'équation de Saha dans le cas d'un système en équilibre thermique local est donnée par :

$$n_i \cdot n_e \propto T_e \cdot \exp[-(E_i - E_{ml}) / k \cdot T_e] \quad (\text{II-39})$$

où n<sub>i</sub> et n<sub>e</sub> sont les concentrations ioniques et électronique, respectivement, T<sub>e</sub> l'énergie moyenne thermique des électrons, E<sub>i</sub> l'énergie d'ionisation et E<sub>ml</sub> = |E<sub>im</sub>-E<sub>ik</sub>| la différence de l'énergie d'ionisation entre deux niveaux excités.

La variation de I<sub>e</sub> en fonction de I<sub>p</sub> pour deux concentrations différentes du méthane est présentée en figure II-13. On constate toujours la diminution de I<sub>e</sub> lorsqu'on ajoute du méthane.

Figure II-8. Variation du courant d'extraction I<sub>e</sub> en fonction du potentiel d'extraction V<sub>e</sub> sur la surface de silice.

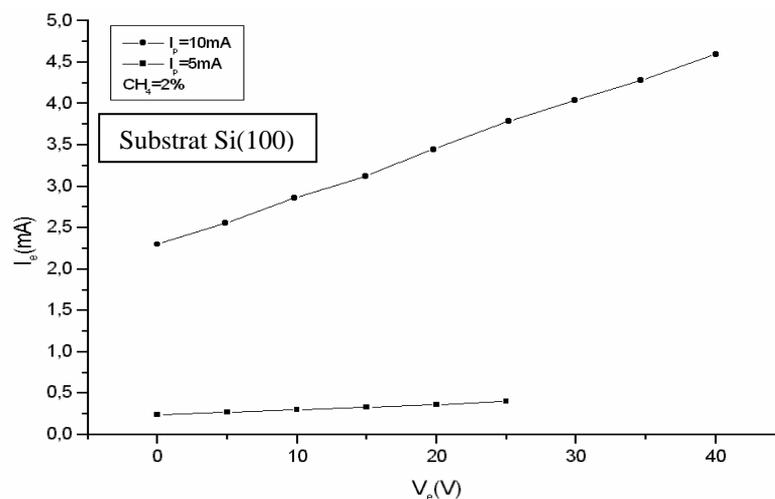


Figure II-9. Variation du courant d'extraction  $I_e$  en fonction du courant du plasma  $I_p$ .

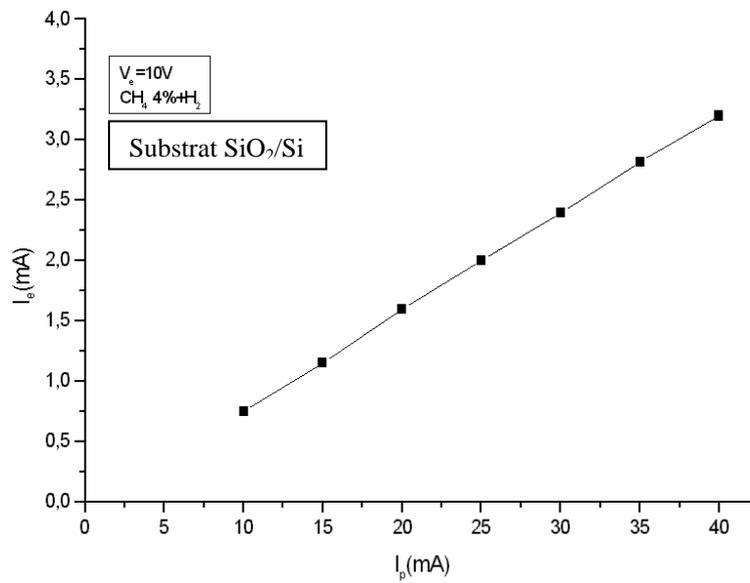


Figure II-10. Caractéristiques générales d'une décharge. Le diagramme présente 3 régions distinctes : la décharge sombre; la décharge luminescente et la décharge d'arc.

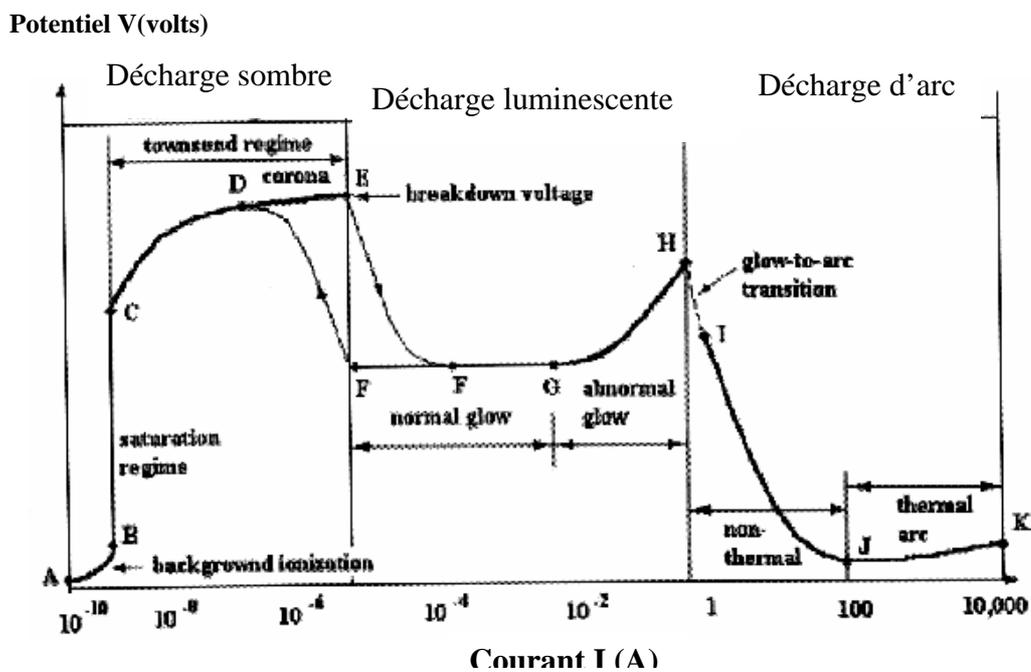


Figure II-11. Variation du courant d'extraction en fonction du potentiel d'extraction  $V_e$  pour des concentrations différentes du méthane.

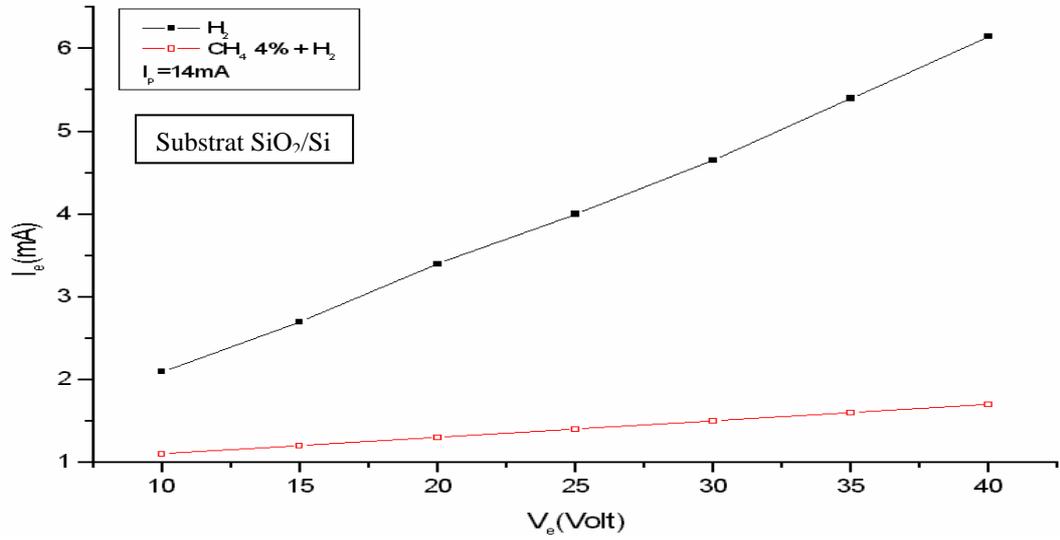


Figure II-12. Variation du courant d'extraction  $I_e$  en fonction de  $V_e$  (potentiel d'extraction) pour différentes concentrations du méthane.

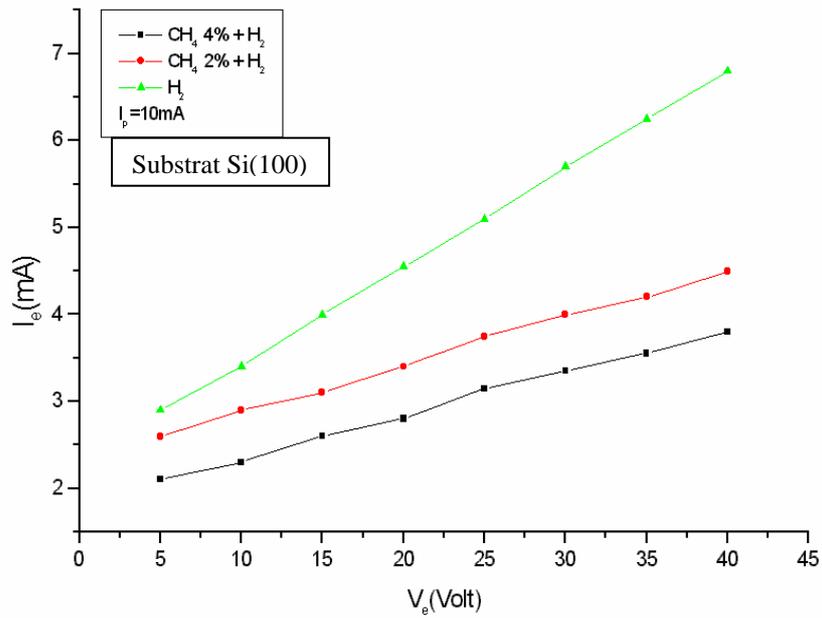
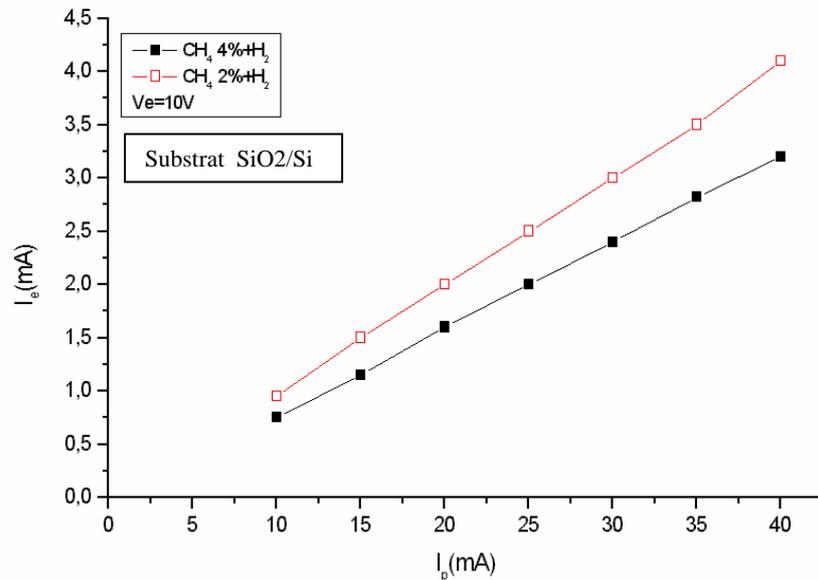


Figure II-13. La variation du courant d'extraction  $I_e$  en fonction du courant de plasma  $I_p$  pour deux concentrations différentes du méthane.



#### II-4. Conclusion

Pour avoir une densité de nucléation élevée, nous avons complété le design d'un réacteur CVD assisté par filaments chauds par un plasma DC. Les calculs ont montré que pour la pression de 15 mbar et la température de  $\sim 2000\text{K}$ , la gaine cathodique suit la loi collisionnelle de Child. Ainsi nous pouvons supposer que dans cette partie, vu le faible parcours moyen des ions par rapport à l'épaisseur de la gaine et vu la présence de collisions élastiques entre les électrons et les ions, le système se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique local (ETL) (voir annexe A). A l'aide de ce réacteur nous sommes en mesure de déposer une couche homogène de diamant sur une grande surface, grâce à une décharge luminescente recouvrant entièrement la surface du substrat. La densité de nucléation peut être facilement contrôlée par les paramètres de polarisation et du plasma. Etant donné que le système nous permet de travailler avec de faibles tensions d'extraction, l'effet de l'émission secondaire due aux bombardements ioniques diminue, et les résultats expérimentaux sont plus reproductibles. Les caractéristiques I-V, à part la linéarité entre la variation du courant de plasma ( $I_p$ ) et de l'extraction ( $I_e$ ) dans la gamme de la tension d'extraction choisie (0V-40V), et la linéarité indirecte observée avec les tensions d'extraction  $V_e$  et primaire  $V_p$ , montrent également une diminution du courant d'extraction en augmentant

la concentration du méthane. Nous pensons que l'augmentation de la concentration du méthane fait croître la densité électronique près de la surface impliquant une probabilité de recombinaison plus grande entre les ions et les électrons.

## Références:

1. J.C. Angus, C.C. Hayman, *Science* **241** (1988) 913.
2. P.A. Denning, D.A. Stevenson, "Application of diamond films and related materials", Elsevier, Amsterdam, 1991, pp.383.
3. P.N. Barnes, R.L.C. Wu, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1993) 383.
4. S.T. Lin, S.L. Lee, J.Hwang, T.S. Lin, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3255.
5. S.Yugo, T.Kanai, T. Kimura, T. Muta, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 1036.
6. X. Jiang, C.P. Kiages, R. Zachai, M. Hartweg, H.J. Füsser, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 3438.
7. S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, P.J. Ellis, D.S. Buhaenko, C.E Jenkis, P. Southworth, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 1215.
8. B.R. Stoner, J.T. Glass, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1992) 698.
9. F.P. Doty, W.A. Jesser, *J. Electr. Mater.* **2** (1991) 121.
10. W. Zhu, F.R. Sivazlian, B.R. Wolter, J.T. Glass, *J. Mater. Res.* **2** (1995) 425.
11. B.R. Stoner, G.H.M.Ma, S.D.Wolter, J.T. Glass, *Phys. Rev.* **B45** (1992) 11067.
12. Q. Chen, J. Yang, Z.D. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **13** (1995) 1853.
13. F. Stubhan, M. Ferguson, H.J.Füsser, R.J. Behm, *Appl.Phys.Lett.* **15** (1995) 1900.
14. L. Constant, Thèse de Doctorat, 1997, Strasbourg.
15. L. Demuynck, Thèse de Doctorat, 1995, Strasbourg.
16. S. Rey, Thèse de Doctorat, 2000, Strasbourg.
17. S.Yugo, A. Izumi, T. Kanai, T. Muto, T. Kimura, in 2<sup>nd</sup> Int.Conf.on New Diamond Science and Technology, Washington, D.C., 1991, 385.
18. S.Schelz, C.F.M. Borges, L. Martinu and M. Moisan, *J. Vac. Sci. Tech.* **A15** (1997) 2743.
19. D.Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Floter, H. Guttler, *Diam. Relat. Mat.* **9** (2000) 1696.
20. C.H. Lane, J.C. Anderson, *Thin Solid Films* **26** (1975) 5.
21. M.J. Stowell, *Phil. Mag.* **26** (1972) 349.
22. X.X. Zhang, E.Y. Jiang, *J.Magn.Mater.* **121**(1993) 46.
23. F.G. Celii, P.E. Pehrsson, H.T. Wang, J.E. Butler, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2043.
24. M. Lhara, K. Miyamoto, T. Yasuda, H. Komiyama, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 3524.
25. R. Beckmann, B. Sobisch, W. Kulisch, C. Rau, *Diam. Relat. Mater.* **3** (1994) 555.
26. W. Kulisch, L. Ackermann, B. Sobisch, *Phys. Stat. Sol.(a)* **154** (1996) 155.

## Chapitre III

### Mesures optiques du plasma d'extraction au cours de la nucléation CVD du diamant

#### Sommaire :

#### III-0 Introduction

#### III-1. Dispositif de la spectroscopie d'émission optique (OES).

#### III-2. Equilibre thermodynamique local.

#### III-3. Définition de la température.

#### III-4. Diagnostics du plasma par OES.

*°effet de la concentration*

*°Effet du courant d'extraction  $I_e$  ( ou du plasma secondaire)*

*° Effet du potentiel d'extraction*

*°Effet du changement de phase de la surface*

#### III-5. Conclusions.

### III-0. Introduction

La nucléation du diamant CVD résulte d'un processus hors équilibre où le carbone à l'état gazeux se transforme en carbone solide cristallin sur la surface du substrat. Ce processus bien plus complexe qu'il n'y paraît comporte, quel que soit le mode de dépôt CVD utilisé, une opération d'activation du flux gazeux. Plusieurs techniques ont été développées et mises en oeuvre pour diagnostiquer la phase gazeuse durant la déposition du film diamant. On peut les diviser en trois catégories : 1) extraction de la surface ; 2) introduction d'une sonde et 3) mesures optiques.

La spectrométrie de masse (MS) et la chromatographie en phase gazeuse (GS) appartiennent aux méthodes d'extraction [1-4]. En pratiquant un orifice dans la surface de déposition, on analyse directement une partie du gaz s'échappant de la surface et arrivant au système de détection. Ces appareils sont sensibles à la variation des espèces chimiques hydrocarbonées aussi bien en quantité qu'en nature. Les désavantages de ces techniques sont la perturbation de la température, de la composition gazeuse et de la pression au voisinage de l'endroit d'où le gaz a été extrait. De plus l'analyse et la séparation ne sont pas toujours aisées. Enfin l'information obtenue peut être assez limitée car on ne détecte souvent que les molécules gazeuses neutres obtenues par recombinaison des neutres ou des ions [5].

La sonde de Langmuir (SL) et le thermocouple (ST) sont des méthodes physiques simples mais intrusives. Le thermocouple assure un équilibre thermique avec le gaz, mais la température mesurée est la température de la jonction métallique immergée dans le gaz. Pour obtenir une température correcte du gaz, une calibration de la conductivité thermique du thermocouple est nécessaire [6-8]. La sonde de Langmuir est une petite électrode métallique qui est immergée dans le plasma [9]. La sonde est connectée à une électrode de référence par une source de tension. Le courant de la sonde est mesuré en fonction de la tension appliquée. La relation obtenue entre le courant de la sonde et la tension de la sonde est appelée la caractéristique  $I = f(V)$ . La densité des porteurs, la distribution de la vitesse électronique et le potentiel du plasma au voisinage immédiat de la sonde peuvent être déduits à partir de la courbe caractéristique. La sonde de Langmuir, comparée aux autres méthodes de diagnostic, permet une mesure directe et locale des paramètres du plasma [10]. Le désavantage de la sonde de Langmuir cependant est la perturbation de plasma au voisinage de la mesure.

Les diagnostics optiques sont largement utilisés dans les réacteurs CVD, à cause de leur capacité de détection sélective des espèces stables et activées [11-13]. De plus elles sont non intrusives et ne sont donc pas en général susceptibles de perturber le plasma. Les

méthodes optiques couramment utilisées durant le dépôt du diamant sont : la spectroscopie d'émission optique dans le visible et ultra violet (OES) [14,15], la spectroscopie de fluorescence induite par laser (LIF) [16], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)[17], la spectroscopie d'absorption UV à bande large (UVBAS), la multi-photoionisation résonante (REMPI) et la diffusion Raman cohérente Anti-Stokes (CARS). Les concentrations à l'état fondamental et après excitation, la température peuvent être mesurées grâce à ces techniques non perturbatrices. Le tableau III-1 présente les espèces détectées par ces différentes techniques de diagnostic pour le diamant CVD. Aucune technique ne donne toutes les informations. Cependant l'OES qui est simple à mettre en oeuvre apporte de nombreuses informations sur la chimie du plasma.

La spectroscopie d'émission optique est une technique non intrusive grâce à laquelle les différentes espèces excitées sont sélectivement détectées par émission dans une bande de lumière donnée (visible ou ultra violet). Malgré sa simplicité et son agencement facile, c'est une technique de mesure idéale pour un milieu plasma lorsqu'un nombre suffisant d'espèces excitées est présent. Cependant on ne détecte qu'un nombre limité d'espèces gazeuses neutres ou activées, celles qui émettent dans le domaine de la bande de lumière analysée. Dans ce chapitre, la spectroscopie d'émission optique a été utilisée pour diagnostiquer les différentes espèces présentes durant la nucléation du diamant.

Tableau III-1. Résumé des méthodes de diagnostic plasma et leurs applications respectives dans un dépôt diamant CVD.

	État détecté	H	H <sub>2</sub>	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	e <sup>-</sup>	T
MS	I, NA, NM		*				*			*	*	*		
GC	NM						*			*	*	*		
ST														*
SL													*	
OES	I, E	*	*	*				*					*	*
UVBAS				*		*		*						*
FTIR										*		*		*
LIF		*		*				*	*					*
REMPI	NA					*								
CARS														*

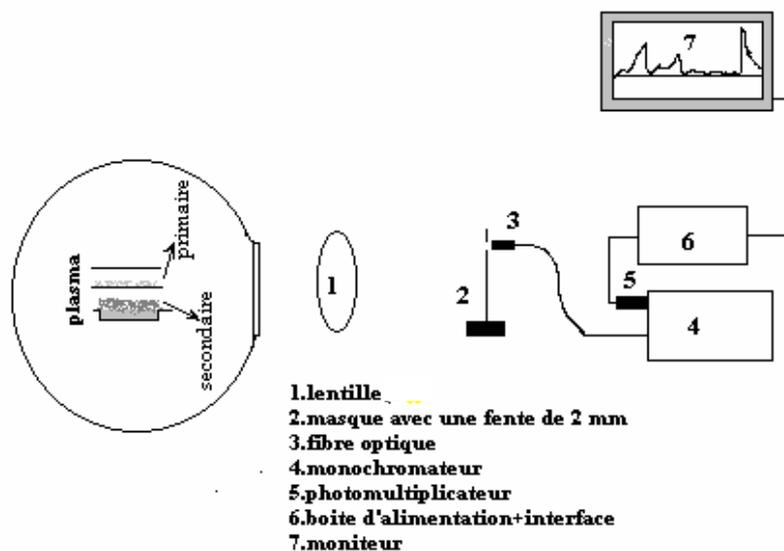
I : ionique, E : excité, NA : neutre atomique, NM : neutre moléculaire, e<sup>-</sup> : densité électronique, T : énergie moyenne électronique

### III-1. Dispositif de spectroscopie d'émission optique

A l'aide de la spectroscopie d'émission optique, nous avons mesuré l'émission des espèces comme H, H<sub>2</sub>, CH, CH<sup>+</sup> et C<sub>2</sub> ( à l'état excité ). La figure (III-1) présente le dispositif expérimental de détection de l'émission. Une lentille ( f = 8 cm ) et une fibre optique ont été employées pour diriger la radiation émise par le plasma vers un monochromateur HR 320 Jobin Yvon doté d'un réseau de 1200 lignes par millimètre. Les signaux à la sortie du monochromateur arrivent sur un photomultiplicateur et ensuite sont collectés et traités par un programme informatique. Un masque avec une ouverture de 1 mm derrière laquelle est placée l'entrée de la fibre optique, nous permet de faire les mesures sur la surface de l'échantillon. Le domaine analysé est centré à environ 1 mm au-dessus du substrat avec un diamètre d'environ 2 mm. Tous les spectres sont obtenus pour des longueurs d'onde allant de 0,4 μm à 0,7 μm, avec une résolution spectrale de 0,003 μm. Mais il y a une coupure au-delà de 0,67 μm due à l'absorption par les hublots. Aussi le spectre utile est compris entre 0,4 et 0,66 μm.

Dans notre système, la présence de filaments allumés (150W ; 2170K) entre la cathode et le substrat peut introduire une émission radiative non cohérente qui conduit à une augmentation du bruit de fond. Pour éliminer l'effet des filaments pendant la polarisation tous les spectres sont normalisés à 0,4 µm par rapport au spectre obtenu dans les conditions où il n'y a pas de polarisation et où de ce fait on n'observe pas de raies dues aux espèces excitées ou ionisées.

Figure III-1. Dispositif expérimental pour les mesures d'émission optique.



Les figures (III-2a, 2b, 2c) présentent les spectres OES obtenus sans polarisation, puis avec polarisation ( $V_e = 20V$ ;  $I_e = 10mA$ ) et enfin le spectre final obtenu après normalisation et soustraction de la courbe sans polarisation, respectivement. Dans le tableau III-2, les longueurs d'onde d'émission de quelques espèces chimiques qui peuvent être détectées par OES sont présentées.

### III-2. Equilibre thermodynamique local

Lorsqu'un gaz est en équilibre thermodynamique, il est possible de calculer la densité des particules de toute espèce à partir de l'état thermodynamique du gaz. Si  $n_j$  est la densité des particules d'une espèce particulière (molécule, atome ou ion) au niveau d'énergie supérieure  $j$ , et  $n_k$  la densité des particules au niveau d'énergie inférieure  $k$ , le rapport des densités est donné par la relation de Boltzmann:

$$n_j / n_k = (g_j / g_k) * \exp(-E_{kj} / k * T_e) \quad (III-1)$$

où  $g_j$  et  $g_k$  sont les dégénérescences des niveaux  $j$  et  $k$ , respectivement,  $T_e$  est la température d'excitation et  $E_{kj}=|E_k-E_j|$  est la différence d'énergie entre les deux niveaux. La forme plus générale de cette relation est:

$$n / n_1 = \sum_{j=1}^{j_{\max}} n_j / n_1 = (1 / g_1) * \sum_{j=1}^{j_{\max}} g_j * \exp(-E_j / k * T_e) = Z(T) / g_1 \quad (\text{III-2})$$

où  $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_{j_{\max}}$  est le nombre total de particules de l'espèce considérée et  $Z(T)$  la fonction de partition égale à  $g_1 + g_2 * \exp(-E_2 / k * T) + \dots$

Pour chaque espèce, la densité des ions positifs (1ere ionisation) dans le niveau fondamental  $n_1^+$ , et la densité des particules neutres au kième niveau  $n_k$ , sont liées à la densité des électrons libres  $n_e$  par l'équation de Saha:

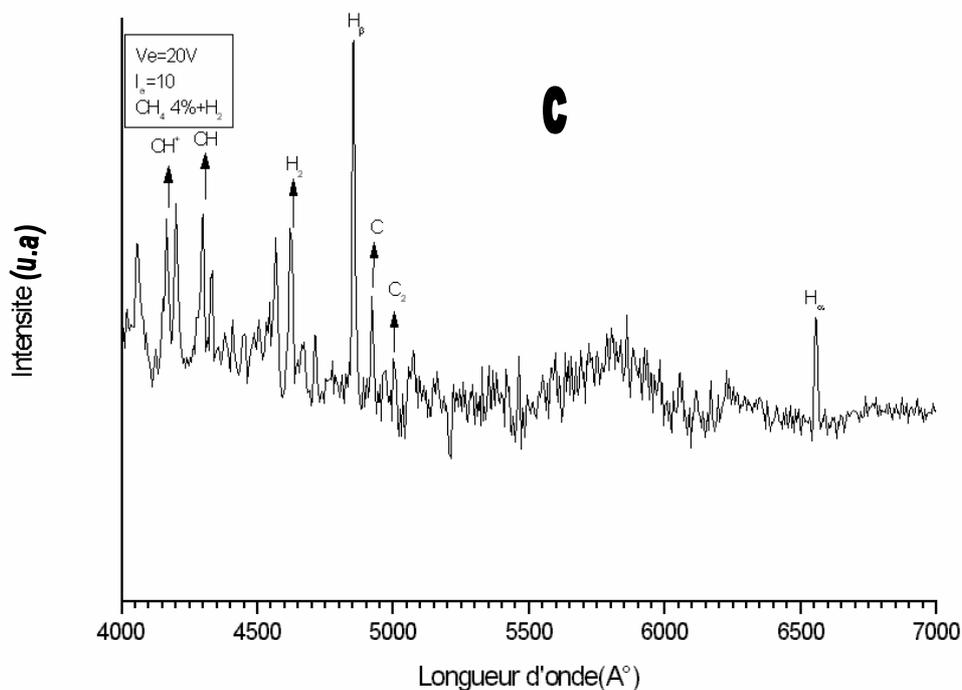
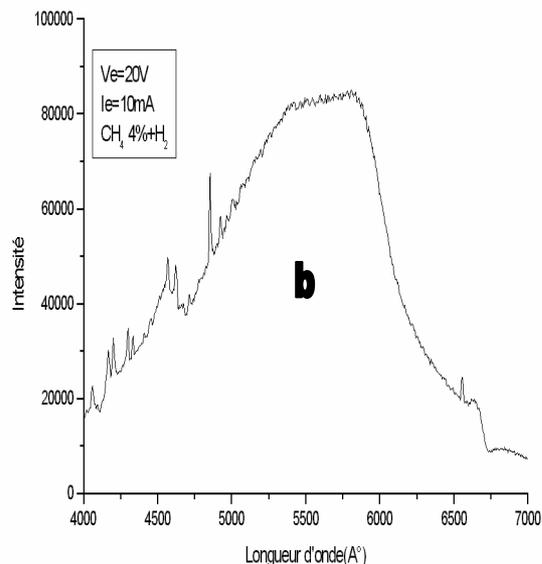
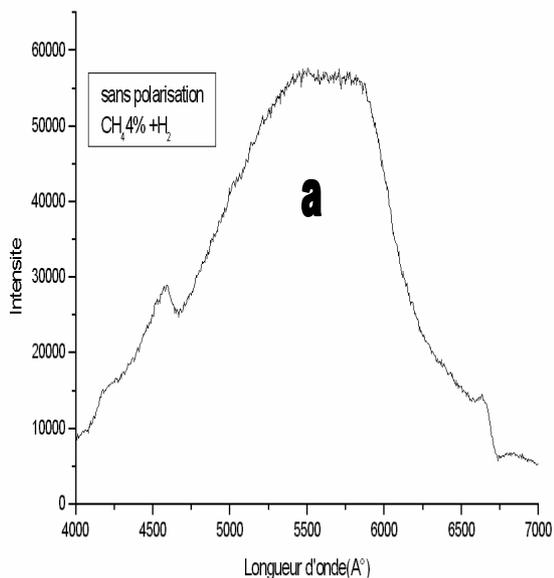
$$n_e * n_1^+ / n_k = 2 * (g_1^+ / g_k) * (2\pi * m_e * k / h^2)^{3/2} * T^{3/2} * \exp(-E_{k1} / k * T_{\text{ion}}) \quad (\text{III-3})$$

avec  $g_1^+$  la dégénérescence des ions au niveau fondamental et  $T_{\text{ion}}$  la température d'ionisation.

*Tableau III-2. Longueur d'onde de l'émission optique dans le visible de quelques espèces observés dans les expériences pour un mélange méthane - hydrogène.*

Espèce excitée	Transition	Position de pic(μm)	Référence
H <sub>α</sub>	Balmer (n = 3 → 2)	0,6561	[25,26]
H <sub>β</sub>	Balmer (n = 4 → 2)	0,4861	[25,26]
H <sub>2</sub>	G <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> → B <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	0,4629	[25,26]
CH	A <sup>2</sup> Δ → X <sup>2</sup> Π	0,4315	[25,26]
CH <sup>+</sup>	A <sup>1</sup> Π → X <sup>1</sup> Σ	0,4171	[25,26]
C <sub>2</sub>	Swan système(A <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> → X <sup>3</sup> Π <sub>μ</sub> )	0,5015	[25,26]

Figure III-2. Démarche suivie pour l'obtention du spectre OES. Dans la première étape a, nous avons enregistré le spectre avec les filaments chauffés à 2170K, sans polarisation. Dans la deuxième étape b nous avons appliqué une tension de bias supplémentaire au substrat. La figure C est le résultat de la soustraction entre les deux figures précédentes.



En introduisant les fonctions de partition  $Z$  pour les espèces neutres et  $Z_i$  pour les ions, l'équation de Saha peut s'écrire sous la forme générale:

$$n_e * n_i / n = 2 * (Z_i / Z) * (2\pi * m_e * k / h^2)^{3/2} * T^{3/2} * \exp(-E_i / k * T_{ion}) \quad (\text{III-4})$$

où  $n_i = n_1^+ + n_2^+ + \dots$  est la densité totale des ions de l'espèce en question. Dans le système MKS nous avons:

$$(2\pi * m_e * k / h^2)^{3/2} = 2,42 * 10^{21} \text{ m}^{-3} \text{ K}^{-3/2}$$

Dans un système thermodynamique en équilibre, la distribution des vitesses (énergies) de chaque espèce est décrite par une fonction maxwellienne  $F^M(v)$ :

$$F^M(v) = (m / 2\pi * k * T)^{3/2} * \exp(-m * v^2 / 2k * T_c) \quad (\text{III-5})$$

Avec  $m$  la masse de l'espèce considérée,  $T_c$  la température cinétique du gaz et  $v$  la vitesse relative de la particule par rapport à un fluide immobile.

Les trois équations précédentes (Boltzmann, Saha, et Maxwell) s'appliquent à la matière dans l'état d'équilibre thermodynamique complet (ETC), où toutes les températures sont égales. Cependant un gaz partiellement ionisé se trouve rarement dans un état ETC. Dans un plasma l'énergie est dissipée par la radiation ou la conduction. Il faut introduire de l'énergie pour compenser la perte. Si la distance le long de laquelle la température varie est grande par rapport au libre parcours moyen des particules, nous pouvons considérer le système en *équilibre thermodynamique local* (ETL) dans lequel règne une seule température. Pour des processus dans les gaz dominés par les collisions, les relations de Boltzmann et Saha sont souvent applicables même si les conditions de l'équilibre thermodynamique complet ne sont pas satisfaites. Il faut dire que l'état ETL n'entraîne en aucun cas l'équilibre chimique des particules. Dans notre cas, où  $\lambda$  ( le libre parcours moyen)  $\ll s$  ( l'épaisseur de la gaine), nous supposons que nous sommes dans un système d' ETL (voir annexe A).

### III-3. Définition de la température

A l'équilibre, et dans le cas d'un niveau radiatif, l'intensité de la lumière émise  $I_{ji}^q$  par l'espèce chimique  $q$  est donnée par la relation [18]:

$$I_{ji}^q = (h * \nu_{ji} / 4\pi) * A_{ji}^q * g_j^q * (n_q / Z_q) * \exp(-E_j^q / k * T_{ext}) \quad (III-6)$$

Avec  $\nu_{ji}$  la fréquence de la radiation émise,  $A_{ji}$  la probabilité d'Einstein de l'émission spontanée entre deux niveaux  $j$  et  $i$ ,  $g_j$  la dégénérescence de niveau  $j$ ,  $n_o$  la densité atomique,  $Z_o$  la fonction de partition de l'atome,  $E_j$  l'énergie de l'atome au niveau  $j$ , et  $T_{ext}$  la température de l'excitation. Pour des raisons mentionnées plus haut, à l'état ETL nous pouvons considérer que  $T_{ion} = T_{ext} = T_e$  [18]. Pour une même espèce si plusieurs transitions sont possibles, nous pouvons écrire que:

$$I_j / I_k = (\nu_i / \nu_k) * (A_j * g_j / A_k * g_k) * \exp\{-(E_j - E_k) / k * T_e\} \quad (III-7)$$

Dans cette relation, les transitions  $j$  et  $k$  sont considérées par rapport à l'état  $i$  qui peut être l'état fondamental de l'espèce considérée. En introduisant  $\nu = c / \lambda$  avec  $c$  la vitesse de la lumière, et en calculant le logarithme de l'expression (III-7), nous obtenons:

$$T_e = (1 / k) * (E_k - E_j) * \{1 / \ln(I_j * \lambda_j * A_k * g_k / I_k * \lambda_k * A_j * g_j)\} \quad (III-8)$$

La relation (III-8) nous permet de calculer la température électronique moyenne dans un plasma lorsque la condition de l'équilibre thermodynamique locale est satisfaite.

#### III-4. Diagnostic du plasma par la spectroscopie d'émission optique (OES)

Nous avons déjà décrit que dans le procédé diamant CVD, à l'étape de nucléation, nous utilisons un plasma secondaire pour former et contrôler les nucléi de diamant. En effet, ce plasma est utilisé pour générer l'activation des précurseurs chimiques comme des radicaux neutres et des ions par décomposition des hydrocarbures sous impact électronique et ionique. Les tableaux (III-3) et (III-4) présentent les réactions majeures des électrons et des ions dans un plasma méthane – hydrogène avec leurs constantes de vitesse de réaction [19-21]. Les réactions d'ionisation négative telles que  $e^- + CH_4 \rightarrow CH_4^-$  ont des constantes de vitesse très faibles. D'après W.Möller et col [22] bien que les ions dans le plasma avec des probabilités de capture égales à l'unité soient les meilleurs candidats pour la déposition de films leur flux faible est insuffisant cependant pour expliquer le taux de croissance. D'où il résulte que les espèces qui peuvent intervenir dans la croissance sont des espèces neutres. Y.Liao et col [14] et Chen et col [23] ne partagent pas le même avis et déclarent qu'à part les H et  $CH_x$  (toujours

à l'état excité pour l'OES) radicalaires, les  $\text{CH}_x^+$  jouent également un rôle important dans le procédé de croissance du diamant.

*Tableau III-3. Principales réactions sous impact électronique et constantes de vitesse de réaction dans un plasma méthane-hydrogène.*

Réaction sous impact électronique	Constante de vitesse ( $10^{-10} \text{ cm}^3 / \text{s}$ )
$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}\cdot + e^-$ (1)	450
$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2\cdot + \text{H}_2 + e^-$ (2)	73
$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}\cdot + \text{H}_2 + \text{H}\cdot + e^-$ (3)	37
$e^- + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{H}\cdot + e^-$ (4)	1700
$e^- + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot + e^-$ (5)	200
$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e^-$ (6)	340
$e^- + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$ (7)	320

La question qui se pose est de savoir si on peut appliquer ces résultats à l'étape de la nucléation où la formation des nucléi est sollicitée et non pas leur croissance. Que nous acceptions le modèle de diffusion de surface ou de l'implantation superficielle (voir Chap.1), le besoin de précurseurs chimiques pour accomplir la nucléation reste nécessaire, la question étant alors de savoir si les précurseurs intervenant dans la croissance ont également un rôle important pendant la nucléation. On peut partiellement répondre à cette question dans la mesure où le fait d'utiliser un flux partiellement ionisé durant la nucléation et non pendant la croissance induit nécessairement que les espèces réactives ne sont pas les mêmes durant ces deux processus.

Le tableau III-3 montre que l'impact entre un électron et le méthane peut produire  $\text{CH}_3\cdot$  (concentration plus élevée),  $\text{CH}_2\cdot$  et  $\text{CH}\cdot$ . D'après le tableau (III-5), nous voyons que  $\text{CH}_2\cdot$  réagit rapidement avec l'atome hydrogène pour former  $\text{CH}\cdot$  et la molécule d'hydrogène (réaction 18). La particule  $\text{CH}\cdot$  peut ensuite agir avec  $\text{CH}_4$  pour former  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  (réaction 20).

Tableau III-4. Principales réactions entre ions et neutres dans un plasma méthane-hydrogène.

Réaction ion-neutre	Constante de vitesse ( $10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ )
$\text{CH}_4^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{CH}_3\cdot$ (8)	15
$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ (9)	12
$\text{CH}_5^+ + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2 + \text{CH}_4$ (10)	5
$\text{H}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_5^+ + \text{H}_2$ (11)	16
$\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}\cdot$ (12)	25
$\text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ (13)	19

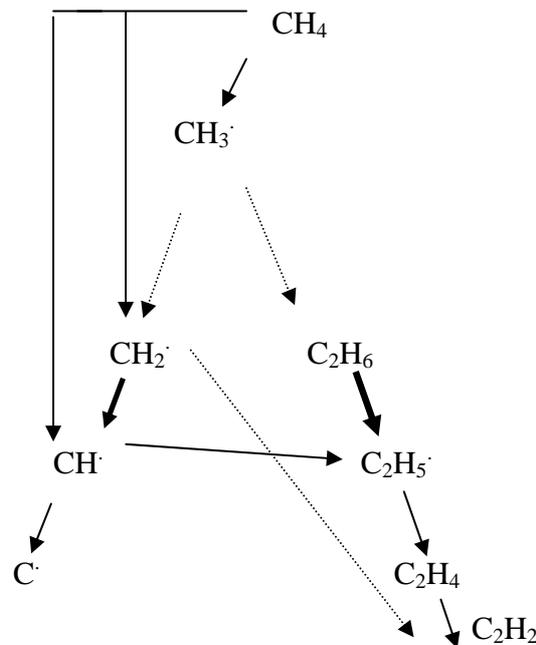
Tableau III-5. Principales réactions entre particules neutres dans un plasma de méthane - hydrogène.

Réaction neutre- neutre	Constante de vitesse ( $10^{-10} \text{cm}^3/\text{s}$ )
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (14)	0.4
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\cdot$ (15)	0.33
$\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (16)	0.17
$\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$ (17)	0.53
$\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}\cdot + \text{H}_2$ (18)	2.7
$\text{CH}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{C}\cdot + \text{H}_2$ (19)	2.02
$\text{CH}_4 + \text{CH}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ (20)	1
$\text{CH}_3\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}\cdot$ (21)	0.01

Par ailleurs la vitesse de la réaction par laquelle  $\text{CH}_3\cdot$  se transforme est lente, et  $\text{CH}_3\cdot$  essentiellement par la recombinaison avec elle-même se transforme en  $\text{C}_2\text{H}_6$  qui à son tour, très rapidement par impact électronique se décompose en  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{H}\cdot$  avec un électron suivant la réaction 4. De ce fait, on peut dire que dans un plasma  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ , les deux espèces réactives principales sont  $\text{CH}_3\cdot$  et  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Plusieurs études [21,22,24] (voir également Chap.1), ont

montré que  $\text{CH}_3\cdot$  est le précurseur idéal pour la croissance et que sa concentration peut expliquer le taux de croissance.

Figure III-3. Réactions du méthane dans un plasma  $\text{CH}_4\text{-H}_2$ . Les flèches en pointillés et les flèches épaisses représentent les vitesses de réactions lentes et rapides, respectivement.



Bien que  $\text{CH}_3\cdot$  ne soit pas détectable par OES (Tabl.III-1), son intensité peut être déduite indirectement par l'intensité de  $\text{CH}\cdot$ . D'après la figure III-3, déduite des tableaux (III-2) et (III-4), nous pouvons dire que plus il existe de  $\text{CH}\cdot$ , plus grande est la densité de  $\text{CH}_3\cdot$ .

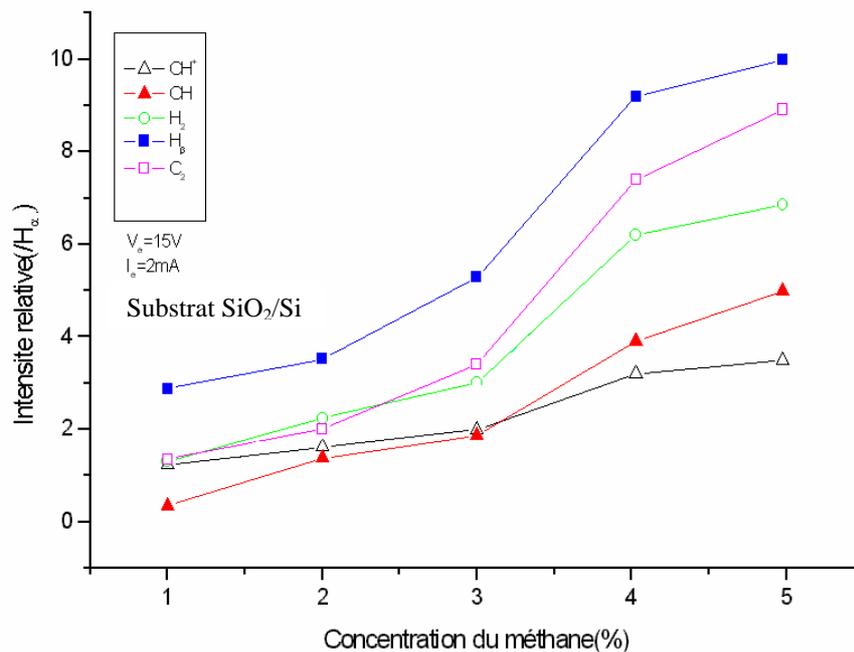
Les mesures d'émission optique ont été faites tout d'abord à partir d'échantillons  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  ( $8*8 \text{ mm}^2$ ) pour éviter l'émission des électrons secondaires par la formation des nucléi de diamant. Puis des mesures comparatives ont été faites en utilisant directement du  $\text{Si}(100)$ . Enfin l'évolution temporelle a été étudiée en cours de l'étape de nucléation.

#### ° Effet de la concentration de méthane (substrat : $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ )

La concentration du méthane joue un rôle très important dans la densité de nucléation et aussi dans la croissance du diamant. La composition du mélange gazeux influence non seulement la densité de nucléation, mais également la morphologie des cristaux

qui en résulte. La variation relative de  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_\beta$ , et  $\text{C}_2$  par rapport à  $\text{H}_\alpha$  pour différentes valeurs de la concentration du méthane est présentée figure III-4.

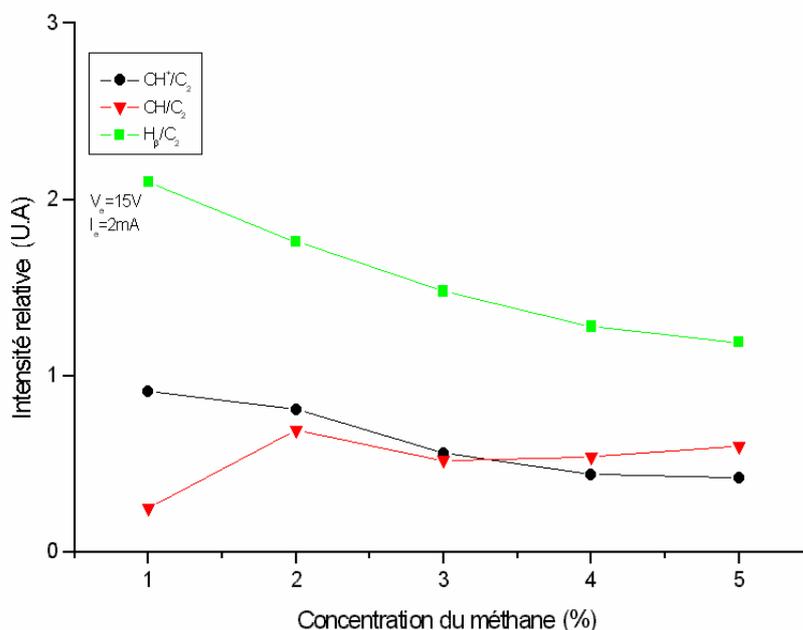
Figure III-4. OES d'un échantillon  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  présentant la variation relative des espèces en fonction de la concentration de  $\text{CH}_4$  dans le mélange  $\text{CH}_4+\text{H}_2$ .



On remarque que l'augmentation de la concentration de méthane favorise l'augmentation de l'intensité des espèces présentes. Ce résultat est en contradiction avec le résultat obtenu par R.Beckmann et col. qui ont annoncé une diminution de l'intensité de mêmes espèces dans un réacteur MW-PECVD [27]. Dans cette figure nous voyons aussi que l'intensité relative de  $\text{H}_\beta$  par rapport à  $\text{H}_\alpha$  augmente avec l'augmentation de  $\text{CH}_4$ . En utilisant la relation (III-8), nous concluons que dans notre système de plasma, la température moyenne des électrons croît avec l'augmentation de la concentration du méthane. Les concentrations relatives et la réactivité chimique des espèces actives de la phase gazeuse changent près de la surface et peuvent influencer, à leur tour, la nucléation et la croissance de diamant. C'est peut être pour cette raison que le courant ionique positif baisse lorsque la concentration de méthane augmente (voir Chap.II-4). L'augmentation de l'énergie et du flux des électrons fait croître

également la probabilité de leur présence sur la surface du substrat. La figure III-5 montre la variation de l'intensité relative des  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ , et  $\text{H}_\beta$  par rapport à  $\text{C}_2$ .

Figure III-5. Variation de l'intensité relative de  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}^+$  et  $\text{H}_\beta$  ( $/\text{C}_2$ ) en fonction de la concentration de méthane.



Nous avons calculé ces variations relatives car nous pensons que  $\text{C}_2$  est une espèce à l'origine de la dégradation du diamant formé. Donc ces variations peuvent être un indicateur de la qualité du dépôt diamant. Les densités de  $\text{CH}^+$  et  $\text{H}_\beta$  diminuent par rapport à la densité de  $\text{C}_2$  de façon continue et la densité de  $\text{CH}$  augmente de 1% à 2% puis diminue de 2% à 3% pour ensuite rester à peu près stable. Dans la littérature [27-29], il a été rapporté que les espèces de type  $\text{CH}_x$  dans le plasma sont les précurseurs du diamant et les espèces de type  $\text{C}_2\text{H}_x$  augmentent la présence de phases non-diamant dans le film déposé. D.M.Gruen [30] a montré par des calculs empiriques que l'addition de  $\text{C}_2$ , peut favoriser l'évolution des nucléi à deux dimensions sous la forme de plans pseudo-graphites (graphite - like). D'ailleurs pour cette raison, on insère du  $\text{C}_2\text{H}_2$  dans la bande acétylène-like  $\text{C} = \text{C}$  pour former des nanotubes de carbone dans un procédé non catalytique [31].

L'étude par la spectroscopie d'émission optique montre que l'augmentation de la concentration du méthane augmente non seulement l'énergie moyenne des électrons mais aussi la concentration de  $\text{C}_2$  par rapport à l'hydrogène atomique et  $\text{CH}^+$ . La concentration de  $\text{CH}$  présente une légère augmentation en fonction de la concentration de  $\text{CH}_4$ .

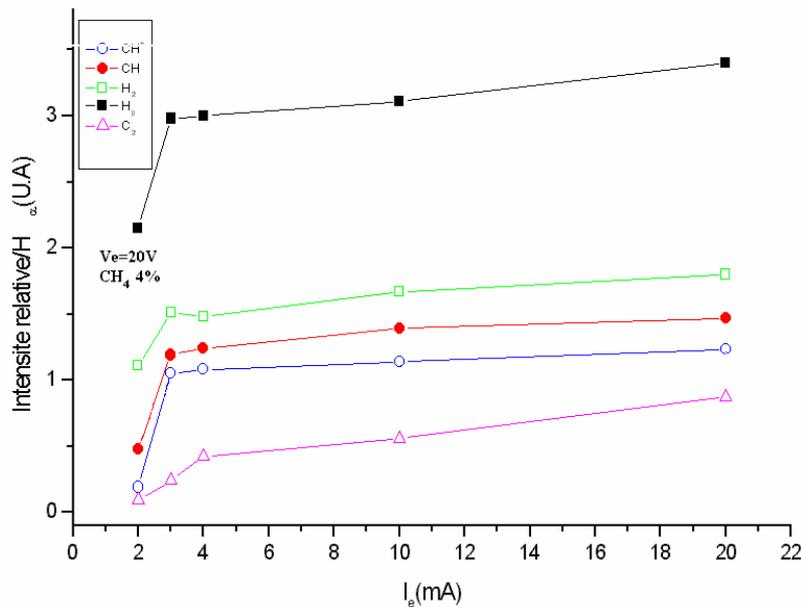
° Effet du courant d'extraction  $I_e$  (Substrat :  $\text{SiO}_2 / \text{Si}$ )

La figure III-6 présente la variation relative de  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_\beta$ , et  $\text{C}_2$  par rapport à  $\text{H}_\alpha$  pour des courants d'extraction  $I_e$  différents dans un plasma méthane –hydrogène. Pour  $I_e > 4$  mA les variations relatives de  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}_2$ , et  $\text{H}_\beta$  sont faibles. L'énergie moyenne des électrons peut être obtenue à partir de la relation III-8 où  $\text{H}_\beta$  est une transition électronique du niveau 2 au niveau 4 ( $k = 4$ ), et  $\text{H}_\alpha$  une transition du niveau 2 au niveau 3 ( $j = 3$ ), on obtient :

$$T_e = (1/k) * (E_4 - E_3) * \{ 1 / \ln(I_{\text{H}\alpha} * \lambda_3 * A_4 * g_4 / I_{\text{H}\beta} * \lambda_4 * A_3 * g_3) \} \quad (\text{III-9})$$

Sur la surface, les changements d'intensité relative restent faibles au delà de 3 mA, tandis que la variation de  $\text{C}_2$  est bien plus prononcée. Pour  $I_e < 4$  mA, la variation de la densité des espèces considérées est importante.

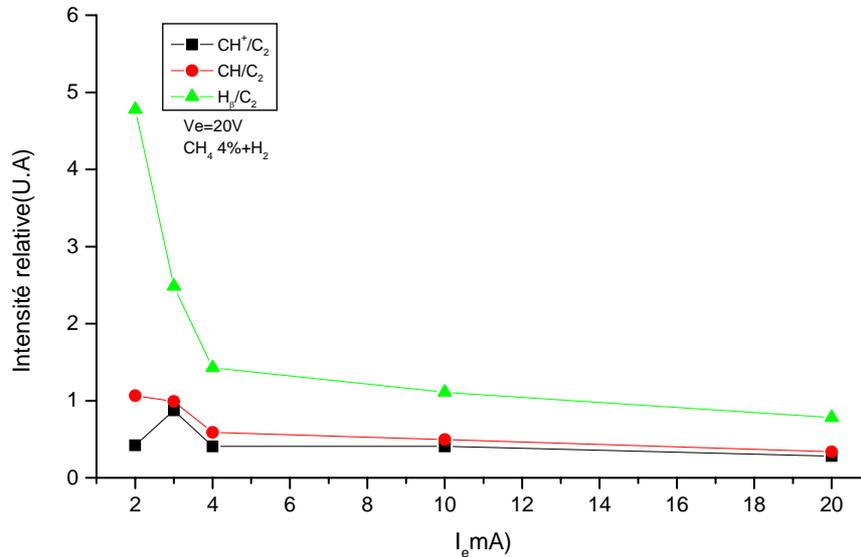
Figure III-6. Variation de l'intensité relative de quelques espèces en fonction du courant d'extraction ( $I_e$ ) obtenue par OES.



La figure III-7 montre la variation de l'intensité relative des  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CH}$ , et  $\text{H}_\beta$  par rapport à  $\text{C}_2$ . Les densités de  $\text{CH}$  et  $\text{H}_\beta$  décroissent très rapidement par rapport à  $\text{C}_2$  pour  $2 < I_e < 4$  mA, mais ensuite leurs variations en fonction du courant deviennent faibles. Avec l'augmentation du courant d'extraction, l'intensité relative de  $\text{CH}^+$  augmente à faible courant puis sature lorsque le courant dépasse 4 mA. A faible courant, la composition gazeuse varie

fortement avec le courant mais elle devient indépendante pour des valeurs élevées du courant d'extraction

Figure III-7. Variation relative de  $CH^+$ ,  $CH$  et  $H_\beta$  ( $/C_2$ ) en fonction du courant d'extraction  $I_e$ .



Cui et col. [ 32] ont trouvé le même comportement pour l'intensité relative de  $CH$  et de  $H_\alpha$  par rapport à  $Ar$  pour des valeurs bien plus élevées de courant ( $> 100mA$ ). La valeur différente du courant est due au fait que nous utilisons un système de double décharge qui nous permet de travailler avec de faibles courants et tensions et nous nous sommes assurés que le flux est entièrement collecté par l'échantillon, alors que pour leur système de dépôt HFCVD, la décharge est assurée par la présence des deux électrodes qui sont situées parallèlement de part et d'autre du substrat. Dans leur cas, le substrat n'est pas polarisé.

Chen et col. [23] ont déclaré qu'une concentration élevée de  $CH$  et  $CH^+$  est bénéfique pour la densité de nucléation du diamant. En se basant sur leurs résultats et celui de Liao et col.[14], pour avoir une concentration élevée de  $CH$  et  $CH^+$ , il est préférable de travailler avec un fort courant. Nous verrons au chapitre IV que nos résultats expérimentaux ne justifient pas cette interprétation. Nous pensons que pendant la nucléation, à part la concentration d'hydrogène atomique, le rapport de la concentration de ces espèces par rapport à  $C_2$  est très important. Pour les courants élevés, bien que les concentrations absolues de  $CH$  et  $CH^+$  augmentent, leurs concentrations relatives à  $C_2$  diminuent. Nos résultats sont tout à fait en accord avec ceux de Chen et col. pour ce qui concerne  $CH$  et  $CH^+$ . Nous trouvons plusieurs articles dans la littérature qui ont modélisé la nucléation du diamant en utilisant  $CH_3$  comme le précurseur [33,34]. Or  $CH$  peut être considéré comme provenant indirectement de  $CH_3$ . Les

rôles de H atomique et C<sub>2</sub> sont bien connus dans la littérature. Le premier favorise la nucléation du diamant par la gravure des liaisons sp<sup>2</sup> et la formation de sites actifs, et le deuxième favorise la formation de liaisons sp<sup>2</sup> et détériore la nucléation du diamant. Mais sur le mécanisme de la participation de CH<sup>+</sup> dans le procédé de nucléation il n'existe pas de données dans la littérature, à notre connaissance. Mais malgré cela, nous pensons qu'il faut tenir compte de l'aspect énergétique de cette espèce en plus de son aspect chimique. Son aspect énergétique lui permet de jouer un rôle identique à H atomique pour créer des sites actifs en cassant la liaison entre l'hydrogène adsorbé et la surface impliquant la formation des liaisons pendantes, mais aussi par la gravure physique de la liaison sp<sup>2</sup>.

Note : L'intensité d'émission est directement liée à la densité des espèces excitées (on suppose que la désexcitation des espèces est le seul processus d'émission) par la relation :

$$I_j = (\lambda * A_j * n_j * h * \nu_j) / 4\pi \quad \text{(III-10)}$$

où  $\lambda$  est le libre parcours moyen dans le plasma et  $n_j$  est la densité de l'espèce au niveau d'énergie supérieur j.

#### ° *Effet de potentiel d'extraction (Substrat : SiO<sub>2</sub>/Si)*

Les variations de la densité relative de CH<sup>+</sup>, CH, H<sub>β</sub> et C<sub>2</sub> par rapport à H<sub>α</sub> pour un plasma méthane - hydrogène sont présentées en figure III-8. Le signal de C<sub>2</sub> suit une croissance continue, tandis que ceux de CH et H<sub>β</sub> montrent une croissance faible. Il en résulte que l'énergie moyenne des électrons subit une augmentation rapide entre 15 V et 20V, mais de 20V à 30V l'augmentation est moins rapide. La figure III-9 montre la variation relative de H<sub>β</sub>, CH et CH<sup>+</sup> par rapport à C<sub>2</sub>. Comme on pouvait s'y attendre, les signaux CH et H<sub>β</sub> présentent un maximum à 20V. En effet pour des valeurs comprises entre 5V et 20V la concentration atomique de l'hydrogène H<sub>β</sub> (486,1 nm) et de CH varie peu par rapport à celle de C<sub>2</sub>, mais pour V<sub>e</sub> > 20V, leur concentration diminue. Nous verrons au chapitre IV que ce résultat implique un changement de la qualité des films pour des potentiels d'extraction supérieurs à 20V. Dès lors il est tentant d'assigner un rôle essentiel à la concentration relative en H<sub>β</sub> et CH par rapport à C<sub>2</sub> au niveau de la qualité du diamant déposé.

Figure III-8. Variation relative de l'intensité de  $CH^+$ ,  $CH$ ,  $H_\beta$  et  $C_2$  en fonction du potentiel d'extraction ( $V_e$ ), obtenue par analyse OES.

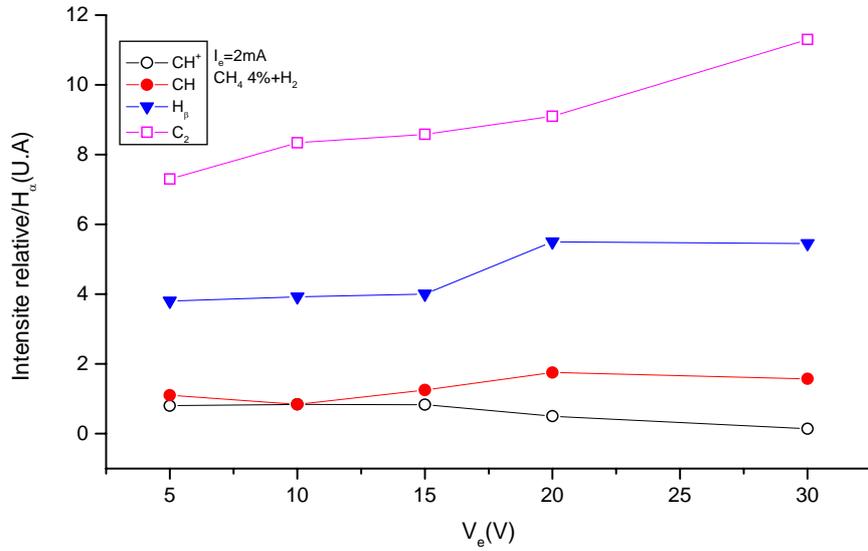
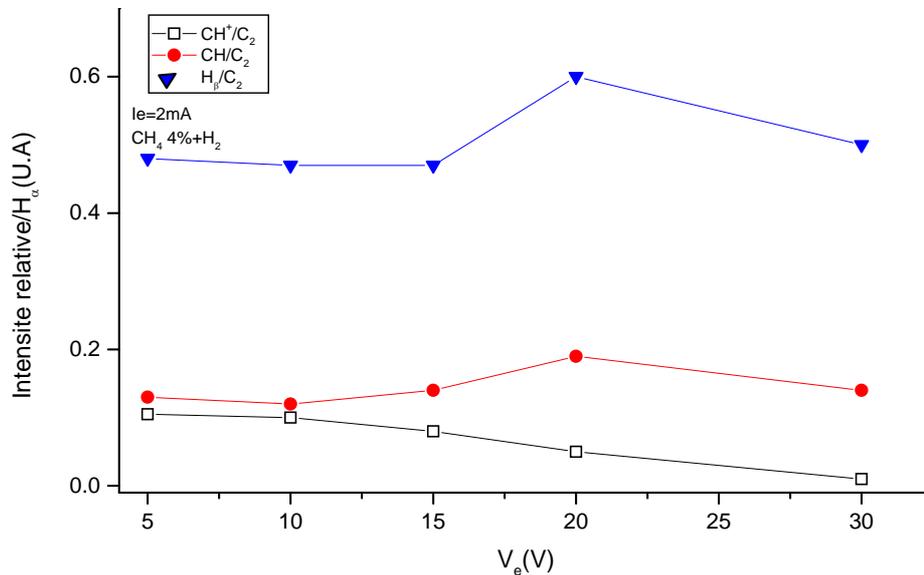


Figure III-9. Intensité OES relative des espèces  $CH^+$ ,  $CH$  et  $H_\beta$  ( $/C_2$ ) en fonction du potentiel d'extraction.

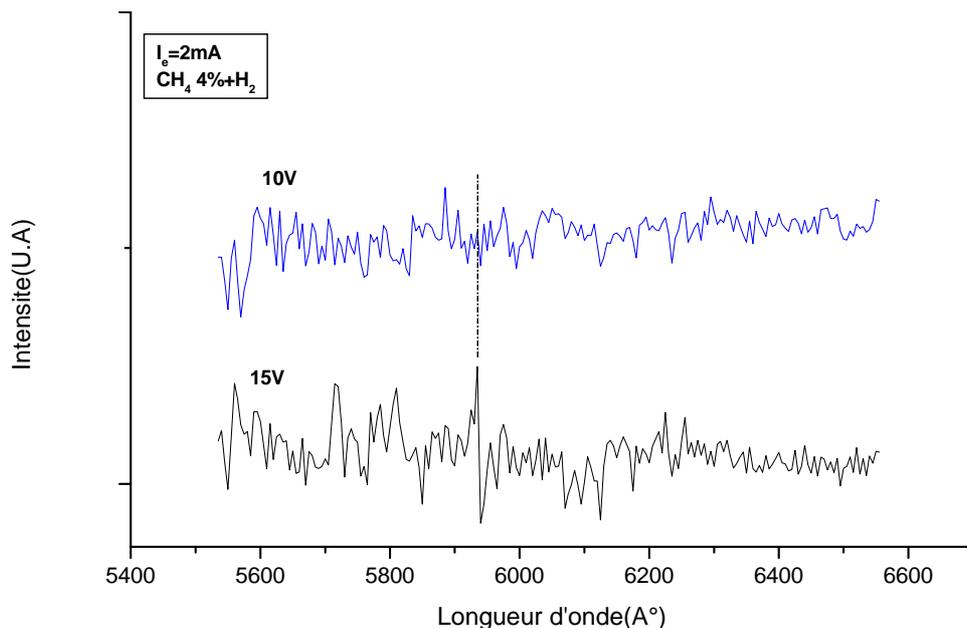


L'augmentation de la concentration relative de  $C_2$  par rapport à  $H_\beta$  et à  $CH$ , qui résulte d'une augmentation de la tension d'extraction, est un désavantage pour la déposition de la phase diamant car cela augmente le dépôt de la phase graphitique et amorphe, et par ailleurs la gravure de la phase non-diamant se fait de moins en moins par l'hydrogène atomique alors qu'elle a un taux de gravure 50 fois plus grand que la phase diamant [35], tandis que la

concentration de  $\text{CH}^+$  joue un rôle essentiel dans la densité de la nucléation [23]. A cet égard on observe une diminution continue de sa concentration relative, ce qui peut signifier que d'autres espèces interviennent dans la densité de nucléation, comme  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}$ .

Grâce aux spectres OES (Fig.III-10), nous avons pu constater qu'à tension d'extraction élevée, il apparaît un pic à  $\sim 0,5920 \mu\text{m}$  qui correspond à  $\text{O}_2$  excité [25]. A notre avis ce phénomène est propre à notre système de dépôt. Au chapitre II nous avons expliqué que pour isoler électriquement l'échantillon de son environnement, celui-ci est fixé sur un support en céramique (MACOR). Nous croyons qu'avec un potentiel d'extraction plus grand, la surface de MACOR est pulvérisée et ainsi de l'oxygène est libéré puis excité par interaction inélastique avec les ions proches de la surface.

Figure III-10. Les spectres d'analyse OES obtenus pour deux tensions d'extraction différentes. La ligne en pointillés désigne le pic de l'oxygène moléculaire.

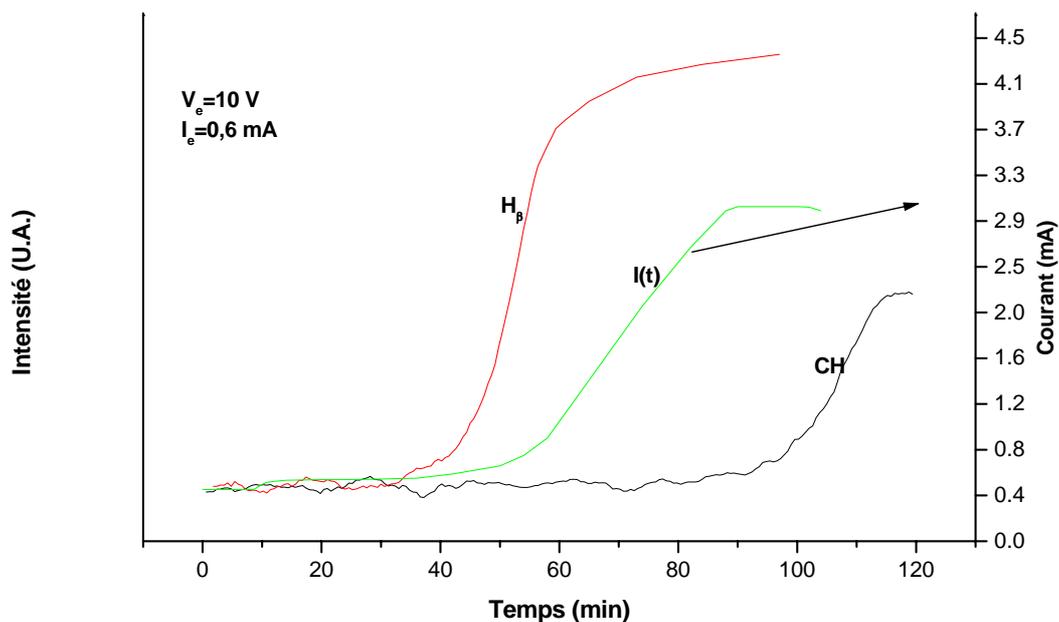


#### ° Effet de la croissance du diamant (Substrat Si(100))

Les figures III-11 représentent l'évolution des variations d'intensité de  $\text{H}_\beta$  et  $\text{CH}$  en fonction du temps pour tous les paramètres fixes par ailleurs. Pour tracer les courbes, on a fait 165 acquisitions pour  $\text{H}_\beta$  pendant 100 minutes et 198 acquisitions pour  $\text{CH}$  pendant 120 minutes. A l'aide d'un logiciel, l'intensité de chaque acquisition est prise en compte. Dans cette expérience du  $\text{Si}(100)$  poli miroir ( $8 \times 8 \text{ mm}^2$ ) a été utilisé comme substrat. Avant de les

introduire dans le réacteur, les substrats sont nettoyés avec de l'éthanol et de l'acétone, puis immergés pendant 2 minutes dans une solution HF à 4%. Dans le réacteur, après la gravure dont les conditions sont données dans le Tableau II-6, on procède à l'étape de nucléation avec  $V_e = 10V$  et  $I_e = 0,6$  mA. Les autres conditions sont rassemblées dans le Tableau II-7. Dans ces conditions, comme nous le verrons au chapitre V, la nucléation du diamant n'a lieu qu'après un temps d'incubation (le temps nécessaire pour la formation de couche intermédiaire et de sites actifs). On remarque deux points importants pour ces deux figures : 1) les deux espèces présentent après un certain temps ( $\sim 40$  min pour  $H_\beta$  et  $\sim 80$  min pour CH) une augmentation brusque de l'intensité puis une saturation ; 2) la variation de l'intensité relative de  $H_\beta$  commence bien plutôt que celle de CH.

Figure III-11. Evolution de  $H_\beta$  et CH mesuré par OES. Les spectres sont normalisés pour le début de l'acquisition.



Nous avons déjà signalé que l'intensité de l'émission est liée directement à la concentration de l'espèce considérée suivant la relation (III-10). Cela signifie que la concentration des deux espèces, pour des paramètres fixes, augmente d'abord puis atteint une limite. Pour que la concentration des espèces excitées augmente il faut plus d'électrons ayant atteint l'énergie d'excitation nécessaire. Nous croyons que l'augmentation de la densité électronique près de la surface, est due au changement de phase et à la croissance des nucléi de diamant sur le

substrat. Le diamant, ayant une affinité électronique négative [36], est un excellent émetteur d'électrons. Une fois la croissance limite des particules atteinte, la concentration des électrons se stabilise, ce qui entraîne la saturation de l'intensité relative de  $H_{\beta}$  et CH. Nous discuterons de ce sujet plus en détails au chapitre suivant (Chap.V). L'augmentation forte d'intensité intervient pour des temps très différents pour  $H_{\beta}$  (~ 40 min) et CH (~ 80 min.). La concentration élevée d'hydrogène atomique au voisinage de la surface par rapport à CH, augmente sa probabilité d'excitation. L'intensité de son état excité atteint plus rapidement la limite de la détection du spectromètre d'émission optique.

Ces résultats ont montré que, pour des paramètres fixes, la composition chimique du plasma peut varier à cause de la croissance des nucléi du diamant. C'est pour quoi, afin d'éviter des mesures erronées, nous avons utilisé un substrat inerte ( $SiO_2/Si$ ) pour étudier les effets des paramètres comme la tension d'extraction et la concentration sur la chimie du plasma.

### III-5. Conclusion

Le diagnostic de la décharge d'extraction (ou plasma secondaire) proche de la surface par OES met en évidence le rôle des paramètres comme la concentration de méthane, le courant d'extraction et le potentiel d'extraction sur la composition chimique du plasma. On remarque que les espèces présentes dans le plasma et au voisinage de la surface n'ont pas le même comportement et la même vitesse de variation vis à vis de ces paramètres. A des valeurs élevées de concentration de méthane, du courant d'extraction  $I_e$  et de la tension d'extraction  $V_e$ , la densité de  $C_2$  augmente au détriment de la densité d'hydrogène atomique et de CH. Pour de faibles valeurs de ces paramètres, les densités de CH et d'hydrogène atomique basses, bien que leurs concentrations relatives soient plus importantes que celle de  $C_2$ , imposent une faible densité de nucléation mais la qualité des particules de diamant est bonne. Pour nous situer dans les meilleures conditions, c.à d. dans lesquelles les densités de l'hydrogène atomique et de CH sont suffisantes et élevées par rapport à  $C_2$ , nous sommes obligés de travailler avec des paramètres adéquats. Selon nos résultats expérimentaux,  $CH^+$  joue également un rôle important dans la formation des nucléi du diamant, de telle façon que sa diminution relative avec les paramètres imposés diminue la qualité du film de diamant (voir chapitre IV). Il faut noter que, quel que soit le modèle de nucléation développé, l'énergie des ions joue un rôle essentiel, en favorisant soit la diffusion de surface, soit l'implantation superficielle. Malgré ces évidences expérimentales l'aspect théorique de cette influence reste encore à développer

## Références:

1. Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara, Y. Hirose, Jpn. J. Appl. Phys, Part 1: Regular Papers and short Notes, 1989.
2. R.S. Tsang, W.P. May, J. Col, M.N.R. Ashfold, Diam. Relat. Mater., **8**(1999)1388.
3. C.H. Wu, M. A. Tamor, T. J. Potter, E.W. Kaiser, J. Appl. Phys., **68**(1990)4825.
4. T. Kawato, K. Kondo, Jpn.J. Appl. Phys., **26**(1987)1429.
5. O. Auciello, D. L. Flamm, in « Plasma diagnostics », Academic Press, Boston, Vol. 1, 1989.
6. J.S. Kim, Ph. D. Thesis, Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA, 1998.
7. J. S. Kim, M. A. Cappelli, J. Appl. Phys., **84**(1998)4595.
8. S.J. Harris, A.M. Weiner, T. A. Perry, Appl. Phys. Lett., **53**(1988)1605.
9. S. Behle, A. Broskhaus, J. Engemann, Plasma sources, Science and Technology, **9** (2000) 57.
10. W. Lochte-Holtgreven, Plasma Diagnostic: North-Holland Publishing Company, 1968.
11. K. Yarina, “ Low Pressure Combustion CVD of Diamond,” M.S. Thesis, Colorado State University, 1996.
12. L. S. Plano, D. A. Stevenson, J. R. Carruthers, “Characterization of DC Plasma for the Control of Diamond Deposition, in” Proceedings of second International Symposium on Diamond Materials, Washington, DC, p.290, 1991.
13. A. Inspektor, Y. Liou, T. Mckenna, R. Messier, Surf. Coating Technol. **39/40** (1989) 211.
14. Y. Liao, C. H. Li, Z. Y. Ye, C. Chang, G. Z. Wang, R. C. Fang, Diam. Relat. Mater., **9**(2000)1716.
15. T. Vandeveld, M. Nesladek, C. Quaeys, L. Stals, Thin Solid Films, **290/291**(1996)143.
16. W. Graham, “Plasma characterisation in PECVD deposition of diamond,” in IEE Colloquium on Application of Plasma Technology to Surface Processing- Recent Developments in Modelling and Diagnostics for Process Control and Optimization’ (Digest No.1995/149), Ed. London, UK: IEE, p 28, 1995.
17. C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon, Y. Pauleau, in ”Surface. Coat. Technol.” (Switzerland), Surface and Coatings Technology, Elsevier, 1998.
18. G. J. Bastiaans, R. A. Mangold, Spectrochim. Acta., **B40**(1985)885.
19. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima, Y. Urano, J. Phys. **D 17**(1984) 1727.
20. N. Mutsukura, S. Inoue, Y. Machi, J. Appl.Phys. **72**(1992)43.

21. E. Laurence, D. William, E. William, J. Appl. Phys. **65**(1989)70.
22. W. Möler, W. Fukarek, K. Lange, A. Von Keudell, Jpn. J. Appl. Phys. **1 (4B)** (1995)2163.
23. M. Chen, C.-M. Chen, C.-F. Chen, Thin Solid Films, **420-421**(2002) 230.
24. P. Pecher, W. Jacod, Appl. Phys. Lett. **73**(1998)31.
25. R. W. B. Pearse, A.G.Gaydon, “The Identification of Molecular Spectra”, Chapman and Hill, New York,1984.
26. A. R. Striganov, N. S. Sventitskii, “Tables of Spectra Lines of Neutral and Ionized Atomes”, IFI- Plenum, New York, 1968.
27. R. Beckmann, B. Sobisch, W. Kulish, Diam. Relat. Mater., **3** (1994) 555.
28. H. C. Barshilia, B. R. Mehta, V.D. Vankar, J. Mater. Res., **11**(1996)2852.
29. H. Toyado, M.A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson, J. E. Lawler, J. Appl. Phys. **75**(1994) 3142.
30. D. M. Gruen, Annu. Rev. Mater. Sci., **21** (1999) 211.
31. A. N. Obratsov, A. P. Volkov, K. S. Nagovitsyn, K. Nishimura, K. Monsawa, Y. Nakano, A. Hiraki, J. Phys. D Appl.Phys., **35** (2002) 357.
32. J. B. Cui, N. G. Shang, Y. Liao, J.Q. Li, R. C. Fang, Thin Solid Films, **334** (1998) 156.
33. P. Mahalingam, H. Liu, D. S. Dandy, J. Appl. Phys. **81** (1997) 1966.
34. M. Frenklach, K. E. Spear, J. Mater. Res. **3** (1988) 913.
35. J. C. Angus, C.C. Hayman, Science, **241** (1998)913.
36. P. K. Baumann, R. J. Nemanich, Surf. Science, **409** (1998) 320.

## Chapitre IV

### Etude paramétrique de la nucléation

#### Sommaire :

#### IV-0 Introduction

#### IV-1. Conditions expérimentales

- ° *Effet de la température du substrat*
- ° *Effet de la concentration*
- ° *Effet de la distance*
- ° *Effet du courant d'extraction*
- ° *Effet du temps de nucléation*
- ° *Effet de la tension d'extraction*
- ° *Effet du bombardement par l'hydrogène sur la morphologie du diamant.*

#### IV-2. Conclusion

## **IV-0. Introduction**

La synthèse CVD de diamant s'effectue en une étape « croissance » ou deux étapes « nucléation, puis croissance ». Les conditions de déposition, comme la température du substrat, la composition des réactants, la pression du réacteur, etc.. influencent fortement la densité de nucléation, mais les conditions optimales pour la croissance ultérieure ne sont pas forcément idéales pour la nucléation initiale. Les expériences faites par la technique de BEN (Bias Enhanced Nucleation) révèlent que les paramètres de nucléation augmentent la densité de nucléation du diamant, mais la qualité des films obtenus est mauvaise si le bias est maintenu pendant la croissance [1,2]. Dans le chapitre II, nous avons observé la présence d'un plasma stable recouvrant la surface du substrat dès sa formation. Dans le chapitre III nous avons étudié les espèces précurseurs en interaction avec le substrat, supposé neutre SiO<sub>2</sub>/Si(100) ou réactif Si(100). Dans ce chapitre, nous allons étudier l'action des paramètres gouvernant l'étape de la nucléation sur les dépôts obtenus. Ensuite, nous discuterons la corrélation entre les résultats obtenus dans cette étude paramétriques de la nucléation avec ceux de la spectroscopie d'émission optique (OES) vus dans le chapitre III. Les caractéristiques microscopiques des films du diamant ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB), et la spectroscopie Raman. Nous avons vérifié l'influence des paramètres tels que la distance entre le filament et le substrat, la température de nucléation, la tension de polarisation  $V_e$  et la concentration de méthane sur l'évolution de la densité de nucléation. Dans la plupart des cas, la nucléation a été suivie d'une croissance, ceci afin de pouvoir visualiser des images MEB des nucléi grossis et de pouvoir obtenir un signal Raman observable. Enfin, nous avons comparé qualitativement la qualité de films de diamant obtenus lors d'une gravure secondaire par des ions d'hydrogène, étape intermédiaire après l'étape de nucléation et avant l'étape de croissance.

## **IV-1. Conditions expérimentales**

Nous avons préparé une série d'échantillons de Si(100) (8\*8 mm<sup>2</sup>) pour étudier l'action de paramètres qui gèrent l'étape de la nucléation, sur les caractéristiques microscopiques étudiées par MEB et la qualité du dépôt étudiée par spectroscopie Raman. L'opération de dépôt de diamant s'effectue en général en trois étapes : i) la gravure, ii) la nucléation et iii) la croissance. Les paramètres concernant l'étape de la gravure (sauf la distance entre les filaments et le substrat) et l'étape de la croissance sont maintenus fixes

et identiques pour tous les échantillons. La distance entre les filaments et le substrat est réglée à la même valeur que celle de l'étape de nucléation pour des raisons pratiques.

La spectroscopie Raman a été effectuée à l'aide d'un ensemble optique manufacturé par Renishaw, en utilisant une source d'excitation laser HeNe (632,8 nm). Nous avons utilisé un objectif du microscope  $\times 50$  pour focaliser le laser selon un spot de  $\sim 1\mu\text{m}$  de diamètre et ensuite pour collecter la lumière diffusée par rétrodiffusion, laquelle traverse le spectromètre pour atteindre le détecteur CCD. Dans ces mesures la puissance du laser est estimée à 60 mW.

Le Tableau IV-1 représente les conditions expérimentales avec lesquelles les dépôts de diamant ont été effectués. Les paramètres tels que la température du substrat, la tension d'extraction, le courant d'extraction, la distance entre le substrat et les filaments ( $d_n$ ) et la concentration de méthane pendant la nucléation ont été étudiés afin de mieux maîtriser la formation d'un dépôt convenable.

#### • *Effet de la température du substrat*

Les expériences effectuées dans les différents réacteurs montrent une dépendance entre la densité de nucléation et la température du substrat [3-6]. D'après ces auteurs, la variation de la densité de la nucléation est liée à un changement de l'état d'adsorption. Aux températures en dessous de  $\sim 900^\circ\text{C}$ , les précurseurs de la nucléation sont préliminairement adsorbés par une adsorption physique (physisorption), tandis que la chimisorption domine aux températures plus élevées. Ce changement de l'état d'adsorption cause un changement abrupt (diminution) dans la longueur de diffusion (de surface) des précurseurs lorsque la température dépasse  $900^\circ\text{C}$ . Le résultat est une meilleure efficacité de capture des précurseurs et donc une augmentation de la densité et de la vitesse de nucléation. La physisorption a lieu à des températures basses. Par contre la longueur de diffusion de surface et la vitesse de désorption influent sur la densité de nucléation.

Pour étudier l'effet de la température sur la densité de nucléation et la qualité du film en se servant du dispositif DCHFCVD, nous avons choisi une gamme de températures allant de  $600$  à  $850^\circ\text{C}$  (la température limite atteinte par la lampe de chauffage). Les paramètres de nucléation sont présentés dans le Tableau IV-2. Les figures IV-1 présentent les spectres Raman et les images MEB pour différentes températures. Les photos MEB montrent qu'après 15 minutes de nucléation et 1 heure de croissance, la surface de tous les échantillons est couverte d'un film de diamant.

Tableau (IV-1). Paramètres expérimentaux pendant la déposition de diamant

étape	P mbar	Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Con.H <sub>2</sub> (%)	Con.CH <sub>4</sub> (%)	Ve (volt)	Ie (mA)
<b>Gravure</b> T(min.)=2 Température fil.(K) =2170 Puissance fil.= 150 w Température du substrat(K)=970	15	0	100	100%	0	20	0,2
<b>Nucleation</b> T(min.)=15 Température fil.(K) =2170 Puissance fil.= 150 W	15	~*	~	~	~	~	~
<b>Croissance</b> T(min.)=60 D(distance)=6 mm Puissance fil .= 185 w Température du substrat(K)=1120	30	20	180	99	1	0	0

\*. ~ : Paramètres variables

Leurs morphologies se ressemblent et la direction <110> est privilégiée. On n'observe aucune différence au niveau de la densité et au niveau de la vitesse de croissance. Cela est en contradiction avec les études citées plus haut. McGinnis et col. [7] cependant ont trouvé le même résultat pour une gamme de 450°C à 800°C. Les deux états d'adsorption (physisorption et chimisorption) peuvent expliquer la variation de la densité de nucléation dans le cas où la

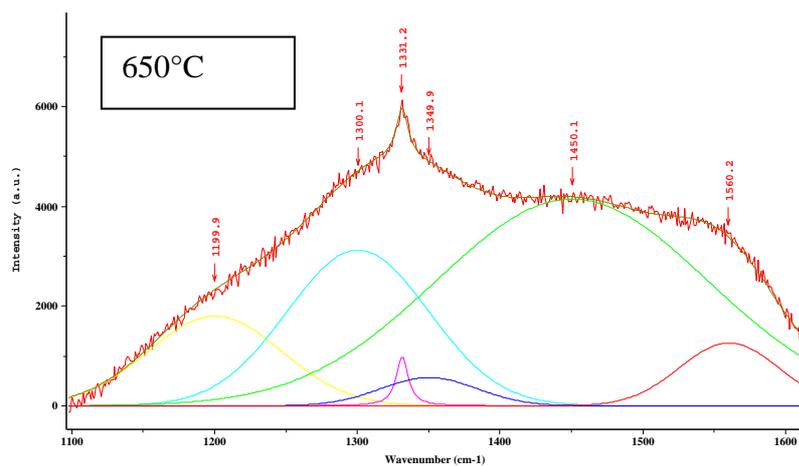
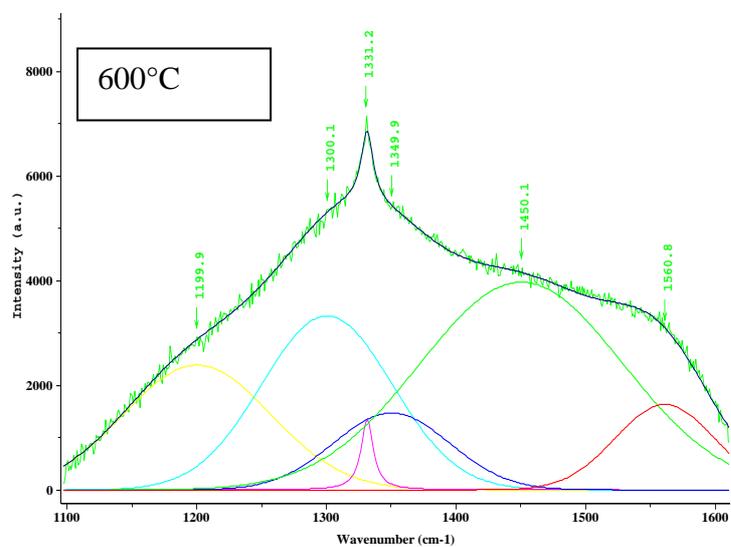
Tableau IV-2. Paramètres de la nucléation. Effet de la température de nucléation.

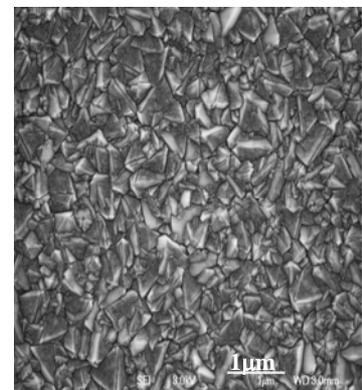
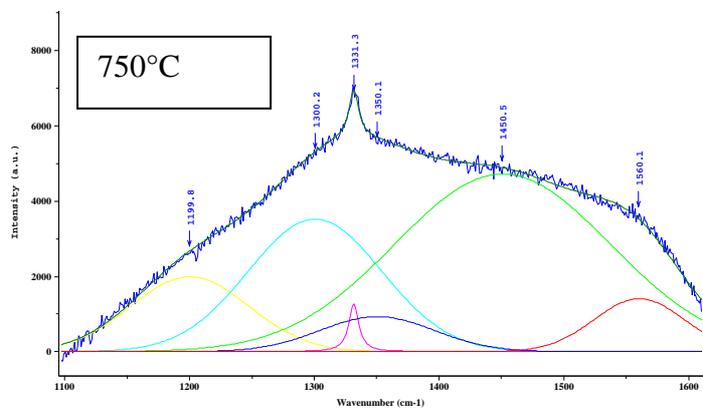
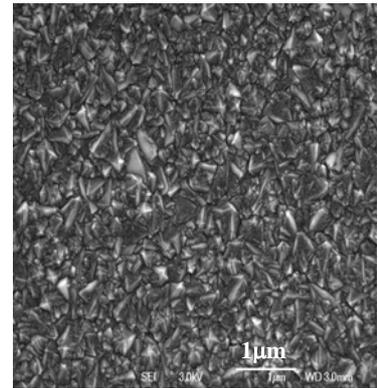
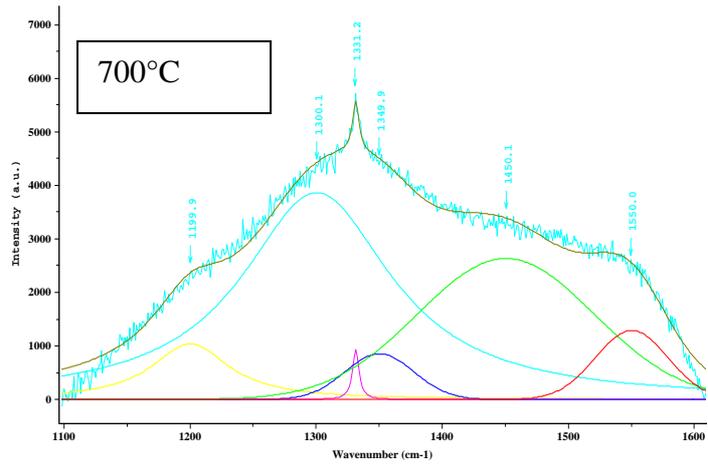
$$600 < T_s < 850^{\circ}\text{C}.$$

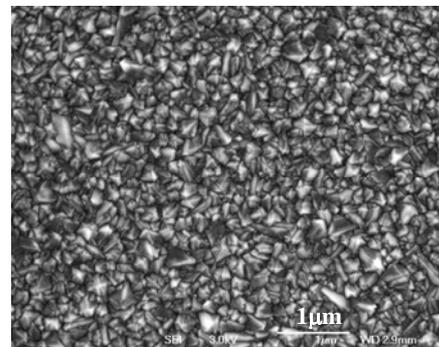
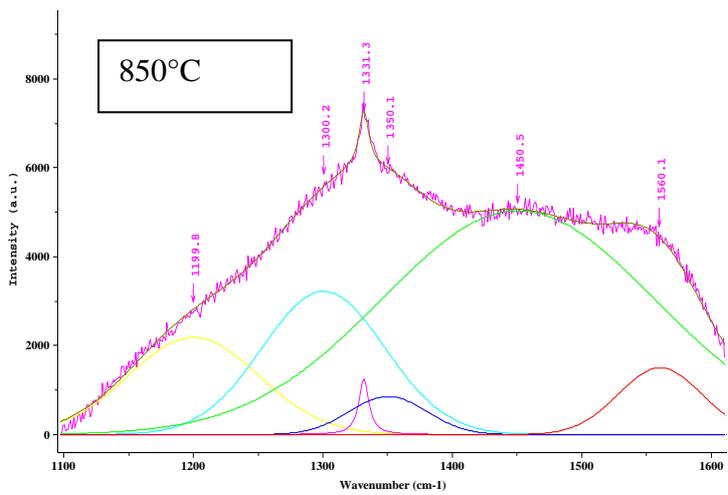
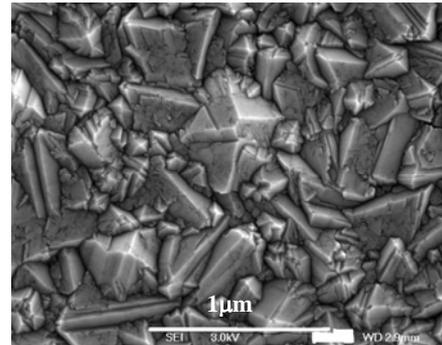
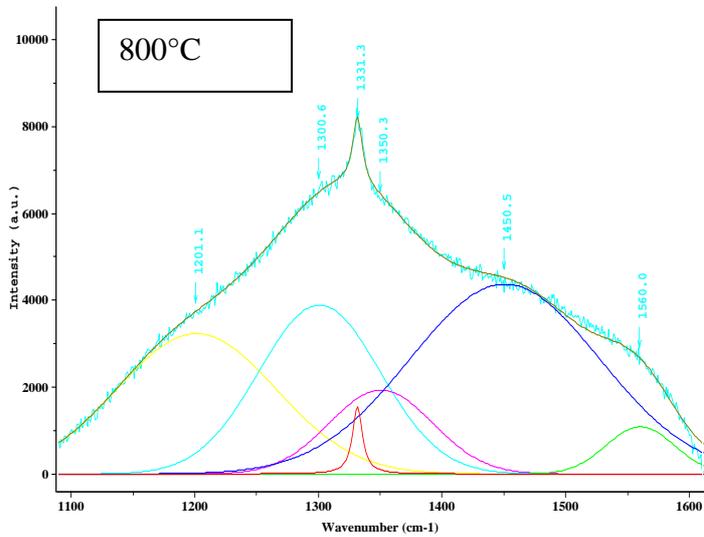
FluxCH <sub>4</sub> (sccm)	FluxH <sub>2</sub> (sccm)	Conc.CH <sub>4</sub> (%)	Conc.H <sub>2</sub> (%)	V <sub>e</sub> (V)	I <sub>e</sub> (mA)	d <sub>n</sub> (mm)
40	60	4	96	15	0,8	4

température serait le seul paramètre variable présent. Dans notre cas, en plus de la variation de la température, nous devons tenir compte de la polarisation et de la présence des ions. Les résultats MEB sont une excellente preuve pour dire que dans un système tel que le nôtre, l'effet des ions est prédominant par rapport à l'effet thermique durant la nucléation. Il faut se rappeler qu'au chapitre II, dans la relation (II-2), on avait également négligé l'effet de la température sur la variation de la densité des cations en présence d'un champ électrique pour pouvoir expliquer le comportement linéaire de la tension d'extraction avec le courant d'extraction. Bien que les densités restent assez proches, il y a des différences au niveau de la qualité des films de diamant. Pour cela nous avons plus particulièrement analysé les spectres Raman. La déconvolution des spectres fins de Raman entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour différentes températures est obtenue en utilisant le spectre étendu de  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Nous avons déterminé la ligne de base de chaque spectre étendu et ensuite elle a été appliquée et soustraite après normalisation aux spectres fins correspondants. Les spectres fins observés en figures IV-1 sont le résultat de la soustraction entre le spectre fin et leur ligne de base due à la photoluminescence de l'échantillon. Les détails de l'analyse sont présentés en annexe C. Pour toutes les températures ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ), les spectres Raman présentent des bandes larges graphitiques et amorphes centrées à  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1560\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ . L'épaulement à  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$  qui peut correspondre à des nanodiamants, est aussi présent à côté du pic de diamant à  $1331,2\text{ cm}^{-1}$  dans tous les spectres. L'origine de la bande large centrée à  $1450\text{ cm}^{-1}$ , n'est pas tout à fait claire, cependant dans certains dépôts sphérulitiques de diamant il a été attribué à des chaînes polyènes polymères [8]. Sachant que la liaison  $\text{sp}^2$  a une intensité de diffusion Raman 100 fois plus forte que la liaison  $\text{sp}^3$  du diamant, nous en déduisons que les films déposés sont assez purs et de bonne qualité. La contribution des phases non diamant est légèrement moins importante à  $650$  et  $700^\circ\text{C}$ . La contribution de la bande G est plus faible à haute température ( $T = 800^\circ\text{C}$ ), ce qui peut être du à la plus grande taille des grains de diamant, les dépôts graphitiques se trouvant essentiellement aux joints de grains. Malgré cela, on n'observe pas une grande différence dans les spectres Raman entre les différentes températures.

Figure IV-1. Spectres déconvolués de Raman pour différentes températures du substrat variant entre 600°C à 850°C. L'image MEB de chaque échantillon à la température indiquée est présentée en face.







En conclusion la température dans la gamme choisie (600-850 °C) a peu d'influence sur la densité, la qualité et la pureté du film diamant. Cependant pour minimiser l'influence des phases non diamant nous avons choisi de travailler par la suite à 700°C.

° *Effet de la concentration*

La concentration du méthane est un paramètre important lorsque l'hydrogène et le méthane sont utilisés pour la croissance de diamant. Une forte concentration favorise la croissance suivant l'orientation <110> ou <100> mais produit aussi des phases graphitiques. La composition de gaz introduit change non seulement la densité de la nucléation, mais aussi la morphologie du film résultant. A des concentrations faibles de méthane pendant la croissance (<0,5%), si on n'introduit pas une étape préalable de nucléation, la nucléation de diamant est très faible, et une grande partie de la surface reste dépourvue de nucléi. Pour les concentrations importantes de CH<sub>4</sub> pendant la croissance (1-2%), les agrégats isolés peuvent s'élargir et ensuite coalescer avant la fin de la nucléation [9,10]. Nous avons donc fait varier indépendamment la concentration de méthane pendant l'étape de nucléation et pendant l'étape de croissance. Le tableau IV-3 présente les paramètres de la nucléation lorsqu'on a fait varier la concentration du méthane.

*Tableau IV-3. Conditions de nucléation pour différente concentration du méthane.*

Température du substrat(K)	V <sub>e</sub> (V)	I <sub>e</sub> (mA)	d <sub>n</sub> (mm)	CH <sub>4</sub> (%) (débit sccm)	H <sub>2</sub> (%) (débit sccm)
973	10	0,8	4	2-3 (20-30)	98-97(80-70)

La figure IV-2 représente les photos MEB correspondant à ces échantillons après une heure de croissance pendant laquelle la concentration de méthane a été fixée à 1% (Tableau II-3). On remarque qu'on n'a pas de dépôt détectable à 2% CH<sub>4</sub>, mais en passant à 3% CH<sub>4</sub>, la densité et la vitesse de croissance élevées causent une coalescence des particules. Le spectre Raman (figure IV-3) ne montre pas le pic de diamant à 1332 cm<sup>-1</sup> pour 2% CH<sub>4</sub>. Cependant, on met en évidence les bandes centrées à ~1140cm<sup>-1</sup> et à 1320 cm<sup>-1</sup> qui correspondent à la présence de nanodiamants sur la surface difficilement détectables par MEB si leur taille est inférieure à ~ 10 nm. Les bandes larges centrées à 1400 cm<sup>-1</sup> et 1550 cm<sup>-1</sup> signifient que des phases DLC et graphitiques sont également présentes sur la surface. Lorsqu'on augmente la concentration du méthane (3% CH<sub>4</sub>), un pic faible et large de diamant est observable à 1332 cm<sup>-1</sup> et la contribution de la phase non-diamant et du nanodiamant deviennent plus faibles. La bande large centrée à ~1470 cm<sup>-1</sup> correspond au nanodiamant.

Figure IV-2. Images MEB des échantillons après 1 heure de croissance pendant laquelle la concentration du méthane a été fixée à 1%. Les images a et b correspondent respectivement à 2% et 3% CH<sub>4</sub> pendant la nucléation.

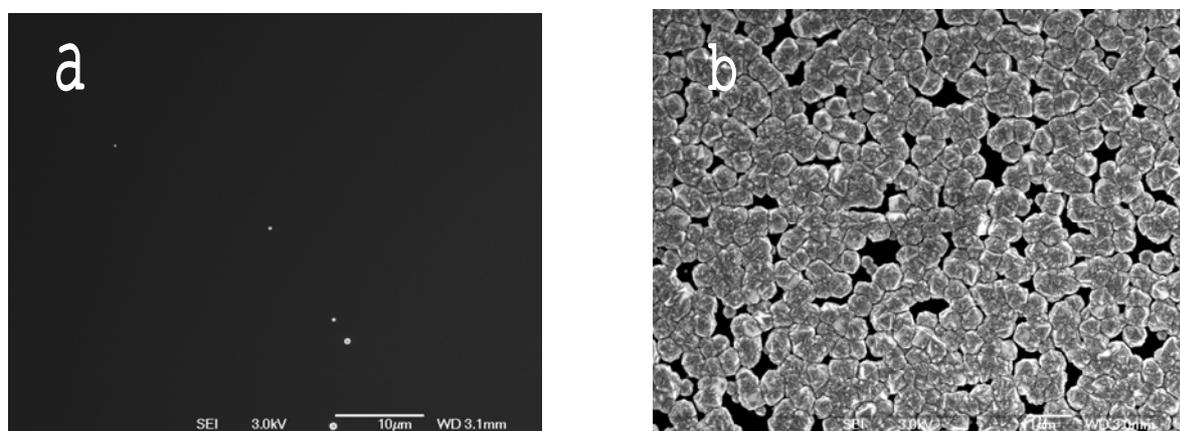
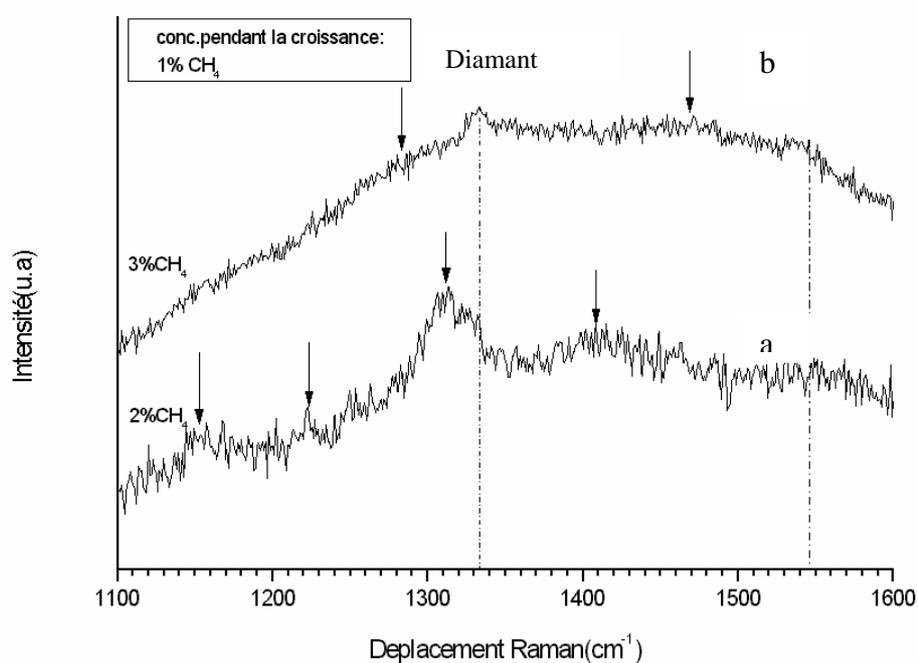


Figure IV-3. Spectres Raman des échantillons après une heure de croissance pendant laquelle la concentration de méthane a été fixée à 1%.

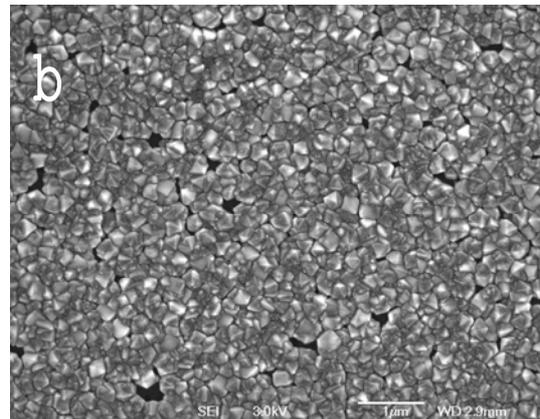
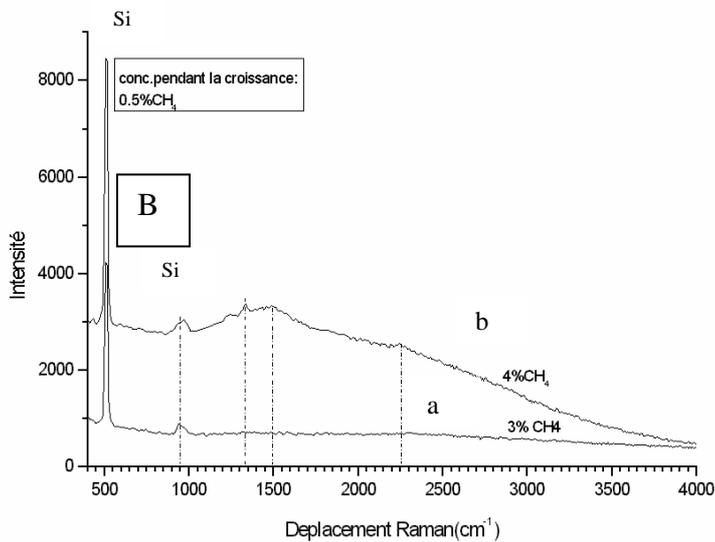
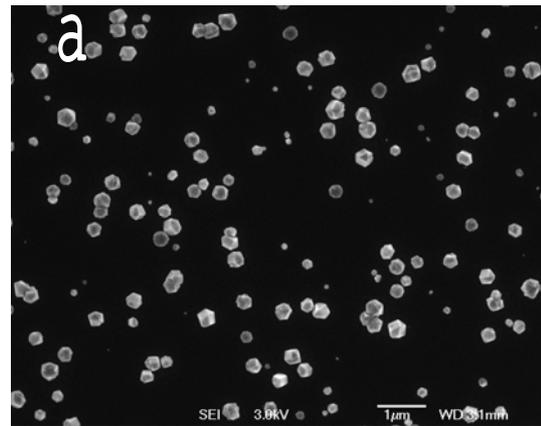
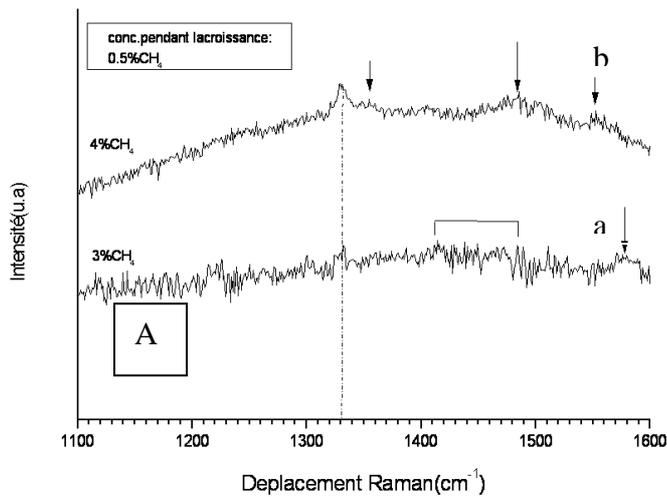


La figure IV-4 montre bien l'effet de la concentration de méthane sur la densité de la nucléation alors que la figure IV-5 présente les spectres fins (1100-1600 cm<sup>-1</sup>) et les spectres étendus (400 - 4000 cm<sup>-1</sup>) pour 3% et 4% CH<sub>4</sub> pendant la nucléation suivie par une heure de

croissance avec une concentration de méthane fixée à 0,5 %. Nous passons d'une densité de  $\sim 1,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$  pour 3%  $\text{CH}_4$  à la formation du film continu de diamant pour 4%  $\text{CH}_4$ . Si l'on

*Fig.IV-5. Le spectre Raman fin (A) et étendu (B) pour 3% et 4% de  $\text{CH}_4$  pendant la nucléation suivant une heure de croissance à 0,5%  $\text{CH}_4$ . Les pics figure (b), correspondent aux : diamant ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ), nanodiamant ( $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$ ) et carbone DLC ( $1560 \text{ cm}^{-1}$ ).*

*Figure IV-4. Images MEB pour 3% (a) et 4%  $\text{CH}_4$  (b) après une heure de croissance à 0,5%  $\text{CH}_4$ .*



considère que les conditions de la nucléation des figures IV-4a et IV-2b sont identiques, alors on s'aperçoit que le fait de diminuer la concentration de méthane pendant la croissance de 1% à 0.5% conduit à une décroissance très importante de la nucléation finale observée puisque

dans un cas on obtient un film continu alors que dans le dernier cas la coalescence n'est pas obtenue. De plus la distribution obtenue des particules n'est pas homogène. Enfin aucune bande Raman, diamant ou non diamant ne peut être observée (Figure IV-5Aa). Deux interprétations peuvent être faites de cet effet important. 1) Il est évident que la vitesse de croissance avec 1% CH<sub>4</sub> est bien plus grande qu'avec 0,5% CH<sub>4</sub>. Pour 1% CH<sub>4</sub> la vitesse de croissance est estimée à ~0,6 µm/h, tandis qu'elle est de 0,3 µm/h pour 0,5% CH<sub>4</sub>. Cela est en accord avec le mécanisme de Harris et col. [12] qui ont proposé pour le taux de croissance G en mm/hr la formule :

$$G = 1,8 \times 10^{11} * ([CH_3] [H]) / ( 5 \times 10^{-9} + [H] ) \quad (IV-1)$$

où les concentrations en méthyle [CH<sub>3</sub>] et hydrogène [H] radicalaires sont exprimées en moles/cm<sup>3</sup>. Il est évident que pour des concentrations élevées en hydrogène radicalaire, la vitesse de croissance est indépendante de [H] mais dépend linéairement de [CH<sub>3</sub>]. La concentration de CH<sub>3</sub> radicalaire est liée directement à la concentration du méthane par la relation de pseudo-équilibre [CH<sub>3</sub>] = [H] . [CH<sub>4</sub>] / [H<sub>2</sub>]. La deuxième explication est liée à la stabilité des nuclei obtenus lors de l'étape de nucléation dans les conditions nouvelles établies lors de l'étape de croissance. Comme on vient de le voir, abaisser la concentration revient à augmenter la concentration en hydrogène radicalaire. Il est alors fort probable qu'une partie non négligeable des nucléi est détruite par gravure par l'hydrogène radicalaire lors du passage à l'étape de croissance. Aussi doit on rester prudent et ne parler après l'étape de nucléation que de nuclei potentiels ou de précurseurs de nucléation et non de nucléi stricto sensu. Ces précurseurs de nucléation contiennent en effet de nombreux défauts qui les rendent aptes à être aisément gravés si la concentration d'hydrogène radicalaire vient à augmenter. Enfin la distribution inhomogène obtenue à une concentration de 0,5% de méthane pendant la croissance peut être reliée à la création de nuclei supplémentaires lors de cette étape. Une autre constatation intéressante concerne l'absence de pic de photoluminescence entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> (Figure IV-5Aa et Ba) clairement observée lorsque la concentration de méthane est à 1% (Figure IV-3b). L'apparition de la photoluminescence est donc clairement reliée à la coalescence du film. Lorsqu'on augmente la concentration du méthane, non seulement l'intensité du pic de diamant augmente, mais également la contribution de carbone DLC et de nanodiamant, centrées respectivement à 1560 cm<sup>-1</sup> et 1470 cm<sup>-1</sup> (Figure IV-5Ab). L'inconvénient d'une concentration élevée du méthane est donc aussi la formation appréciable de ces phases non-diamant. Dans le chapitre III, à l'aide de la spectrométrie

d'émission optique, nous avons étudié l'effet de la concentration sur la chimie des espèces présentes à la surface du substrat. L'augmentation du méthane, bien qu'elle aboutisse à l'augmentation de la concentration absolue des espèces présentes supposées favoriser la nucléation du diamant, notamment  $H\beta$ , CH, conduit aussi à une augmentation de  $C_2$  qui est supposée favoriser la formation des phases graphitiques et amorphes. Le spectre étendu du substrat pour 4%  $CH_4$  présente un pic de luminescence à  $\sim 2260\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à un défaut de Si dans le réseau du diamant (voir annexe B). Ce pic est absent dans le cas de 3%  $CH_4$ . La polarisation du substrat pendant la nucléation implique un bombardement de la surface du substrat Si par des ions comme  $H^+$ ,  $CH^+$ ,  $C_2^+$ . L'interaction entre les ions et la surface donne lieu à la pulvérisation de la surface. On peut calculer le rendement de pulvérisation Y en utilisant la relation [9] :

$$Y(E) = 0,042 * \alpha * Sn(E) / U \quad (IV-2)$$

Où E est l'énergie incidente,  $\alpha$  est une fonction sans dimensions dépendant de  $M_2/M_1$  ( $M_2$  et  $M_1$  représentent les masses des ions incidents et des atomes de la cible, respectivement),  $Sn(E)$  est la section efficace (pouvoir d'arrêt) et U est l'énergie de liaison de surface. Nous pouvons dire que les atomes pulvérisés de Si sont d'autant plus présents sur la surface lorsque davantage d'ions lourds (ici  $C_2H_x^+$  par rapport  $H^+$  et  $H_2^+$ ) bombardent la surface. Donc le nombre d'atomes de Si près de la surface pour 4%  $CH_4$  est plus élevé que pour 3%  $CH_4$ . L'augmentation de la concentration de méthane implique une croissance de la concentration de  $C_2$ , comme nous l'avons vu au Chapitre III, qui augmente le rendement de pulvérisation du silicium. Les atomes de Si présents dans la phase gazeuse près de la surface peuvent ensuite s'insérer dans le réseau cristallin. Le pic à  $950\text{ cm}^{-1}$  correspond au pic Raman du Si de deuxième ordre.

#### *°Effet de la distance entre les filaments et le substrat*

Les diagnostics dans un système HFCVD permettent d'identifier les précurseurs de la croissance de diamant et de quantifier l'effet des conditions d'opération sur la composition de la phase gazeuse et sur la distribution spatiale. Dans une HFCVD classique, la variation spatiale de la concentration des espèces présentes est essentiellement due à la variation spatiale de la température des filaments [13]. Par exemple, dans un réacteur à 30 torr, la température chute de 2600K sur les filaments à 1400K pour une distance de 1 mm [14]. A 20

torr, la température descend de 2870K sur les filaments à 2600K à une distance de 0,1 mm [15]. Mais dans un réacteur DCHFCVD, il faut aussi tenir compte de la polarisation et de son impact sur la distribution spatiale des espèces présentes. Liao et col. [16], ont trouvé que l'intensité des pics d'excitation de CH, CH<sup>+</sup> et H<sub>β</sub> diminue lorsque la position de détection est proche de la surface du substrat. L'existence d'une décharge secondaire dans notre système change la composition chimique du gaz près de la surface par collision avec la surface et émission des électrons secondaires. En conclusion la position spatiale et la température des filaments par rapport aux électrodes et par rapport au substrat sont supposées être des paramètres importants pour la concentration des espèces actives, aussi bien que les paramètres électriques des décharges plasma et secondaire.

Pour étudier l'effet de la distance entre le filament et le substrat ( $d_n$ ) pendant l'étape de la nucléation nous avons effectué des dépôts de diamant à différents  $d_n$ , toutes choses égales par ailleurs. Les conditions de l'expérience sont données dans le tableau IV-4. Les conditions de gravure et de croissance sont données dans le tableau IV-1.

*Tableau IV-4. Paramètres de nucléation pour  $d_n=2-4$  mm*

Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Conc. CH <sub>4</sub> (%)	Conc. H <sub>2</sub> (%)	V <sub>e</sub> (V)	I <sub>e</sub> (mA)	Température du substrat(K)
40	60	4	96	10	0,8	970

En comparant les images MEB (figure IV-6) pour les différentes distances, il est clair que le film de diamant à  $d_n = 3$ mm (Figure IV-6b) est facetté et présente une plus grande taille moyenne et moins de défauts (orienté suivant <110>). A  $d_n = 2$ mm, les cristaux sont moins facettés et couverts par des petits agrégats dus à une intense nucléation secondaire. Dans le cas de  $d_n = 4$  mm, la nucléation secondaire existe mais elle est moins intense. Ainsi on voit qu'il existe une distance optimale en-dessous de laquelle le dépôt présente des défauts dus à l'existence des nucléations secondaires et donc à la formation de davantage de phases non-diamant . Les spectres fins et étendus Raman sont présentés dans les figures IV-7. Dans la gamme des distances choisies (2-4 mm), on ne trouve pas de grands changements dans les spectres Raman. Nous observons sur les figures IV-7A l'apparition d'une bande large centrée à  $\sim 1500$  cm<sup>-1</sup> à 4 mm, qui correspond à la formation du carbone amorphe. Le même effet est observable à  $\sim 1200$  cm<sup>-1</sup> signifiant la présence de nanodiamant. Le pic à 1332 cm<sup>-1</sup> est dû au diamant. Tous les spectres étendus (figures IV-7B) présentent un pic de luminescence à 2260 cm<sup>-1</sup> qui correspond aux atomes de Si présents dans le réseau cristallin. Les pics à 520 cm<sup>-1</sup> et

950  $\text{cm}^{-1}$  sont les spectres Raman de premier et de deuxième ordres de Si. On remarque également que le fond de luminescence est plus prononcé dans le cas de 4mm, ce qui veut dire une augmentation du nombre de liaisons de type  $\text{sp}^2$  [17].

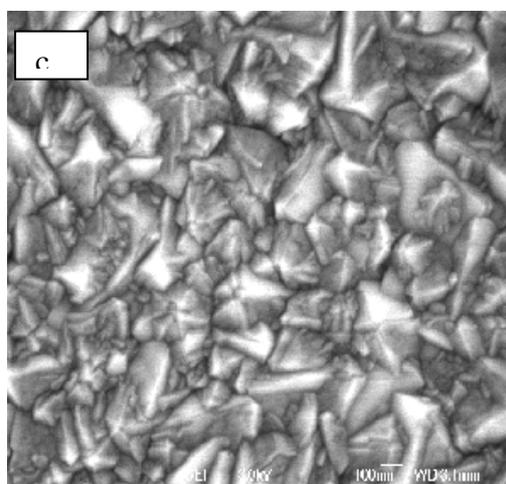
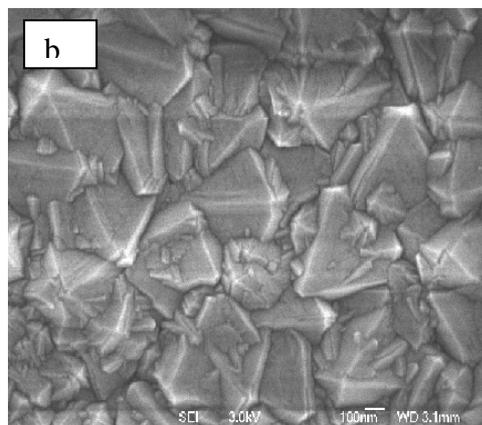
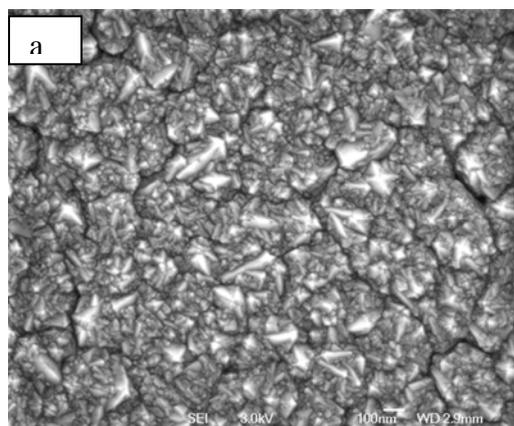
Nous avons repris ces études pour  $d_c = 4\text{mm}$  (distance entre le substrat et les filaments pendant la croissance), au lieu de 6 mm dans l'expérience précédente, pour  $d_n$  allant de 4 à 8mm et d'autres paramètres électriques de la décharge secondaire (Tableau IV-6 pour des conditions de nucléation et Tableau IV-2 pour des conditions de gravure et de croissance). Les images MEB et les spectres Raman sont présentées en figure IV-8 respectivement. Les spectres Raman, montrent le même comportement que l'expérience précédente. A  $d_n = 4$  mm le pic de diamant ( $1332 \text{ cm}^{-1}$ ) est moins intense, plus asymétrique et plus large (FWHM =  $15 \text{ cm}^{-1}$ ) que les pics à  $d_n = 6$  et 7mm (FWHM =  $10 \text{ cm}^{-1}$ ). Selon la littérature la taille des cristaux de diamant peut influencer la largeur à mi-hauteur et élargir le pic de diamant [18,17]. Plus les particules sont petites, plus l'asymétrie et la largeur à mi-hauteur sont importantes.

Tableau (IV-6). Paramètres de nucléation pour  $d_n=2-4$  mm

Flux $\text{CH}_4(\text{sccm})$	Flux $\text{H}_2(\text{sccm})$	Conc. $\text{CH}_4(\%)$	Conc. $\text{H}_2(\%)$	$V_c(\text{V})$	$I_c(\text{mA})$	Température du substrat(K)
40	60	4	96	15	1	970

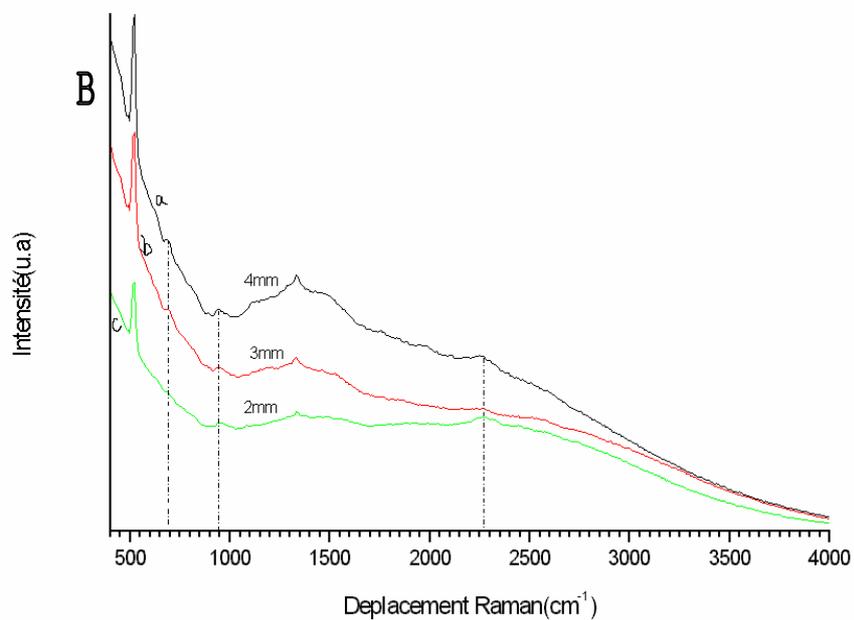
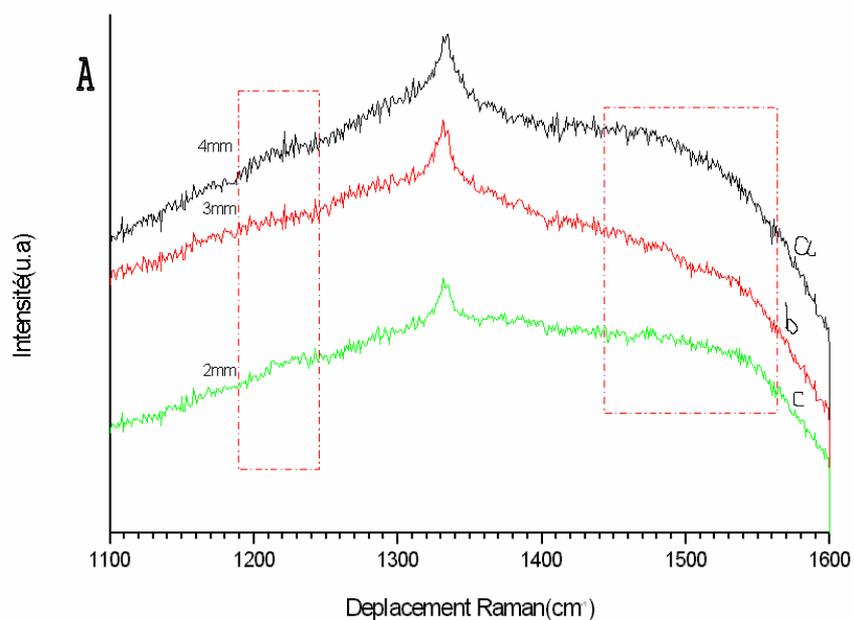
Vue l'image MEB correspondant à  $d_n = 4\text{mm}$ , on constate que la taille des particules est bien plus petite que dans les cas  $d_n = 6$  et 7 mm. Entre 6 et 7 mm, bien qu'au niveau de la taille et de l'orientation on n'observe pas de différence significative par MEB, les spectres Raman présentent respectivement la formation du nanodiamant et la phase DLC centrées à 1450 et 1550  $\text{cm}^{-1}$  pour  $d_n = 7$  mm. A  $d_n = 8$  mm, l'intensité du pic diamant baisse considérablement. En plus de la bande centrée en 1550  $\text{cm}^{-1}$ , les deux autres bandes centrées à  $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  qui sont respectivement représentatives de la phase amorphe et de nanodiamant, sont également présentes. L'image de la figure MEB IV-8d montre une très nette diminution de la densité de nucléation, lorsqu'on augmente trop la distance entre le substrat et les filaments pendant la nucléation. L'augmentation de la distance entre le filament et le substrat diminue la température du gaz au voisinage de la surface [15], ce qui peut entraîner un changement de la composition chimique du gaz défavorable à la croissance du diamant.

*Figure IV-6. Les images MEB pour différentes distances entre les filaments et le substrat pendant la nucléation : a) 2, b) 3 et c) 4 mm.*



Ces résultats montrent une fois de plus l'importance des paramètres et des conditions dans lesquelles on travaille. Il faut connaître les conditions optimales de dépôt afin de pouvoir déposer un film de bonne qualité structurale et chimique. A cause de la variation spatiale de la concentration des espèces présentes dans un plasma méthane - hydrogène, le dépôt est fortement influencé par la distance. Liao et col. [16], ont montré que la concentration d'hydrogène atomique est plus élevée près de la surface, ce qui est favorable à la croissance

Fig.IV-7. Spectres fins(A) et étendus(B) de Raman pour  $d_n$  ( la distance entre les filaments et le substrat compris entre 2-4 mm. Les pics à  $\sim 1200, 1332, 1500 \text{ cm}^{-1}$  (A), et à  $2260 \text{ cm}^{-1}$  (B) correspondent au nanodiamant, diamant, carbone amorphe et le défauts de Si dans la réseau du diamant respectivement.



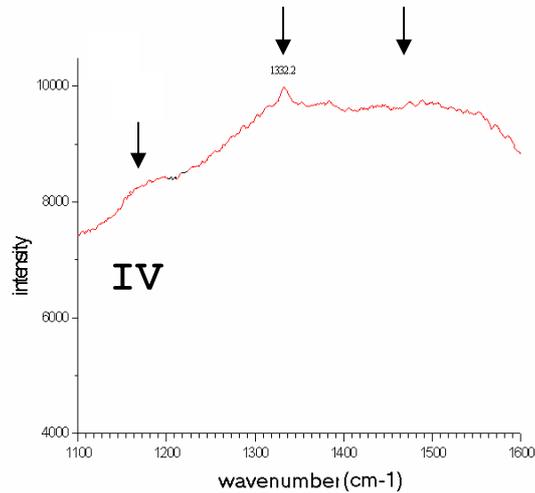
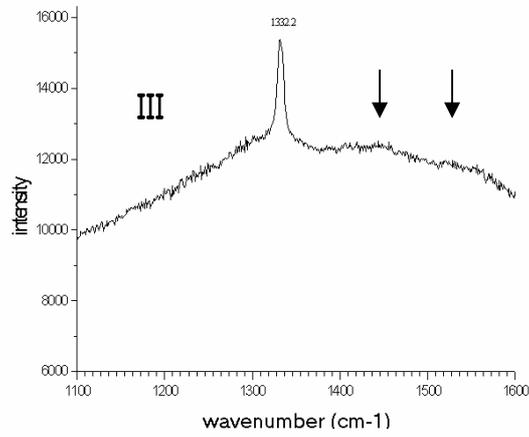
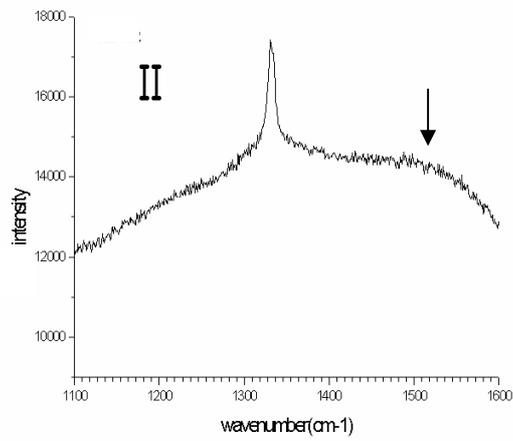
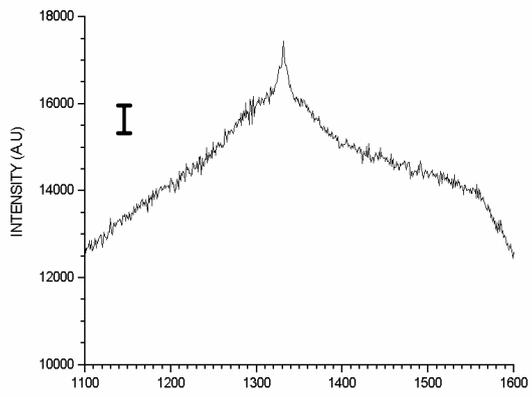
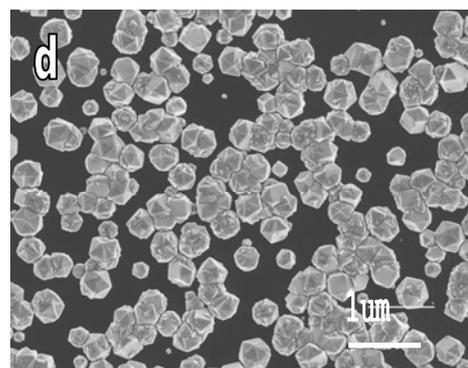
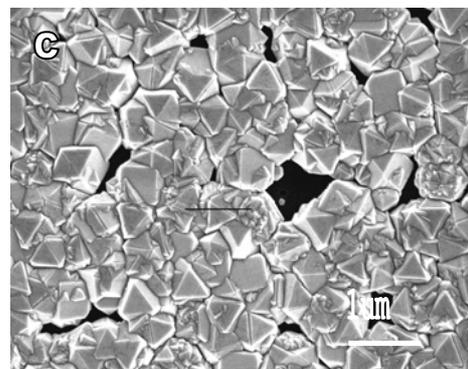
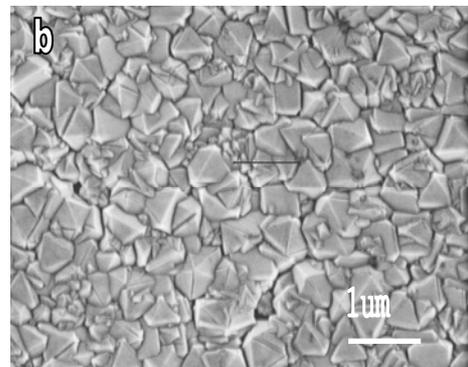
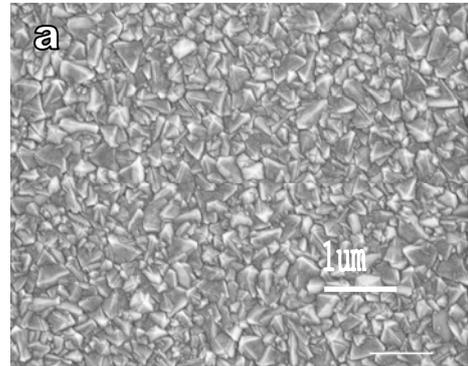


Figure IV-8. Raman et les images MEB correspondantes pour  $d_c = 4$  mm (distance entre les filaments et le substrat pendant la croissance) et  $d_n = 4$  (I,a), 6 (II,b), 7 (III,c), et 8 (IV,d) mm.



sélective du diamant. Une baisse de la concentration des atomes d'hydrogène et une augmentation de la concentration de C<sub>2</sub> en fonction de la distance, suffisent pour détériorer la densité de la nucléation et la qualité du film (voir Chap.III).

° *Effet du courant d'extraction (courant de décharge)*

Au chapitre III, nous avons étudié l'influence du courant de décharge secondaire (I<sub>e</sub>) sur la composition gazeuse au voisinage de la surface. En augmentant le courant, l'intensité relative des espèces comme H<sub>β</sub>, CH et C<sub>2</sub> augmente. Elle atteint une limite pour des courants supérieurs à 4 mA. Pour les courants faibles la composition gazeuse change fortement avec le courant mais elle devient indépendante du courant pour des courants de décharge élevés. Nous avons étudié l'effet du courant d'extraction (ou du courant de décharge secondaire) sur la nucléation. Le tableau IV-6 présente les conditions expérimentales utilisées pour étudier l'effet du courant de décharge secondaire (I<sub>e</sub> = 0,5-1,2 mA) pendant la nucléation

*Tableau IV-6. Paramètres fixes pendant l'étape de nucléation.*

Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Conc. CH <sub>4</sub> (%)	Conc. H <sub>2</sub> (%)	V <sub>e</sub> (V)	d <sub>n</sub> (mm)	Température du substrat(K)
40	60	4	96	10	4	970

Les photos MEB (figure IV-9) montrent l'influence du courant sur la densité de nucléation et la taille des particules.

Les densités de nucléation pour différentes valeurs de I<sub>e</sub> sont présentées au tableau (IV-7).

Pour I<sub>e</sub> = 1 et 1,2 mA, l'attribution des particules claires observables au diamant était incertaine sur la figure (IV-9d), à cause de la taille très petite et du manque de facettage net. C'est pourquoi, nous n'avons pas pu calculer la densité de nucléation pour ces deux courants. La densité est optimale, sans toutefois obtenir une coalescence en film, pour I<sub>e</sub> = 0,65 mA. La figure IV-10 représente le spectre fin et étendu de Raman pour différents courants d'extraction allant de 0.5mA à 1.2 mA.

La figure (IV-10a) montre que le pic de diamant à 1332 cm<sup>-1</sup> est présent seulement Pour I<sub>e</sub> = 0,65 – 0,8 mA. Pour des courants supérieurs I<sub>e</sub> = (1,0 – 1,2 mA) ou inférieurs (I<sub>e</sub> = 0,5 mA) à

ces valeurs, la densité de nucléation est tellement faible qu'elle n'est pas détectable par Raman (figures (IV-10a,d)).

Figure IV-9. Images de MEB pour différents courant d'extraction ( $I_e$ ) :  
a) 0,5, b) 0,65, c) 0,8, d) 1 mA pendant la nucléation.

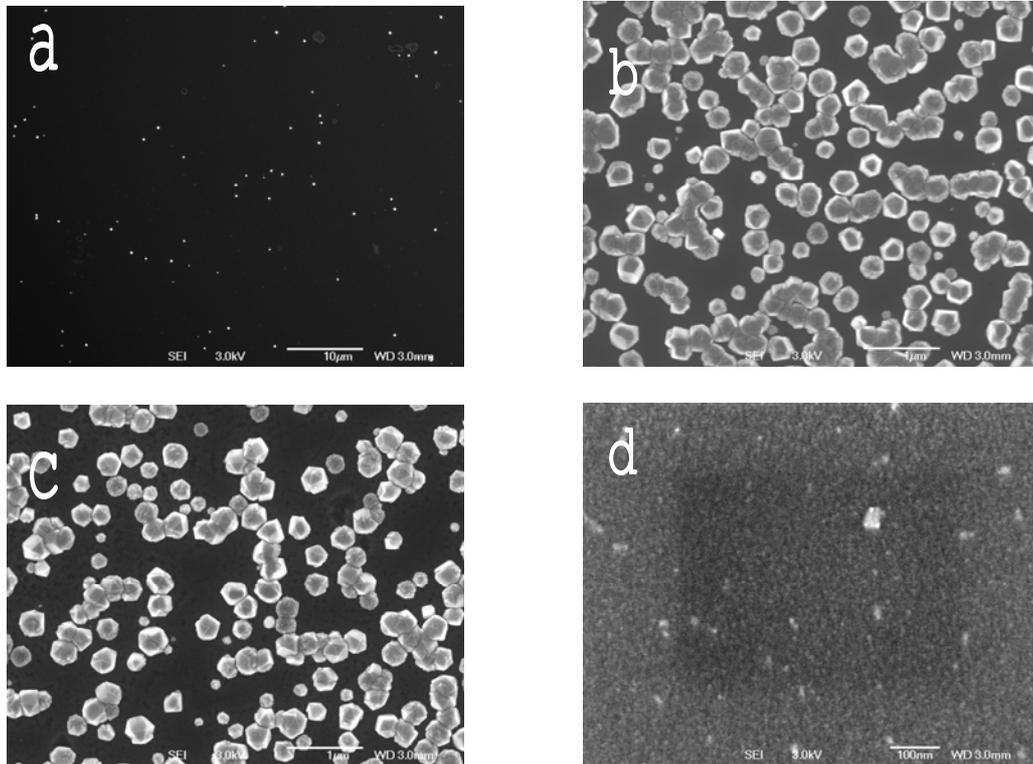
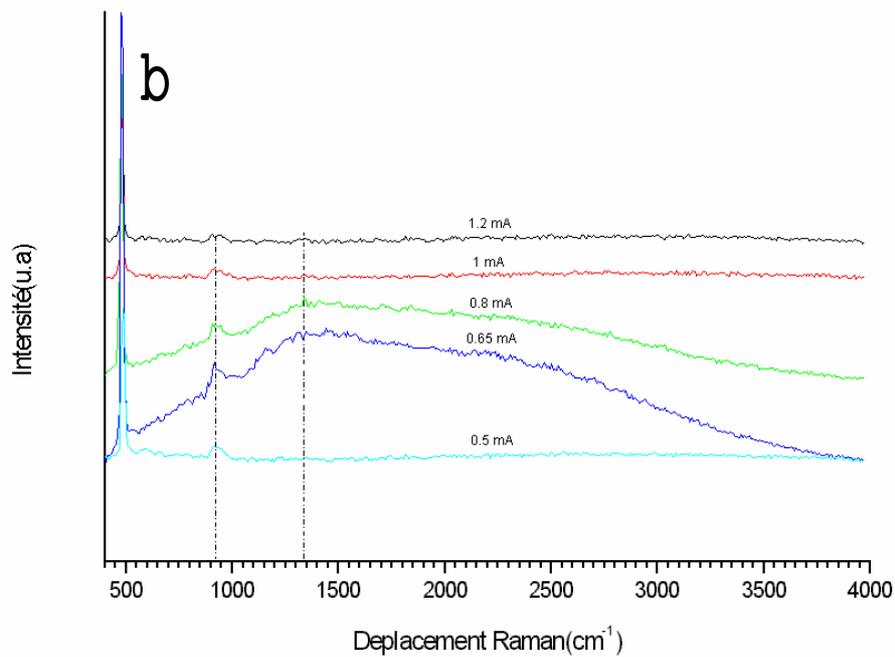
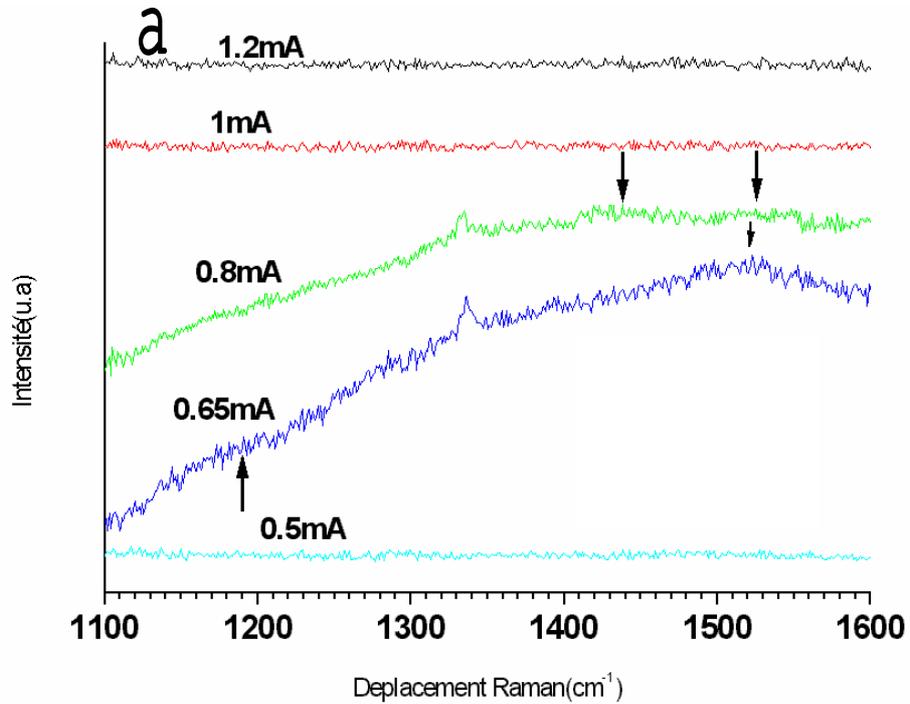


Tableau IV-7. Densités de nucléation pour différents courants d'extraction.

$I_e$ (mA)	0,5	0,65	0,8	1	1,2
densité de nucléation ( $10^8 \text{ cm}^{-2}$ )	0,02	6,4	5,3	-	-

De plus on ne détecte aucun fond de fluorescence pour  $I_e$  grands, ce qui signifie que les particules détectées par MEB ne sont probablement pas du diamant. Pour  $I_e = 0,65 \text{ mA}$ , en plus du pic de diamant, il y a deux autres contributions dues au nanodiamant centrées à  $1175 \text{ cm}^{-1}$  et au carbone DLC à  $1520 \text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas de  $I_e = 0,8 \text{ mA}$ , une autre bande centrée à  $\sim 1440 \text{ cm}^{-1}$  est observable. L'origine de cette bande n'est pas tout à fait claire.

Figure IV-10. Spectre Raman pour  $I_e = 0,5-1,2$  mA pendant la nucléation. Les bandes centrées à :  $1175$ , et  $1520$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondent respectivement au nanodiamant et au carbone DLC. L'origine de la bande à  $1440\text{cm}^{-1}$  ( $I_e = 0,8$  mA) n'est pas claire.



En conclusion, les résultats obtenus par le Raman et le MEB montrent l'existence d'un courant optimal (dans notre cas  $I_e = 0,65\text{mA}$ ) pour la densité de nucléation.

### *°Effet du temps de nucléation*

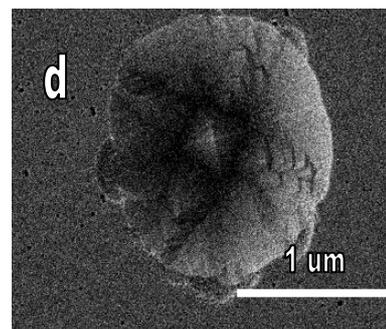
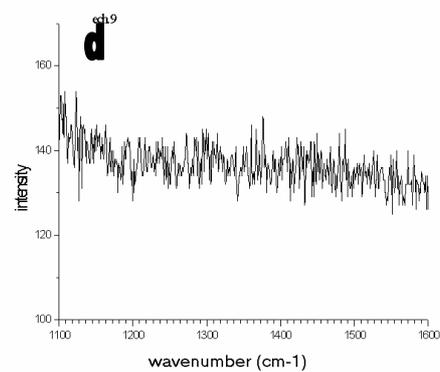
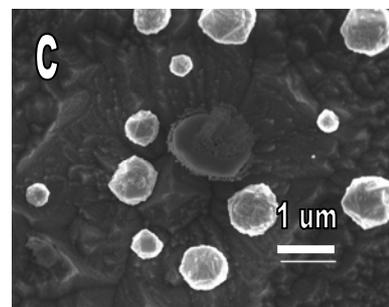
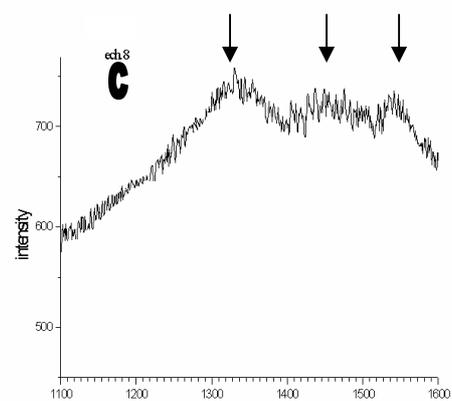
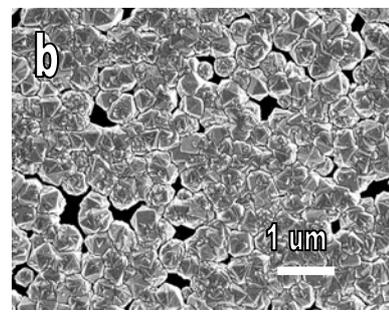
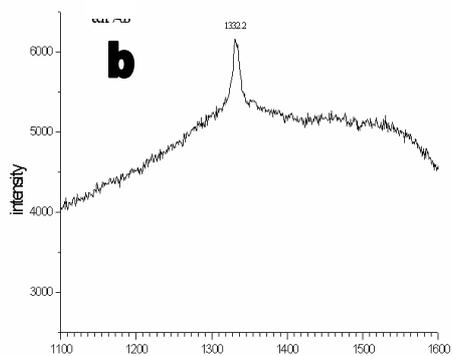
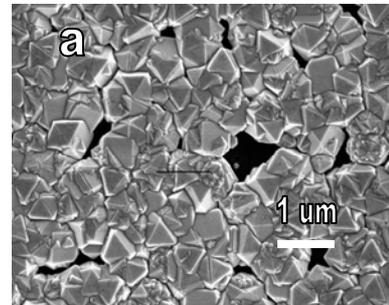
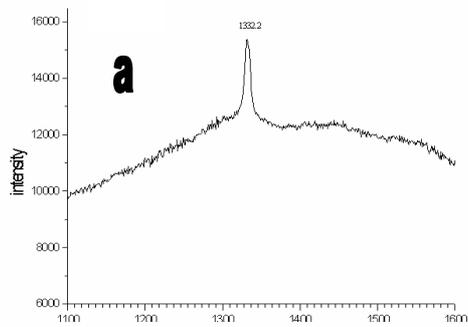
Dans un réacteur classique de HFCVD où le processus de croissance de diamant est en partie accéléré par un processus de surface, la densité du diamant déposé est liée directement au temps de dépôt [20]. Dans notre cas il faut donc tenir compte du processus plasma qui joue un rôle important dans la cinétique de nucléation. La création d'une couche intermédiaire, le bombardement de la surface par des particules chargées, l'implantation superficielle de carbone, la diffusion de surface, la gravure sélective du substrat sont quelques processus marquants qui peuvent influencer la cinétique de nucléation [21,22]. Les conditions de travail pendant la nucléation sont résumées dans le tableau IV-8. Après la nucléation tous les échantillons sont soumis à une croissance d'une heure (voir tableau IV-1). Les durées de nucléation ont varié de 0 à 40 minutes.

*Tableau (IV-8). Paramètres fixes de nucléation lorsqu'on varie le temps de nucléation.*

Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Conc. CH <sub>4</sub> (%)	Conc. H <sub>2</sub> (%)	I <sub>e</sub> (mA)	V <sub>e</sub> (V)	d <sub>n</sub> (mm)	Température du substrat (K)
40	60	4	96	0,8	15	4	970

Les échantillons de diamant sont analysés par MEB et Raman (Figure IV-11a-d) pour des temps de nucléation  $t_n$  de 2, 5, 10 et 15 minutes, respectivement. Nous pouvons constater que la densité de nucléation et le recouvrement de la surface augmentent avec le temps de nucléation. On passe d'une façon abrupte d'une structure d'îlots, de densité  $3.10^7 \text{ cm}^{-2}$  à  $t_n = 5$  mn à la formation d'une couche continue du diamant à 10 minutes de nucléation. Le recouvrement de la surface  $S$  pour différents temps de nucléation est présenté dans le tableau IV-9. On confirme cette augmentation abrupte entre 5 et 10 minutes de nucléation. Les spectres de Raman (Figures IV-11a-d), non seulement confirment les résultats d'imagerie, mais aussi nous informent sur la qualité des dépôts. Après 10 minutes de nucléation, un pic Raman du diamant à  $1332.2 \text{ cm}^{-1}$  est clairement observé. De 10 à 15 minutes, l'intensité du pic du diamant augmente considérablement et son asymétrie diminue, ce qui signifie une amélioration de la qualité des cristaux [19,23].

Figure IV-11. Spectre Raman et images MEB correspondant aux différents temps de nucléation suivis par 1 heure de croissance : a) 15, b) 10, c) 5, et d) 2 minutes de nucléation. Les centres à  $1340$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$ , correspondent au nanodiamant et à  $1550\text{ cm}^{-1}$  au carbone DLC.



Pour 2 minutes de nucléation, on ne remarque aucun signal Raman détectable concernant le carbone. Ce temps est tellement court que l'effet de décharge dans la formation des agrégats de diamant est négligeable. La croissance est celle d'un réacteur conventionnel HFCVD sur un substrat Si poli. En augmentant le temps de nucléation à 5 minutes, nous observons 3 bandes larges centrées à  $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$  et  $1550 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Ces bandes ne sont pas caractéristiques du graphite cristallin (pic étroit à  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ), ou de graphite polycristallin (bandes larges D et G à  $1355 \text{ cm}^{-1}$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement) ni du carbone amorphe (bande large à  $1500 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous pensons que les bandes centrées à  $\sim 1340$  et à  $\sim 1470 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à un ensemble de nanodiamants et de microdiamants avec beaucoup de défauts comme le montre la figure IV-11c. On ne peut pas exclure cependant la formation des structures  $\text{sp}^2$  de carbone DLC ( $1550 \text{ cm}^{-1}$ ).

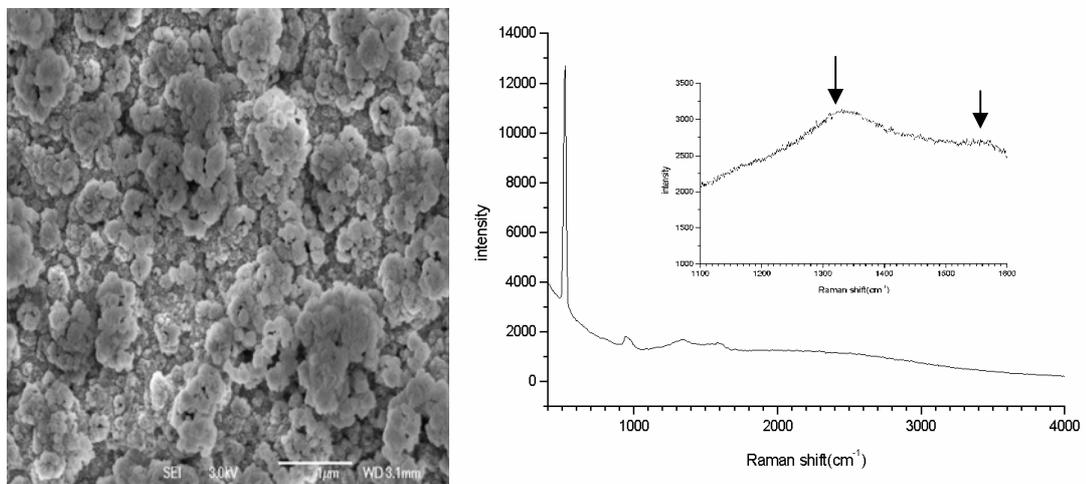
*Tableau IV-9. Calcul de recouvrement pour différents temps à l'aide des images MEB de la figure IV-11.*

temps de nucléation $t_n$ (min)	2	5	10	15
S (recouvrement %)	$\sim 0$	0,2	0,92	0,96

Lorsqu'on augmente le temps de polarisation la densité de nucléation augmente et un film continu est formé après 10 minutes de polarisation et 1 heure de croissance. La figure IV-12 représente les spectres Raman large et limité au carbone et la photo MEB d'un échantillon après  $t_n = 40$  minutes de polarisation dans les conditions précédentes. L'image MEB représente des particules de type chou-fleur qui n'ont ni une forme précise ni de facettes nettes comparées aux dépôts après 10 et 15 minutes de nucléation (Figures IV-11a et b). Cette dégradation nette des particules due aux effets du bombardement continu est confirmée par la présence dans le spectre Raman de deux bandes très larges centrées à  $\sim 1340$  et  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre est alors très semblable à celui observé pour du carbone DLC. L'élargissement du pic à  $1340 \text{ cm}^{-1}$  est dû à la génération de nombreux défauts dans le film du diamant tandis que le pic à  $1580 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence de clusters en hybridation  $\text{sp}^2$ . Cela suggère qu'un temps long de bombardement favorise la formation de liaisons  $\text{sp}^2$  au détriment de la liaison  $\text{sp}^3$ . La densité de nucléation par contre augmente très nettement avec le temps de nucléation. Cependant une déposition longue dans les conditions de nucléation détériore la qualité de film

et favorise la croissance d'une structure du type  $sp^2$ . Il faut donc arrêter l'étape de nucléation avant que la détérioration ne soit trop importante. Comme nous l'avons vu au chapitre III, la concentration élevée du méthane pendant la nucléation augmente le rapport de la concentration de  $C_2$  au détriment de l'hydrogène atomique, ce qui n'est pas favorable à un dépôt de bonne qualité du diamant. Les résultats similaires ont été observés par Stoner et col. [24] et Cui et col.[1].

*Figure IV-12. Spectre Raman et image MEB d'un échantillon en Si après 40 min. de nucléation. Les bandes larges centrées à  $1340$  et  $1580\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre fin correspondent respectivement au nanodiamant et au graphite.*



En conclusion, la cinétique de l'étape de nucléation doit être maîtrisée, car deux effets jouent de façon contradictoire : l'augmentation de la densité des nucléi s'effectue avec la création de nombreux défauts au fur et à mesure que l'étape de nucléation dure. C'est pourquoi, toutes choses égales par ailleurs, nous avons restreint la durée de cette étape à 15 minutes.

#### *°Effet de la tension d'extraction ( ou de la polarisation de la décharge secondaire)*

Nous avons vu au chapitre II que l'augmentation du potentiel d'extraction  $V_e$  aboutit à une augmentation de la dissociation de  $CH_4$  et  $H_2$ , faisant croître la densité ionique. Ensuite au chapitre III, l'étude OES a bien montré que les espèces chimiques présentes dans le plasma au voisinage de la surface ( $C_2$ ,  $H_\beta$  et  $CH$ ) n'ont pas les mêmes comportements vis-à-vis du

potentiel d'extraction. Les proportions relatives de  $H\beta$  et de CH par rapport à  $C_2$  augmentent jusqu'à certaines valeurs de  $V_e$  (20 volts dans les conditions décrites au chapitre III) mais diminuent au-delà. Cela peut impliquer une diminution de la densité de nucléation et de la qualité du film. Pour le vérifier nous avons choisi une gamme de tension allant de 0 à 20V pendant la nucléation en maintenant constants les autres paramètres qui sont résumés dans le tableau IV-10.

Figure IV-13. Spectres Raman fins (a) et étendus (b) pour différents potentiel d'extraction de 0-20 volts.

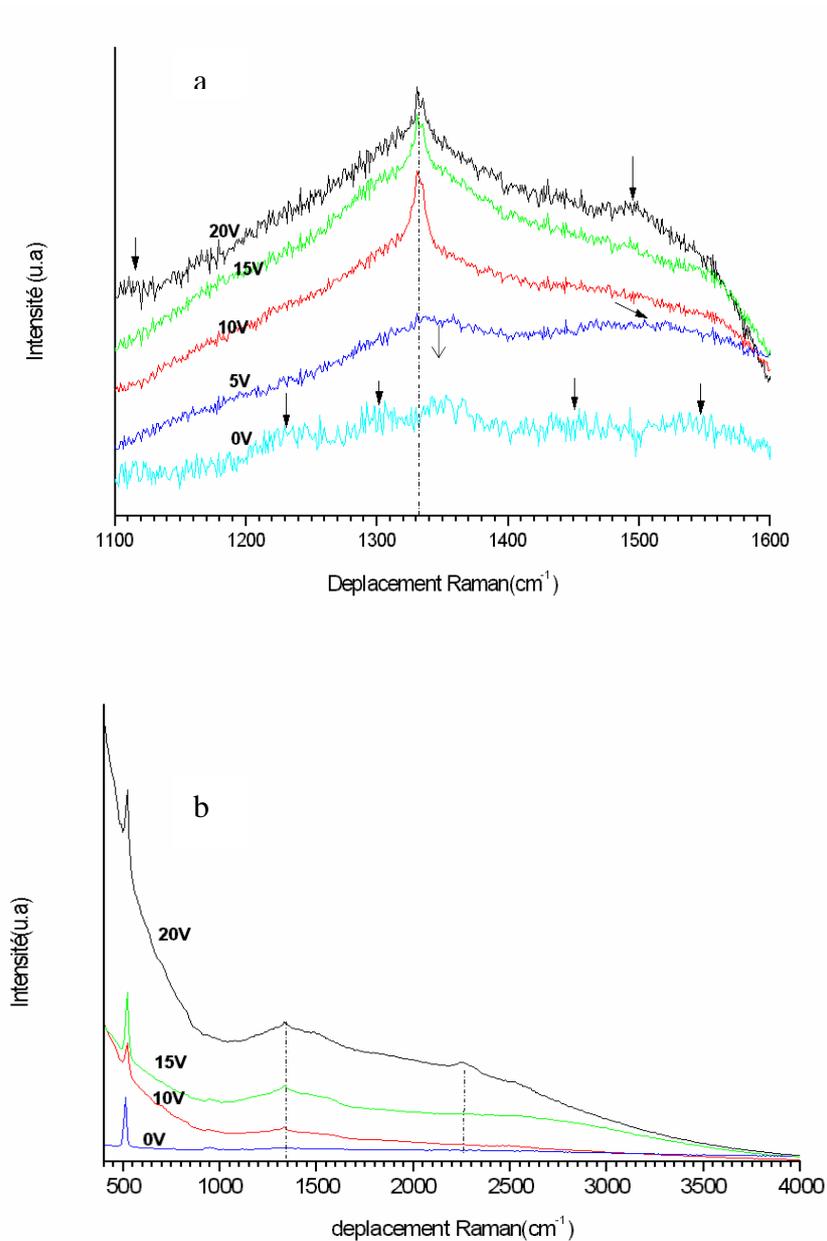
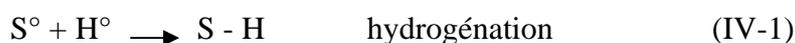


Tableau IV-10. Paramètres fixes pendant l'étude de la tension d'extraction  $V_e$ .

Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	Conc. CH <sub>4</sub> (%)	Conc. H <sub>2</sub> (%)	I <sub>e</sub> (mA)	t <sub>n</sub> (min)	d <sub>n</sub> (mm)	Température du substrat (K)
40	60	4	96	0,8	15	4	970

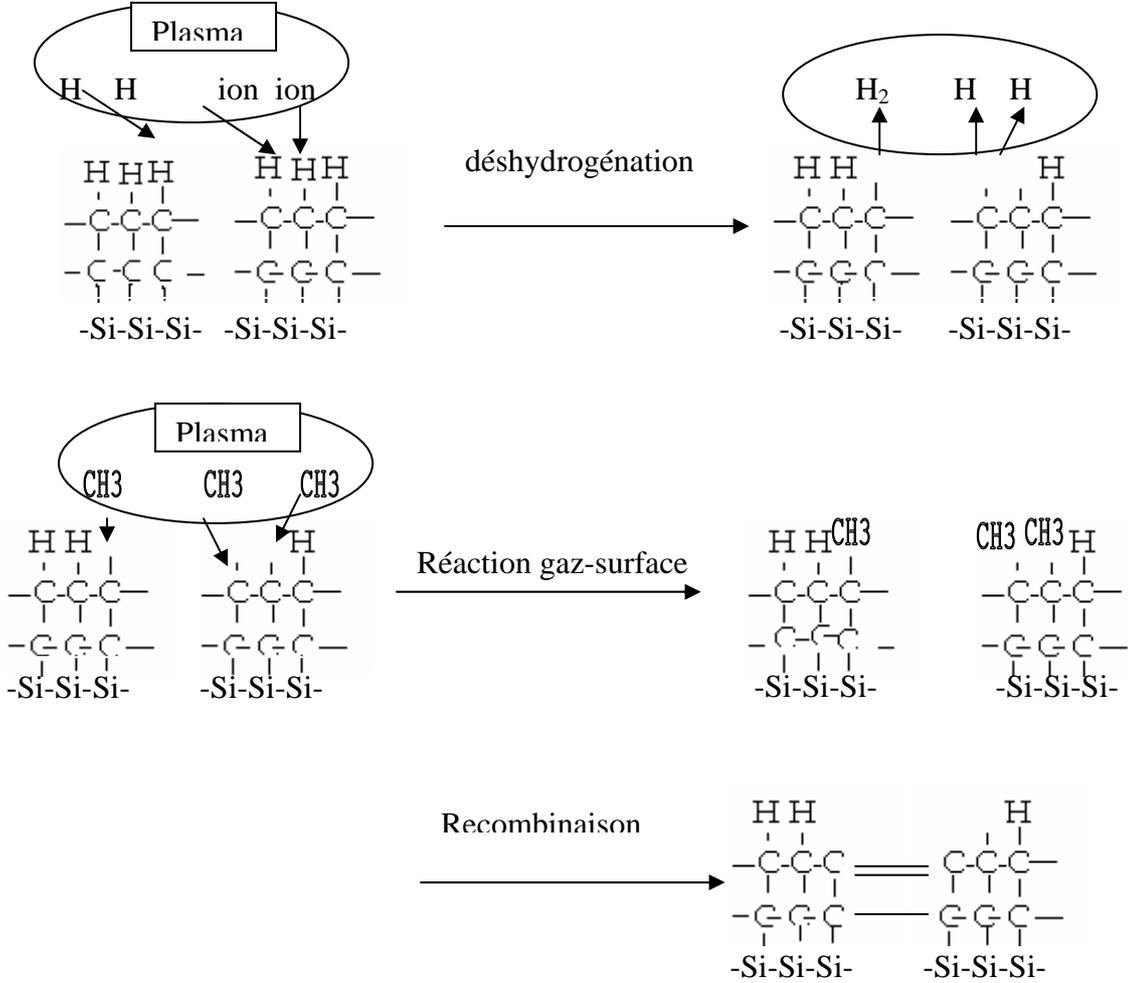
La figure IV-13 présente les spectres Raman dans les domaines 1100 - 1600 cm<sup>-1</sup> et 400 – 4000 cm<sup>-1</sup> des films déposés aux différents potentiels d'extraction.

Lorsque  $V_e$  est nul, nous observons des signaux de Raman faibles centrés à 1210 cm<sup>-1</sup>, 1300 cm<sup>-1</sup>, 1350 cm<sup>-1</sup> et 1550 cm<sup>-1</sup> qui sont attribués à des nanodiamants et à des défauts de carbone sp<sup>2</sup> dans du carbone diamant (figure IV-13a, Tableau IV-1). A 5V, le spectre présente deux bandes larges à 1330 cm<sup>-1</sup> et à 1555 cm<sup>-1</sup> qui indiquent une présence plus forte de carbone sp<sup>3</sup> avec de nombreux défauts de type sp<sup>2</sup>. Le pic de diamant à 1332 cm<sup>-1</sup> est clairement observable à partir de 10V. De 10V à 20V, l'asymétrie du pic de diamant augmente et une bande large centrée à 1500 cm<sup>-1</sup> apparaît au-delà de 15 V. Il apparaît donc qu'après une certaine valeur du potentiel d'extraction la qualité du film diminue. Ces résultats confirment les résultats des diagnostics de spectroscopie d'émission optique. Notamment on obtient un bon accord entre la dégradation de la qualité des films avec l'augmentation de la proportion relative en C<sub>2</sub> dans les espèces actives. En plus de la variation de la concentration des espèces présentes dans le plasma par variation du potentiel d'extraction, il faut également tenir compte des effets ioniques lors de l'interaction ions-surface. Les résultats du chapitre III et de nos études paramétriques ont montré l'importance de la concentration d'hydrogène atomique et de CH (d'où CH<sub>3</sub>,) dans l'augmentation de la densité de nucléation et de la qualité du film. CH<sub>3</sub> possède un coefficient de collage faible de 0,03 à 0,7 [25,26]. Pour cette raison, il faut chercher un autre mécanisme qui fasse croître son coefficient de collage. L'hydrogène atomique par création de sites actifs augmente le coefficient de collage du CH<sub>3</sub>. Puisque l'énergie de la liaison H-H (435 kJ/mol) est plus grande que l'énergie de la liaison C-H (337 kJ/mol) l'hydrogène atomique s'ajoute à un site vacant supposé comme site actif de la surface S°, c'est à dire capable de réagir avec CH<sub>3</sub>, mais aussi il peut extraire l'hydrogène d'un site plein S-H.



Après un certain temps on atteint un état stationnaire où la concentration des sites actifs  $S^\circ$  est stable. Le bombardement de la surface par les ions peut également augmenter la concentration des sites actifs. Dans ces deux cas on obtient une augmentation de la densité de nucléation par des mécanismes de réactions gaz-surface. Mais si la densité des sites actifs dépasse une certaine limite, les sites actifs seront tellement proches les uns des autres que la probabilité de recombinaison sur surface entre sites actifs voisins augmente (voir figure IV-14).

Figure (IV-14). Schéma de réaction possible sur la surface pendant la nucléation, pour la recombinaison des sites actifs.



Si on y ajoute la diminution relative de la concentration de l'hydrogène atomique en fonction du potentiel ( cf. chapitre III), nécessaire pour graver la liaison  $sp^2$ , on peut conclure que l'augmentation de potentiel à partir de certaines valeurs favorise la formation de la liaison  $sp^2$  au détriment de la liaison  $sp^3$ . Avec les paramètres choisis, selon les spectres Raman (Fig.IV-13a) la tension optimale est de l'ordre de 10V. Les spectres étendus Raman (Figure IV-13b), présentent un pic à  $2260\text{ cm}^{-1}$  pour seulement  $V_e = 20\text{V}$ , ce qui est attribué à un défaut de Si dans le réseau du diamant. Cela peut expliquer le comportement du pic à  $1332\text{ cm}^{-1}$  en fonction de  $V_e$ , car nous avons déjà vu que les impuretés augmentent l'asymétrie et la largeur du pic de diamant. Donc, la tension élevée du potentiel d'extraction est favorable à la formation de liaisons  $sp^2$ , et à l'incorporation de Si dans le diamant par pulvérisation. Les images MEB (Figure IV-15) obtenues à  $V_e = 10\text{V}$ ,  $15\text{V}$  et  $20\text{V}$ , respectivement, ne présentent pas de différences notables, ni sur la morphologie ni sur la densité des particules. Pour  $V_e = 0-5\text{V}$ , on n'observe pas de particules de diamant.

#### ° *Effet du bombardement Par $H^+$ sur la morphologie du diamant*

Plusieurs méthodes, comme la nucléation exhalée par polarisation « BEN » ou le choix d'un substrat propice [27], ont été développées pour améliorer la qualité du film de diamant. Cependant l'obtention des films hétéroépitaux de large taille reste encore mal connue. Zhang et col.[28] ont rapporté que le bombardement de la surface par  $H^+$  peut améliorer la qualité de film du diamant. Pour vérifier l'effet du bombardement sur la surface des particules du diamant, nous avons préparé deux échantillons dont l'un a subi une étape supplémentaire de gravure après l'étape de nucléation. Les conditions sont réunies dans le Tableau IV-11.

*Tableau (IV-11). Résumé des étapes suivies par les deux échantillons.*

Echantillon	Gravure I $t_g$ in (min)	Nucléation $t_n$ in min	Gravure II $t_g$ in min	Croissance $t_c$ in min
A	2	15	0	360
B	2	15	20	360

Le tableau IV-12 présente les paramètres de l'expérience pendant l'étape de nucléation et de gravure II. Les autres paramètres expérimentaux pendant les deux étapes de gravure I et de croissance sont reportées dans le tableau IV-1.

Figure IV-15. Images MEB de trois échantillons avec les tensions d'extraction de : a) 10, b) 15, et c) 20 volts.

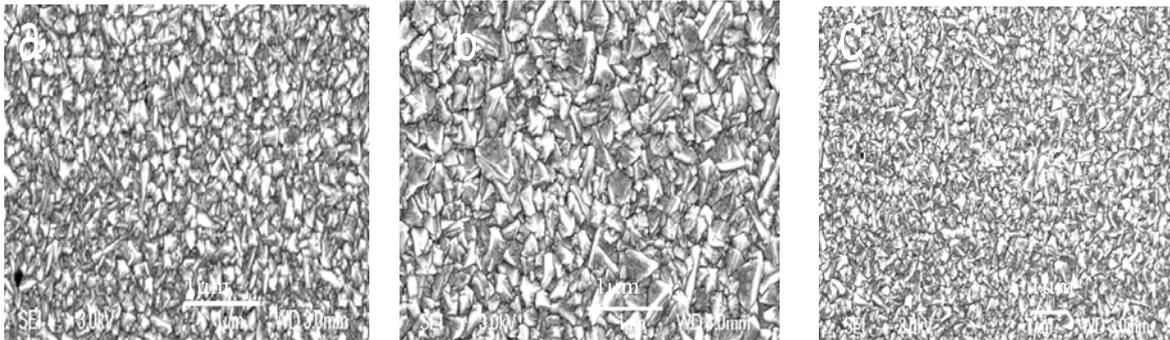


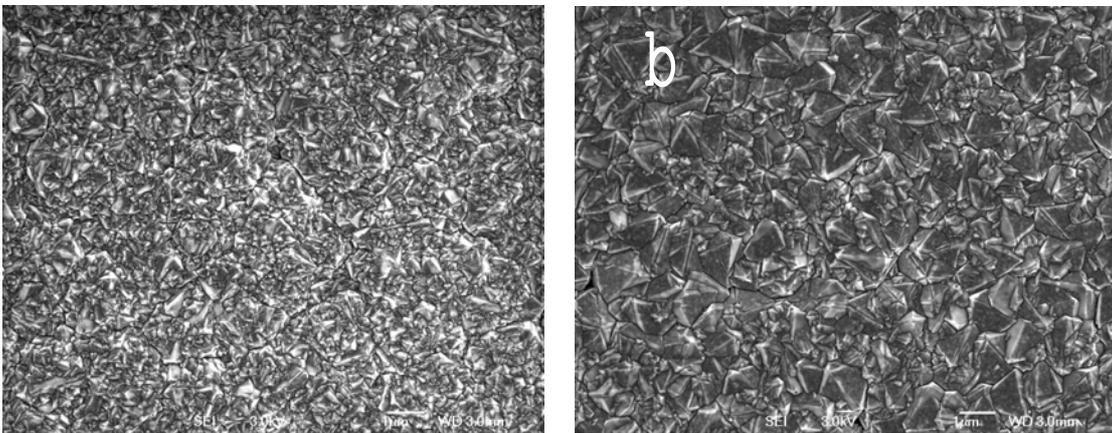
Tableau IV-12. Paramètres utilisés pendant l'étape de nucléation et de deuxième gravure

	$V_a$ (vnl)	Flux $CH_4$ (sccm)	Flux $H_2$ (sccm)	Conc. $CH_4$ (%)	Conc. $H_2$ (%)	$I_e$ (mA)	$t_n$ (min)	$d_n$ (mm)	Température du substrat(K)
nucléation	10	40	60	4	96	0,8	15	4	970
gravure II	15	0	100	0	100	0,5	20	4	970

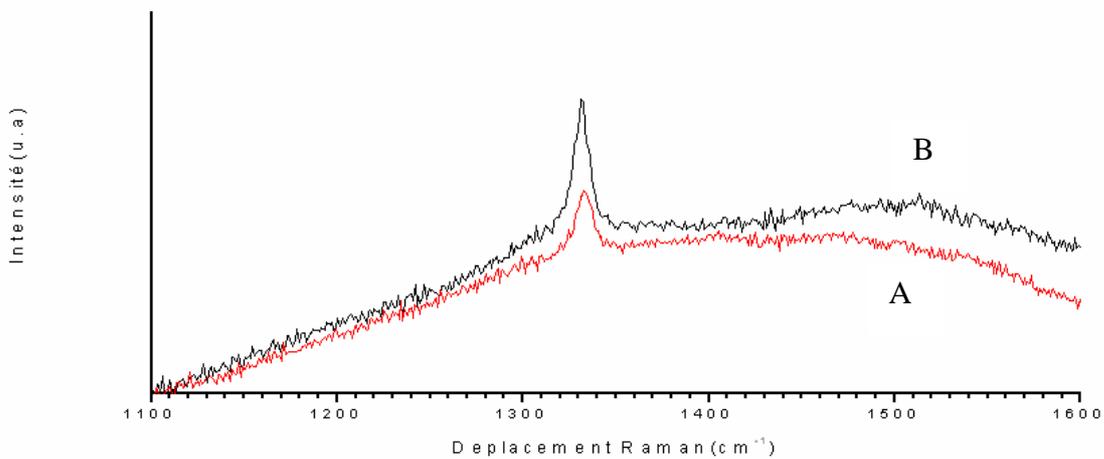
Le dépôt diamant dans le cas A sans deuxième gravure (Figure IV-16a) est moins facetté et présente une importante nucléation secondaire sur la surface. Dans le cas B par contre, les particules sont facettées et orientées suivant  $\langle 110 \rangle$  et la nucléation secondaire sur les facettes est pratiquement absente (Figure IV-16b). Au chapitre V, nos études montrent qu'après 15 minutes de nucléation dans les conditions données dans le tableau IV-12, les nucléi de diamant sont formés. Gu et col. proposent que la gravure sélective par les ions d'hydrogène dans certains cas peut augmenter le nombre des nucléi orientés [29], et aboutir à la formation d'un film hétéroépitaxié.

La figure IV-17 montre un pic Raman de diamant dans les deux cas à  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Les phases non diamants ne sont pas présentes ou leurs intensités sont très faibles. Les largeurs à mi-hauteur pour les films avec et sans gravure supplémentaire sont respectivement de 8 et  $12\text{ cm}^{-1}$ . Vu que la largeur à mi-hauteur la plus faible annoncée pour le diamant CVD varie entre 5 et  $7\text{ cm}^{-1}$  [30], nous pouvons apprécier la qualité du film déposé après le bombardement supplémentaire par  $\text{H}^+$ .

*Figure IV-16. Photos MEB concernant une croissance de 6 heures précédée par l'étape de nucléation et gravure (a), et par l'interposition d'une étape de gravure supplémentaire entre la nucléation et la croissance de 20 minutes (b). Sur la photo (b) les faces (111) et (100) sont visibles (cohoctaédre orienté  $\langle 110 \rangle$ ).*



*La figure IV-17. Spectres Raman pour deux échantillons obtenus selon le tableau IV-11. La largeur à mi-hauteur pour A et B est respectivement 12 et  $8\text{ cm}^{-1}$ .*



## ***IV-2. Conclusion***

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence de certains paramètres de l'étape de nucléation comme la température, la tension d'extraction, le courant d'extraction, la distance entre le substrat et les filaments, la durée de l'étape de nucléation, la concentration du méthane sur la densité de nucléation et la qualité du diamant déposé à l'aide de la spectrométrie Raman et de la microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons également étudié le rôle d'une étape de gravure supplémentaire s'intercalant entre la nucléation et la croissance et de la concentration de méthane en cours de croissance. En se basant sur les données de la spectrométrie d'émission optique et les mesures électriques, nous avons essayé d'interpréter les résultats obtenus et de mieux comprendre la procédure de contrôle de la croissance du diamant CVD. La température du substrat dans la gamme de 600 à 850°C pendant la nucléation a peu d'influence sur la densité de nucléation et sur la qualité du film diamant. Cela montre que dans un système comme le nôtre, l'effet ionique est plus important que l'effet thermique. Le rôle de la concentration du méthane pendant la nucléation est important car son augmentation fait croître significativement la densité de nucléation, à cause de la participation plus élevée des espèces chimiques présentes dans le plasma au voisinage de la surface (comme l'hydrogène atomique et CH ; voir chap. III), mais également la phase non diamant est plus présente parce que la concentration relative de C<sub>2</sub> subit une croissance plus rapide par rapport aux autres espèces en fonction de la température. Nos observations expérimentales nous permettent de déclarer que la présence excessive de C<sub>2</sub> dégrade la qualité du film de diamant et la limite de sa valeur relative dépend des paramètres de nucléation. Due à la distribution spatiale des espèces chimiques dans le plasma, la distance entre le substrat négativement polarisé et le filament joue également un rôle important sur la densité de nucléation de diamant. Il faut choisir une distance optimale pour former un dépôt de bonne qualité. La densité de nucléation augmente en fonction de la durée de polarisation, mais la polarisation détériore le diamant. Le courant, pour un temps de nucléation fixe, présente aussi une valeur optimale en dessous et au-dessus desquelles la densité de nucléation est faible. Pour interpréter le rôle de la tension d'extraction qui montre aussi une valeur optimale autour de 10V, nous avons considéré le processus plasma et le bombardement ionique. La variation du potentiel change la concentration relative des espèces dans le plasma près de la surface (chap.III). A faible tension, la concentration de toutes les espèces, notamment CH et H, est faible, impliquant ainsi une densité de nucléation faible. Pour une tension adéquate, dans notre cas autour de 10V, la contribution des espèces chimiques est

propice au développement du diamant. La proportion relative en CH et hydrogène atomique par rapport à C<sub>2</sub> est alors optimale. En dépassant une certaine valeur de la tension d'extraction, la contribution relative des espèces chimiques s'inverse et n'est plus adéquate pour une nucléation de bonne qualité du diamant. Dans le processus de bombardement ionique, nous supposons que, par interaction ions-surface, des sites actifs peuvent se créer, non pas par déshydrogénation (réaction (IV-2)) mais par une réaction physique sur la surface, C-H se décompose en C laissant une liaison pendante à la surface. Lorsque la tension augmente la densité des sites actifs augmente aussi favorisant une densité de nucléation plus élevée. Si la densité des sites actifs dépasse de nouveau une certaine valeur en fonction du potentiel, ils se rapprochent et la probabilité de recombinaison entre deux atomes de carbone voisins ayant une liaison pendante augmente, d'où la formation de liaisons sp<sup>2</sup> et la dégradation du film déposé. Ces études montrent une fois de plus la complexité des détails de la nucléation. Pour avoir une densité de nucléation élevée et un dépôt de qualité, selon les paramètres choisis, il faut chercher les valeurs optimales des paramètres de la nucléation. A la fin, nous avons pu améliorer la qualité du film de diamant en interposant une deuxième étape de gravure physique par les ions hydrogènes. Nous pensons que les ions incidents favorisent la gravure des domaines défectueux où existent des nucléations secondaires.

## Références :

1. J. B. Cui, N. G. Shang, Y. Liao, J. Q. Li, R. C. Fang, *Thin Solid Films*, **334** (1998 ) 156.
2. B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter, J. T. Glass, *Phys. Rev. B*, **45** (1992 ) 11067.
3. Y. Hayashi, W. Drawl, R. Messier, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) L193.
4. S. Haq, J. A. Savage, D. L. Tunnicliffe, in “ Application of Diamond Films and related Materials,” Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman, Eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 405, 1991.
5. J. W. Kim, Y. J. Baik, K. Y. Eun, in “ Application of Diamond Films and related Materials,” Y. Tzeng, M. Yoshikawa, M. Murakawa, A. Feldman, Eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 399, 1991.
6. J. Gerber, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhardt, J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.*, **4** ( 1995 ) 559.
7. S. P. McGinnis, M. A. Kelly, S.B. Hagström, 4th Symp. Diamond Materials, Reno ( Nevada ), June, 1995.
8. A. Baruya, D. L. Gerrard, W. F. Maddons, *Macromolecules*, **16** ( 1983 ) 578.
9. R. C. Hyer, M. Green, K. K. Mishra, S. C. Sharma, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10** (1991) 515.
10. H. C. Barshilia, B. R. Mehta, V. D. Vankar, *J. Mater. Res.* **11** (1996 ) 2852.
11. H. Gnaser, in ” Low energy ion irradiation of solid surface,” Springer, Berlin Heidelberg, 1999.
12. S. J. Harris, M. Robin, *J. Mater. Res.*, **5** ( 1990 ) 2313.
13. E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, *Diam. Relat. Mater.*, **5** (1996) 373.
14. U. E. Meier, L. E. Hunziker, D. R. Crosley, J. B. Jeffries, “Observation of OH radicals in a filament- assisted diamond growth environment, in “Proceedings of second International Symposium on Diamond Materials, Washington, DC, p. 202, 1991.
15. K. H. Chen, M. C. Chug, C. M. Penny, W. F. Banholzer, *J. Appl. Phys.*, **71** ( 1992 ) 1485.
16. Y. Liao, C. H. Li, Z. Y. Ye, C. Chang, G. Z. Wang, R. C. Fang, *Diam. Relat. Mater.*, **9** ( 2000) 1716.
17. L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **76** ( 1994 ) 3020.
18. P. Bou, L. Vandenbulcke, *J. Electrochem., Soc.*, **138** (1991) 2991.
19. A. M. Bonnot, *Phys. Rev. B* **41** ( 1990 ) 6040.
20. L. Bernardez, K. F. McCarty, N. Yang, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 2001.

21. J. B. Cui, R. C. Fang, Appl. Phys. Lett. **69** ( 1996 ) 3507.
22. K. R. Stalser, R. L. Sharpless, J. Appl. Phys. **68** ( 1990 ) 6187.
23. M. Delhaye, in « Spectrometries des Vibrations et des Particules, » p.2885, 2-18.
24. B. R. Stoner, G. H. M. Ma, S. D. Wolter, J. T. Glass, Phys. Rev. B **45** ( 1992 ) 11067.
25. D. R. Alfonso, S.E. Ulloa, Phys. Rev. B **48** (1993) 12235.
26. E. K. Laurence, D. P. William, E. B. William, J. Appl. Phys. **65** (1989) 70.
27. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Europhys. Lett., **32** ( 1995 ) 729.
28. W.J. Zhang, X. Jiang, Y. B. Xia, J. Appl. Phys., **82** ( 1997 ) 1896.
29. C. Z. Gu, X. Jiang, Zengsum Jin, Surf. Coat. Tech., **158/159** (2002) 388.
30. S. Prawer, A. Hoffman, S. A. Stuart, R. Manory, P. Weiser, C.S. Lim, J. M. Long, F. Ninio, J. Appl. Phys., **69** (1991 ) 6625.

## Chapitre V

### **Etude des premiers stades de la nucléation DCHFCVD du diamant par XPS et mesures du plasma de décharge**

#### **Sommaire :**

#### **V-0 Introduction.**

#### **V-1. Conditions expérimentales.**

#### **V-2. Techniques d'analyse**

##### **V-2-1. Microscopie électronique à balayage (FE-MEB).**

##### **V-2-2. Mesures électriques**

- *Modélisation de l'évolution  $I_e(t)$  au cours de l'étape de croissance*

##### **V-2-3. Spectroscopie Auger (AES)**

- *Processus Auger*
- *Exploitation d'un spectre Auger*
- *Analyse par spectroscopie Auger*

##### **V-2-4. Spectroscopie de photoélectrons (XPS)**

- *Analyse qualitative et quantitative*
- *Information sur l'environnement d'un atome*
- *Exploitation d'un spectre de photoémission*
- *Conditions expérimentales*

#### **V-3. Conclusion**

## V-0. Introduction

Le mécanisme de la formation des nuclei de diamant via une polarisation du substrat est toujours un sujet neuf, avec des interprétations contradictoires dans la littérature. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ce processus deux phénomènes physiques sont présents. Le premier est le plasma dans la phase gazeuse et le deuxième l'interaction entre le substrat et les ions hyperthermiques. Dans la littérature, certaines équipes ont essayé d'expliquer l'augmentation du taux et de la densité de nucléation par la variation des espèces chimiques présentes dans le plasma proche de la surface [2,3], et d'autres par la variation de la distribution de l'énergie cinétique des espèces arrivant sur la surface de l'échantillon [4]. Jiang et col.[5], pour prouver le rôle décisif du bombardement ionique ont utilisé un substrat de silicium avec des rayures formant des faces, soit perpendiculaires, soit parallèles au substrat. Les surfaces parallèles au substrat qui étaient bombardées par les ions présentaient des nuclei, tandis que les surfaces perpendiculaires au substrat étaient dépourvues de nuclei. D'où ils ont conclu que le bombardement ionique joue un rôle décisif dans la nucléation de diamant. Mais ce n'est pas le seul processus car à l'exception du potentiel de polarisation qui agit directement sur le bombardement, d'autres paramètres comme la concentration du méthane dans le mélange méthane - hydrogène, le temps de nucléation et la distance filament-substrat ne sont pas directement liés au bombardement ionique sous son aspect énergétique, alors qu'ils sont aussi importants que la tension de polarisation pour la formation des nuclei. La nucléation est la première étape dans la croissance d'un film. En général, la nucléation d'une nouvelle phase exige la formation des nuclei atteignant une taille thermodynamiquement stable [6]. Selon la théorie cinétique la nucléation peut être décrite par les étapes suivantes : 1) les espèces à l'état vapeur (atomes, molécules, radicaux à l'état neutre ou excité) arrivent sur la surface et sont adsorbées ; 2) les espèces sont diffusées sur toute la surface ou sont implantées dans les couches superficielles du substrat ; 3) une partie des adatoms est désorbée de la surface vers le vide ; 4) les adatoms se combinent en formant des agrégats dus à la fluctuation de leur concentration locale et à leur diffusion et 5) les nuclei se développent par la capture des adatoms diffusés sur la surface ou par une capture directe des atomes depuis la phase vapeur. La taille critique des nuclei qui est définie comme une mesure de la stabilité thermodynamique, telle que des nuclei de taille inférieure se dissocient, alors que les nuclei de taille supérieure restent stables, dépend de l'enthalpie libre totale de l'agrégat. Celle-ci est reliée aux énergies libres des surfaces du substrat et du nuclei [6]. L'avantage énergétique et la liaison forte des défauts de surface comme les marches, les dislocations et..., impliquent que les nuclei se forment préférentiellement sur de tels endroits.

La nucléation du diamant dans le processus BENCVD devrait également suivre la démarche citée plus haut, sauf qu'il faut considérer d'autres facteurs clés qui influent sur la densité de nucléation. Par exemple l'implantation des ions hyperthermiques [7] dans la surface aboutit à la formation de liaisons  $sp^3$  amorphes du carbone. Cette nouvelle phase en addition avec la variation de la chimie du plasma peut réduire l'enthalpie de formation des noyaux de diamant. L'augmentation de la cinétique de diffusion de surface par le bombardement ionique peut entraîner une accélération de la nucléation. Aux chapitres précédents, les études paramétriques ont montré l'influence des différents paramètres tels que la concentration, le voltage d'extraction et... sur la densité de nucléation et la qualité du film déposé. À l'aide des diagnostics optiques nous avons examiné l'effet de la variation de ces paramètres sur la composition chimique du gaz à la surface de l'échantillon, proposant ainsi l'effet inhibiteur de  $C_2$  lorsqu'il est en excès par rapport à  $H_\beta$ ,  $CH$  et  $CH^+$ . L'étude électrique nous a permis de connaître le temps nécessaire pour la formation des noyaux, d'où la durée optimale de la nucléation. Dans ce chapitre nous étudions la formation même de ces noyaux que nous allons confronter aux modèles proposés dans la littérature pour expliquer la formation des agrégats stables de diamant par la technique DCHFCVD, la diffusion de surface ou l'implantation superficielle (chapitre I).

### **V-1. Conditions expérimentales**

Une série d'échantillons ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) en silicium (100) dopé-P à l'antimoine avec une résistivité de 1-3  $\Omega \cdot \text{cm}$  a été préparé (cf. Chapitre II-3), puis les échantillons sont introduits dans le réacteur DCHFCVD. Le procédé de gravure physique pour enlever la couche native d'oxyde s'effectue par un traitement de gravure pendant deux minutes en présence d'hydrogène. Pour étudier la cinétique de la nucléation, nous avons choisi différents temps de nucléation de 2, 7, 11, 15 et 25 minutes. Sans effectuer de croissance ultérieure, les échantillons sont analysés in situ par spectroscopie Auger (AES), et ensuite ex situ par spectroscopie de photoémission (XPS) avec une source  $AlK_\alpha$  monochromatique. Le tableau récapitulatif V-1 présente les paramètres expérimentaux utilisés durant ces expériences. La distance entre les filaments et le substrat est fixée à 4 mm pendant les deux étapes. La puissance de 155 W des filaments correspond à une température de 2170K. Pour l'analyse ex situ par XPS, les échantillons sont chauffés pendant 2 heures à 770K afin d'éliminer la couche d'oxyde natif sur la surface.

Tableau V-1. Récapitulatif des paramètres utilisés dans l'étude des premiers stades de nucléation.

étape	P (mbar)	Flux CH <sub>4</sub> (sccm)	Flux H <sub>2</sub> (sccm)	[H <sub>2</sub> ] (%)	[CH <sub>4</sub> ] (%)	V <sub>e</sub> (volt)	I <sub>e</sub> (mA)	t (min)
Gravure D(distance)=4mm Puissance fil.=155w Température(K)=973	15	0	100	100	0	20	0,2	2
Nucleation D(distance)=4mm Puissance fil.=155w Température(K)=973	15	40	60	96	4	10	1	[2-25]

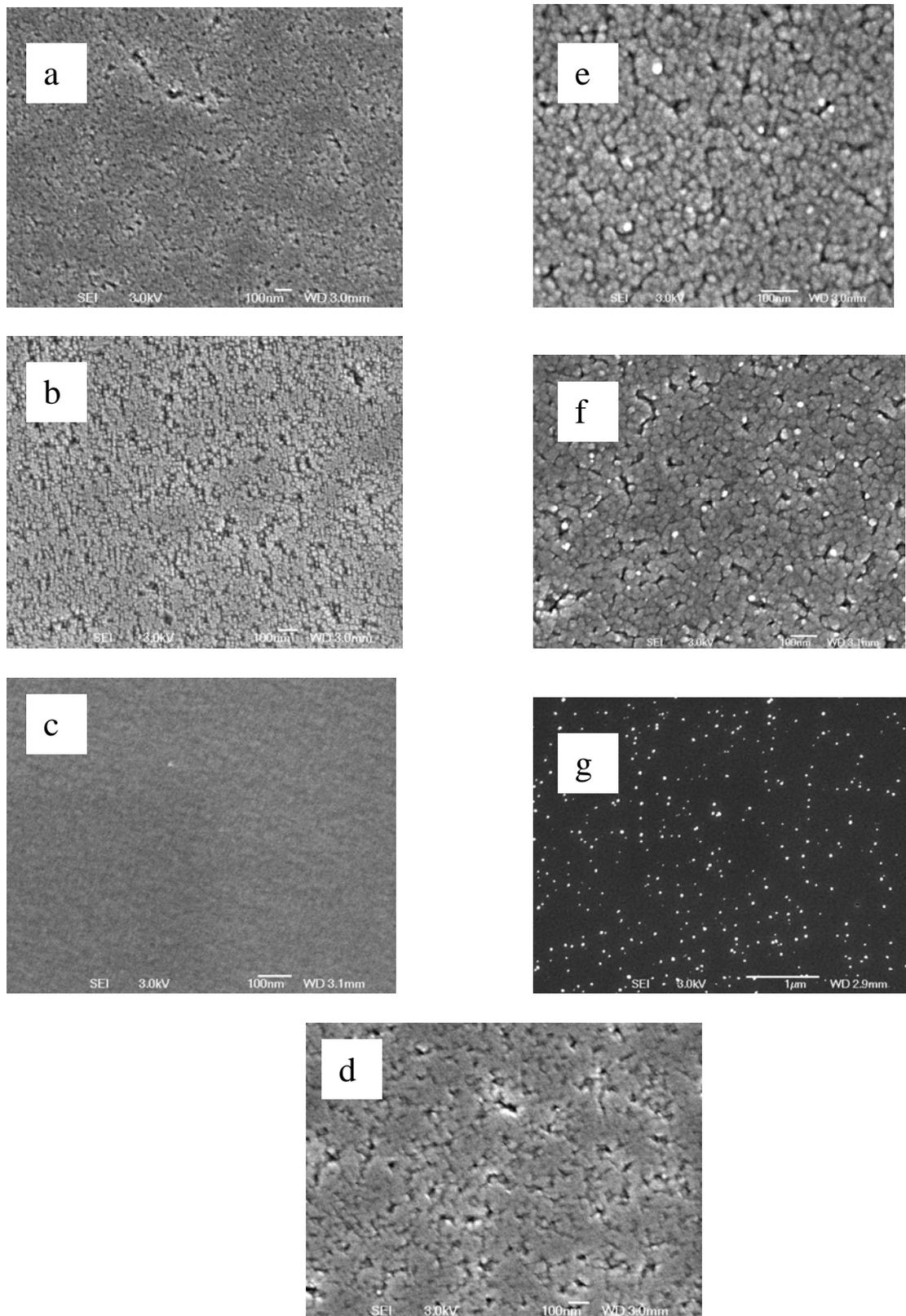
## V-2. Techniques d'analyse

Nos différents échantillons ont été caractérisés par un ensemble de techniques d'analyses de surface et de volume comprenant le microscope électronique à balayage à effet de champ, la spectroscopie des électrons XPS, la spectroscopie des électrons Auger AES et la diffusion Raman.

### V-2-1 Microscopie électronique à balayage (MEB-FEG)

La figure V-1 présente les images MEB-FEG pour les différents échantillons obtenus suivant les conditions décrites au tableau V-1 à différents temps de nucléation. Toutes les photos ont été prises au centre de chaque échantillon. Sur la figure V-1e qui correspond à 11 minutes de nucléation, la formation des particules claires de forme sphérique est visible. Ces particules de taille moyenne de 12nm se sont formées sur une couche intermédiaire qui a pris naissance dès les premiers stades de nucléation, c'est-à-dire après deux minutes de nucléation (Figure V-1a). A l'aide de la spectroscopie Auger, nous montrerons plus tard que cette couche peut être attribuée au carbure de silicium. La figure V-1d, correspondant à un temps de nucléation de 9 minutes, présente des spots brillants. La limite (résolution spatiale ~ 5 nm) de détection de notre microscope à balayage ne nous permet pas d'identifier de manière certaine son origine. Après 15 et 25 minutes de nucléation, les particules atteignent respectivement la taille moyenne de 17 et de 34 nm.

Figure V-1. Images MEB des échantillons polarisés pour a) 2, b) 5, c) 7, d) 9, e)11, f) 15 et g) 25 minutes pendant l'étape de nucléation.



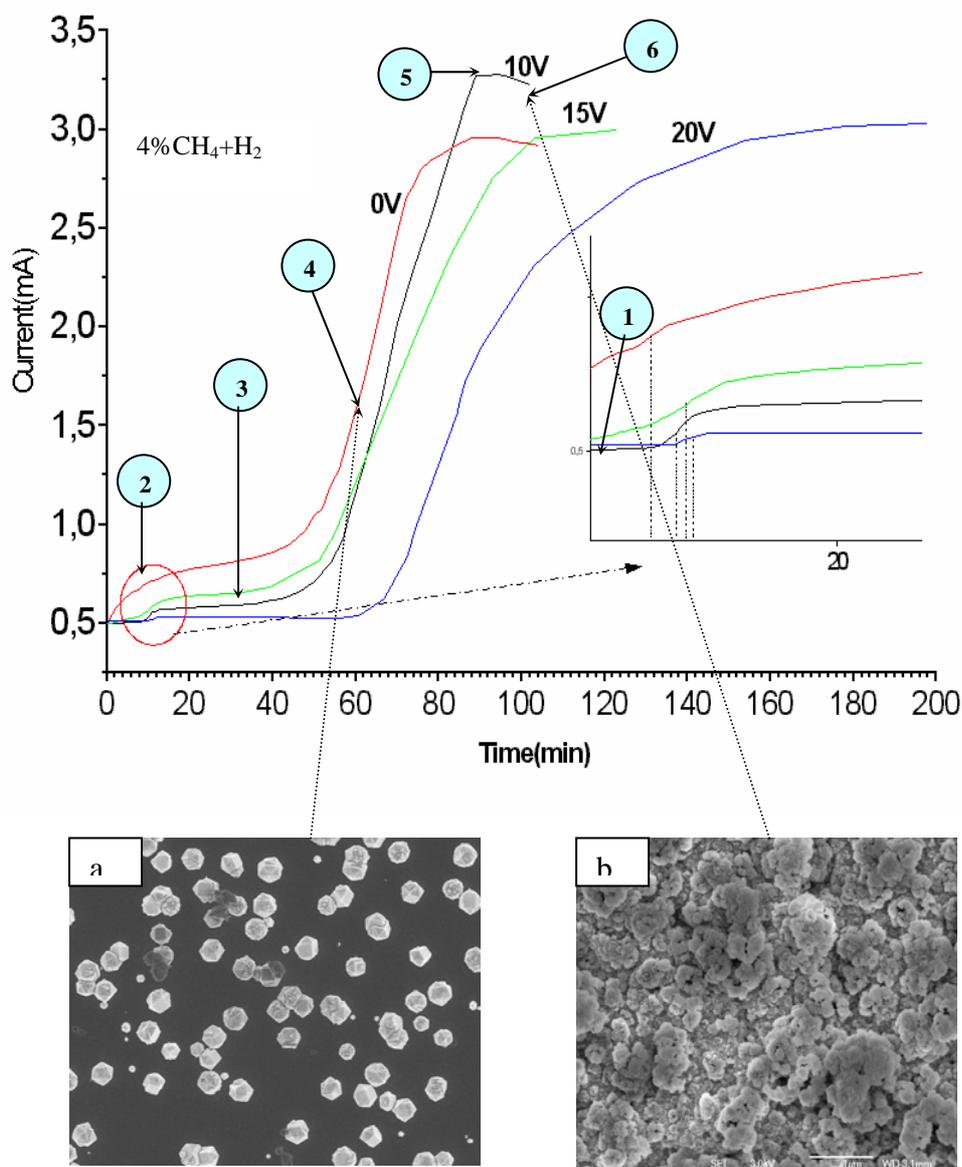
Bien que dans ces deux derniers cas le temps de nucléation soit différent, la densité de nucléation varie très peu. Elle est de  $1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  et  $1,8 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  pour 15 minutes et 25 minutes de nucléation, respectivement. Le fait que la densité de nucléation atteigne une valeur limite a déjà été signalée par Jiang et col. [5]. En utilisant un modèle cinétique en trois étapes, établi par Tomellini et col.[8], ils trouvent que dans un réacteur MWCVD, il faut 6,5 minutes pour pouvoir observer les agrégats du diamant et qu'après deux minutes au-delà de 6,5 minutes la densité de nucléation atteint son maximum, ensuite le taux de nucléation varie très peu. Le fait que le temps nécessaire au bout duquel les nuclei sont détectables par le microscope, soit différent dans notre cas (11 min) par rapport à celui de Jiang (6,5 min) est probablement dû à la sensibilité du microscope utilisé, à la technique de dépôt différente et aussi à la nature du substrat.

### V-2-2. Mesures électriques

Dans le processus BEN, le problème essentiel est la limitation de la reproductibilité du dépôt à cause des paramètres qui sont fortement interdépendants et qui varient durant le processus. Au chapitre III, nous avons étudié la cinétique de variation de la concentration de  $\text{H}_\beta$  et CH tout en gardant fixes les paramètres de la nucléation. L'interdépendance des paramètres et la non-reproductibilité rendent difficile la détermination des paramètres décisifs dans un processus BEN. Comme on a pu le constater sur la figure V-1, les nuclei de diamant semblent se développer à partir du carbone ou du carbure nano-structuré, trop petits pour pouvoir être détectés par MEB, XPS ou AES. C'est pourquoi la plupart de nos connaissances actuelles sont liées à des conclusions indirectes. Cette partie de notre travail est consacrée à l'étude de l'évolution du courant d'extraction pendant la période de nucléation où est appliquée une tension (négative) au substrat. Les expériences sont effectuées sur des substrats en Si(100) et dans les conditions décrites au tableau V-1, sauf que pour l'étape de nucléation le courant de départ (à l'instant  $t_n = 0$ ) pour les différents potentiel d'extraction  $V_e$  (potentiel du plasma secondaire) est de 0.5 mA.

La figure V-2 présente le développement du courant  $I_e$  en fonction du temps pour  $V_e = 0, 10, 15, \text{ et } 20 \text{ V}$  de tension d'extraction. Pour tous les spectres nous pouvons distinguer 6 domaines. La région 1 est la région la plus variable suivant le potentiel d'extraction  $V_e$  : elle présente soit une augmentation ( $V_e = 0 \text{ V}$ ), soit une stabilité du courant ( $V_e \geq 10 \text{ V}$ ). Autour de  $t_n = 10 \text{ min}$ , on observe toujours une faible augmentation du courant  $\Delta I_e^n$ , plus ou moins rapide (région 2). Ensuite dans la région 3 le courant est stabilisé ou augmente faiblement.

Figure V-2. Evolution du courant d'extraction pour  $V_e = 0, 10, 15, 20$  volts. La partie encadrée et agrandie présente le début de la nucléation. Les photos MEB sont caractéristiques des zones 4 et 6.



En région 4 le courant subit une très forte augmentation  $\Delta I_e^c$  puisque le courant est multiplié par 4 à 6 environ. Le début de cette augmentation varie peu avec  $V_e$  entre 50 et 70 minutes tandis que l'amplitude de cette augmentation est assez identique. A nouveau le courant  $I_e$  se stabilise dans le domaine 5 et finalement la région 6 présente une lente diminution de l'intensité. Les régions 4, 5 et 6 ont été déjà signalées par d'autres auteurs [9,10] qui ont effectué leurs expériences à l'aide d'un réacteur MPCVD (microwave plasma

assisted CVD). L'augmentation du courant sur une surface couverte de diamant a été associée à l'émission d'électrons secondaires par le diamant [11-13]. En effet il est connu que le diamant est un très fort émetteur d'électrons secondaires [14]. D'autres effets peuvent être écartés : émission de champ, émission d'électrons Auger. Alors l'évolution du courant dans le temps peut être corrélée avec la formation des particules de diamant sur la surface. Ainsi Saada [9] explique que l'augmentation forte du courant en région 4 est due au fait que le plasma de décharge formé par l'application du potentiel d'extraction au substrat commence à naître sur le bord de l'échantillon et se propage ensuite vers l'intérieur du substrat, ce qui implique une avancée du front de germination du bord vers l'intérieur, ainsi plus de diamant recouvre la surface et participe à l'émission des électrons secondaires. Schreck et col.[10] ont également déclaré que le plasma de décharge formé pendant le BEN dans un réacteur MPCVD est du type normal. Ce qui implique une augmentation du courant pour une tension fixe (et une densité du courant fixe) à cause de la variation de la surface effective du substrat recouvert par le plasma. Alors il est possible que la variation du courant soit non seulement liée à la cinétique d'avancée du front de germination mais aussi à l'évolution de la surface effective du plasma recouvrant le substrat. De fait les études menées sur le plasma (Chapitre II) nous montrent que dans nos conditions le substrat est dès le départ entièrement recouvert par le plasma. On peut donc écarter la première hypothèse et conclure que l'augmentation importante observée dans la région 4 est bien liée à la croissance des nucléi de diamant en cours du procédé DC HF CVD .

Par ailleurs pour tous les potentiels d'extraction (Fig.V-2) nous observons une variation faible du courant  $\Delta I_e^n$ , variable en fonction de  $V_e$ , dans la région 2. Cette faible variation n'a pas été signalée par d'autres auteurs à notre connaissance. Nous pensons que la caractéristique de notre réacteur DCHFCVD qui nous permet de travailler avec des courants faibles (~ 1mA comparé à quelques dizaines de mA pour le réacteur MPCVD) rend plus sensibles nos mesures lors de faibles variations de l'intensité. Vu le résultat de Jiang et col.[5] qui déclarent une évolution temporelle rapide de la densité de nucléation après 8.5 minutes de nucléation, puis sa saturation et sa stabilisation, et en tenant compte des images que nous avons obtenues par MEB (Fig.V-1) où la formation des nano-diamants est clairement obtenue juste après 11 minutes de nucléation, nous pensons que la région 2 est le moment où s'effectue la nucléation du diamant et que la faible augmentation du courant  $\Delta I_e^n$  observée est liée à l'apparition **en surface** des nucléi de diamant stables par la taille qui peuvent par la suite participer à la croissance du diamant. Par contre la région 1 est liée à la formation des sites de nucléation. La région 3 correspond, selon le modèle de Jiang, à la stabilisation de la densité de nucléation.

Comme il a été dit la région 4 est liée à la croissance des nucléi et dans les régions 5 et 6 un nouvel équilibre ou pseudo équilibre est atteint entre la croissance du diamant et sa dégradation sous l'effet du bombardement ionique. L'image MEB et le spectre Raman obtenus pour  $V_e = 10V$  sont donnés dans le chapitre IV, figures IV-12. La diminution lente du courant observée dans la région 6 est le résultat d'un léger déséquilibre entre la formation et la dégradation du diamant en faveur de cette dernière par le bombardement prolongé [12,15]. La présentation de cette courbe nous permet d'estimer le temps nécessaire  $t_n$  pour le procédé BEN. Ce temps d'environ 10 minutes dans notre cas correspond au temps indispensable à la formation des sites propices à la nucléation puis des nucléi eux-mêmes, après quoi la décharge secondaire et le plasma devraient être arrêtés pour éviter la formation et l'incorporation des défauts, et la nucléation secondaire à la surface des particules du diamant déjà existantes. Cette renucléation a un effet négatif sur la croissance épitaxiée du diamant [16,17]. On voit bien sur la figure V-2 que pour tous les potentiels d'extraction fixés, à l'exception de  $V_e = 0V$  pour lequel la décharge secondaire n'existe pas, le courant est stable pendant quelques minutes, temps variable suivant la tension d'extraction appliquée, avant de subir une faible augmentation. Ceci est dû au fait que le plasma dans notre réacteur est du type anormal et qu'il couvre d'une manière homogène toute la surface de notre échantillon (voir chapitre II). Dans ce type de plasma le courant se maintient constant tant que le potentiel d'extraction ne varie pas. Par ailleurs ce temps correspond aussi à la formation homogène d'une couche de carbure de silicium, comme nous le verrons plus loin. La variation du courant pour  $V_e = 0V$  où la décharge secondaire est absente, montre bien l'efficacité de notre réacteur pour maintenir stables des paramètres comme tension et courant d'extraction. En résumé les différentes régions observées sont : 1) la formation des sites de nucléation et de carbure de silicium ; 2) l'augmentation rapide de la densité de nucléation en surface; 3) la stabilisation des nucléi à l'interface du support et de la phase gaz réactive; 4) la croissance des nuclei formés (Fig. V-2a); 5) l'équilibre entre le diamant formé et sa dégradation et 6) la dégradation du film du diamant déposé sous bombardement ionique ( Fig.V-2b). Nous allons par la suite modéliser l'augmentation de l'intensité correspondant à l'étape 4 de croissance.

### *°Modélisation de l'évolution $I_e(t)$ au cours de l'étape de croissance*

On considère  $J$ , la densité du courant arrivant sur le substrat composé des phases différentes  $k$ . Si l'interaction entre le courant ionique et la surface cause l'émission des électrons secondaires avec un coefficient  $\gamma$ , défini comme le rapport des électrons secondaires

émis par ion incident sur la surface, la densité du courant ionique totale  $J$  arrivant sur la surface est donnée par la relation :

$$J = \sum_j (1 + \gamma_k) \quad (V-1)$$

où  $\gamma_k$  est le coefficient de l'émission des électrons secondaires de la surface  $k$ .

Le courant d'extraction mesuré à partir de la surface est la somme du courant obtenu à partir de la surface provenant du silicium  $I_e^{Si}(t)$  et du diamant déposé  $I_e^D(t)$ . Donc le courant mesuré est :

$$I_e(t) = I_e^{Si}(t) + I_e^D(t) = j \{ (1 + \gamma_{Si}) \cdot A_{Si}(t) + (1 + \gamma_D) \cdot A_D(t) \} \quad (V-2)$$

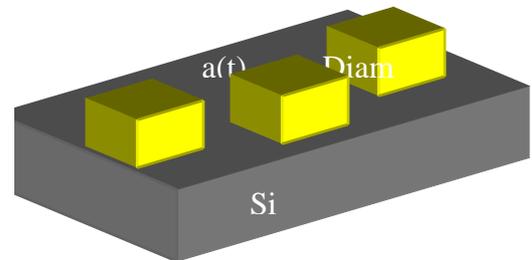
$A_{Si}(t)$  et  $A_D(t)$  sont respectivement la surface relative occupée par le silicium et le diamant à l'instant  $t$ .

On suppose que les grains du diamant sont de type cube, de densité  $N$  et de côté  $a(t)$ .

A l'instant  $t = 0$ , nous avons  $a = 0$ . Nous considérons deux types de surface pour la croissance

de diamant, i) la surface projetée (dans le plan du substrat), et ii) la surface topologique où la taille des cubes est prise en compte pour le calcul de la surface (émettrice).

*Figure V-3. Croissance des cristaux cubique du diamant sur la surface de Si.*



° Cas d'une surface projetée

On suppose que :

$$A_{Si}(t) + A_D(t) = A_o = 1 \quad (V-3)$$

Où  $A_o$  est la surface totale du substrat de silicium supposée égale à 1. En utilisant les relations (V-2) et (V-3), nous obtenons :

$$I_e(t) = j \cdot (1 + \gamma_{Si}) + j \cdot (\gamma_D - \gamma_{Si}) \cdot A_D(t) \quad (V-4)$$

L'évolution de cette surface dans le temps est donnée par une relation de type Avrami qui décrit un processus de nucléation, supposée aléatoire, et de croissance sur une surface [18] :

$$A_D(t) = A_o \cdot (1 - \exp(-K \cdot t^n)) = (1 - \exp(-K \cdot t^n)) \quad (V-5)$$

où K est une constante qui dépend de la température et l'exposant n, qui s'appelle l'exposant d'Avrami, est caractéristique du mode de croissance d'une phase avec  $1 \leq n \leq 4$  [18]. Alors la relation (V-4) peut s'écrire :

$$I_e(t) = j(1 + \gamma_D) - (\gamma_D - \gamma_{Si}) \exp(-Kt^n). \quad (V-6)$$

On considère qu'à saturation de l'étape 4, toute la surface est couverte par le diamant, comme cela est vérifié par MEB, et donc que le courant  $I_e(\infty)$  n'est plus mesuré qu'à partir de la surface du diamant, tel qu'on a :

$$I_e(\infty) = I_D = A_o \cdot (1 + \gamma_D) = j \cdot (1 + \gamma_D). \quad (V-7)$$

On suppose également qu'à l'instant  $t = 0$ , nous avons :

$$I_e(0) = I_{Si}(0) = A_o \cdot (1 + \gamma_{Si}) = j \cdot (1 + \gamma_{Si}). \quad (V-8)$$

En introduisant les relations (V-7) et (V-8) dans (V-6), on obtient :

$$(I_e(t) - I_e(\infty)) / (I_e(0) - I_e(\infty)) = \exp(-K \cdot t^n). \quad (V-9)$$

Le double logarithme de l'expression (V-9) nous permet d'établir une relation linéaire entre le courant et l'exposant d'Avrami en fonction du temps telle que :

$$\text{Ln}\{\text{Ln}[(I_e(0) - I_e(\infty)) / (I_e(t) - I_e(\infty))]\} = \text{Ln}K + n \cdot \text{Lnt}. \quad (V-10)$$

° *Cas d'une surface topologique*

Dans ce cas la relation (V-2) est toujours valable. La surface en temps t occupée par le diamant et le silicium est :

$$A_D(t) = N \cdot 3a^2 = 3 A_o [1 - \exp(-kt^n)] \quad (\text{V-11})$$

$$A_D(0) = 0 \quad (\text{V-12})$$

$$A_{Si}(t) = A_o - Na^2 = A_o \exp(-kt^n) \quad (\text{V-13})$$

$$A_{Si}(0) = A_o \quad (\text{V-14})$$

En utilisant les relations (V-2), (V-7), et (V-8) on obtient :

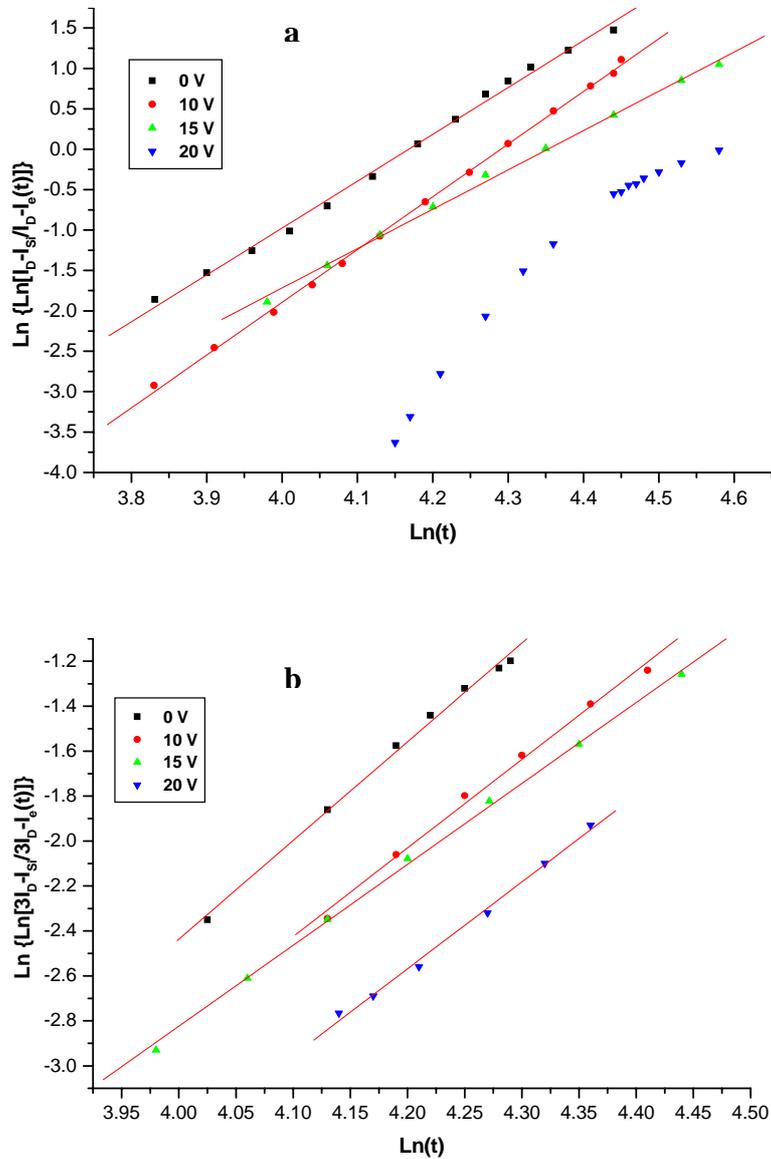
$$\text{Ln}\{\text{Ln}[(I_e(0) - 3 I_e(\infty)) / (I_e(t) - 3 I_e(\infty))]\} = \text{Ln}K + n \cdot \text{Lnt}. \quad (\text{V-15})$$

Nous avons appliqué les relations (V-10) et (V-15) aux résultats expérimentaux de la Figure V-2 pour en déduire  $n$  et  $K$ . Les résultats obtenus à partir des courbes expérimentales sont présentés au tableau V-2. Dans ce tableau,  $\Delta I_e^n$  correspond à la différence de courant entre l'étape de stabilisation et le début de la nucléation en région 2 et  $\Delta I_e^g$ , correspond à la différence du courant en région 4.  $t_n$  présente le point d'inflexion en région 2. Dans le cas  $V_e = 20$  V, le modèle d'Avrami pour une surface projetée (à deux dimensions) n'est plus applicable, car en traçant la courbe  $\text{Ln}\{\text{Ln}[(I_e(t) - I_D)/(I_{si} - I_D)]\}$  en fonction de  $\text{Lnt}$ , on n'obtient pas une droite (Fig. V-4a).

*Tableau V-2. Paramètres obtenus à partir des figures expérimentales V-2 et V-3.  $n$ ,  $k$  définis par la relation (V-5).  $\Delta I_e^n$ , différence de courant entre l'étape de stabilisation et le début de la nucléation en région 2.  $\Delta I_e^g$ , la différence du courant en région 4.  $t_n$  représente le point d'inflexion en région 2.  $n_1$  et  $n_2$  sont respectivement l'exposant d'Avrami pour une surface projetée et topologique suivant les relations V-10 et V-15, respectivement.*

Ve(volt)	$n_1$	$n_2$	$\Delta I_e^n$ (mA), $\pm 0.01$	$\Delta I_e^g$ (mA)	$t_n$ (min)
0	5,6	4,3	0,02	1,9	8,5
10	6,5	3,9	0,06	2,6	10,1
15	4,6	3,5	0,04	2,3	10,7
20	–	3,7	0,02	2,5	11,3

Figure V-4.  $\text{Ln} \{ \text{Ln}[I_d - I_{S\bar{v}}/I_D - I_e(t)] \}$  et  $\text{Ln} \{ \text{Ln}[3I_d - I_{S\bar{v}}/3I_D - I_e(t)] \}$  présentés en a) et b) respectivement, en fonction de  $\text{Ln}(t)$  pour différentes tensions d'extraction. On remarque qu'en a) l'écart à la linéarité à  $V_e = 20\text{V}$  est important.



On remarque (Tableau V-2) que dans le cas d'une surface projetée, toutes les valeurs de  $n$  sont supérieures à 4, avec un maximum à  $V_e = 10\text{V}$ . Mais pour une surface plus réaliste, les valeurs de  $n$  sont inférieures ou égales à 4. Vu la valeur de  $n$  qui est comprise entre 1 et 4, nous remarquons que le modèle de la surface topologique satisfait davantage le modèle d'Avrami. En comparant les  $\Delta I_e^n$ , nous constatons que pour  $V_e = 10\text{V}$ , nous avons un maximum de variation entre l'instant où les nuclei commencent à se former et l'instant où la

formation des nuclei se stabilise. Par conséquent, cette polarisation est plus favorable à la formation des nuclei par rapport aux autres tensions et elle entraîne une densité de nucléation plus élevée. On observe alors que la différence  $\Delta I_e^g$  est également la plus élevée pour  $V_e = 10V$ . Comme nous avons vu que le substrat est alors entièrement recouvert de diamant, ceci implique que le taux de création d'électrons secondaires par le diamant est plus important pour cet échantillon que pour les autres. Ceci peut signifier que la dégradation du diamant formé est moins importante dans ce cas là. Ce résultat a été également observé au chapitre IV lors de l'étude paramétrique de nucléation pour vérifier l'effet de la tension d'extraction sur la qualité du film déposé après 15 minutes de nucléation suivi d'une heure de croissance. Nous avons vu que la meilleure qualité du film de diamant correspond à  $V_e = 10V$ . On remarque aussi que  $t_n$  suit le même comportement que la tension d'extraction  $V_e$ . C'est à dire qu'il croît avec l'augmentation de la tension d'extraction. Ce résultat est difficilement compréhensible dans le cadre d'un modèle où la nucléation est exclusivement liée à une diffusion de surface. En effet dans ce cas l'énergie cinétique des adatoms de carbone diffusant sur la surface plus importante avec une plus grande tension d'extraction devrait conduire à un temps d'agglomération du carbone et donc à un temps de nucléation  $t_n$  plus court. Dans un modèle d'implantation superficielle au contraire plus est élevée la tension d'extraction, plus la profondeur de diffusion du carbone dans le substrat est importante. Cela implique aussi un temps d'incubation plus long si ce temps d'incubation  $t_n$  correspond au temps nécessaire pour former une couche homogène de carbure de silicium sur laquelle les petites particules de diamant se forment. On peut aussi remarquer que l'exposant  $n$  de la croissance est maximum pour  $V_e = 10 V$ , correspondant à une vitesse de croissance maximum. De nouveau cela s'explique par un taux de nucléation maximum dans ces conditions.

En conclusion l'étude de la cinétique de l'évolution du courant a mis en évidence la formation optima des nuclei après environ 10 minutes de nucléation dans nos conditions de travail. C'est une indication de la durée nécessaire pour la nucléation au-delà de laquelle la croissance du diamant subit des détériorations et la qualité du film de diamant diminue.

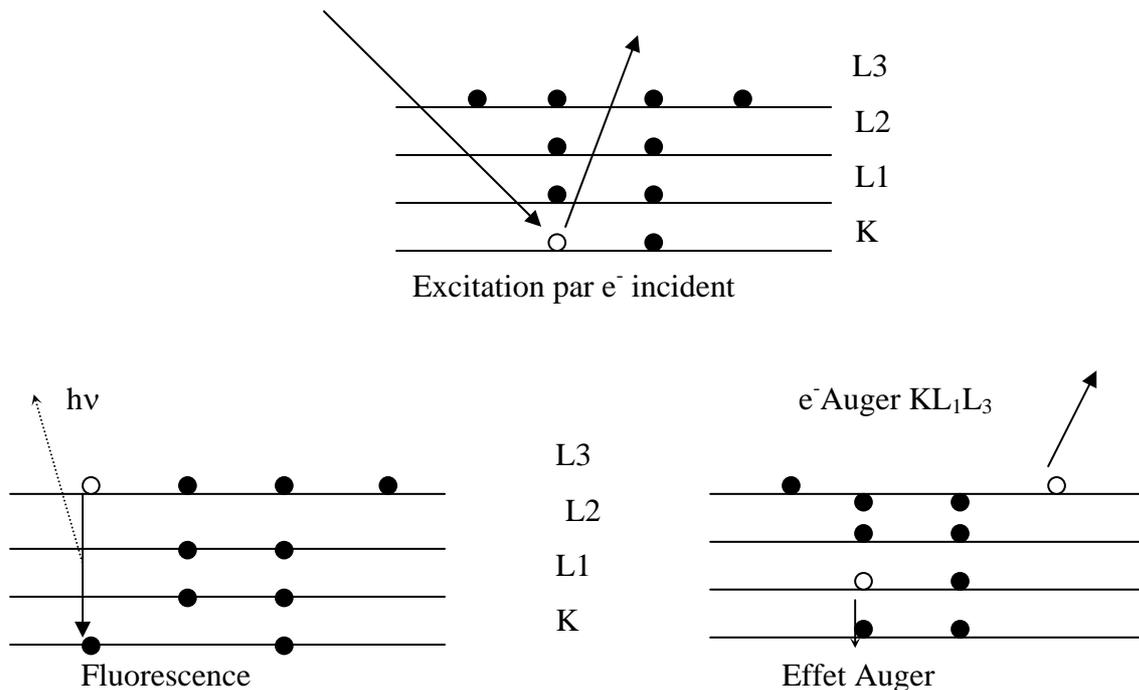
### **V-2-3. Spectroscopie AES**

La spectroscopie Auger(AES) est une technique de surface que nous avons utilisée pour obtenir des informations sur la nature du carbone et du silicium présents en surface.

### °Processus Auger

L'électron Auger, émis par un matériau, se caractérise par une énergie cinétique indépendante de l'énergie excitatrice. Il résulte d'une désexcitation non radiative faisant intervenir trois électrons. Les différentes étapes du processus sont décrites dans la figure V-5.

Figure V-5. Processus de désexcitation par émission Auger ou fluorescence X.



Un électron incident excite le matériau qui émet un électron d'un niveau profond. L'atome ionisé se relaxe en comblant le trou par transition d'un électron d'un niveau supérieur. L'excédent d'énergie ( $E_K - E_{L1}$ ) peut être dissipé, soit par fluorescence X, soit par émission d'un électron, dit électron Auger, d'énergie cinétique égale à :

$$E_c = E_K - E_{L1} - E_{L2} - F - R - \phi \quad (V-16)$$

Où F est une énergie d'interaction entre les trous créés dans les orbitales profondes, R est la somme des énergies de relaxation intra et extra – atomiques et  $\Phi$  est un travail de sortie. Pour ces deux processus compétitifs, la probabilité de désexcitation par fluorescence X augmente avec le numéro atomique de l'élément considéré, mais elle est inexistante pour un élément léger tel que le carbone.

### °Exploitation d'un spectre Auger

Le principe de mesure consiste à collecter et à comptabiliser les électrons Auger en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre Auger comporte des pics caractérisés par une énergie cinétique, une intensité et une forme. Il peut être présenté en mode comptage  $N(E_C)$  ou en mode « dérivé »  $dN(E_C)/dE_C$  pour mieux faire ressortir les formes de pics. Le mode dérivé est souvent préféré car il permet de faire ressortir le processus Auger d'autres processus électroniques intenses (processus inélastiques, plasmons, photoémission, etc...). Ce mode d'enregistrement implique aussi que les spectres obtenus n'ont pas de signification physique directe. Cependant la position en énergie d'un pic est caractéristique d'un élément et de son environnement chimique. Le terme dominant des énergies de liaison ( $E_K - E_{L1} - E_{L2}$ ) permet l'identification de l'élément, tandis que le terme de relaxation ( $F + R$ ) renseigne sur son état chimique. Par convention en mode « dérivée » l'énergie relevée est la position d'un minimum de la structure. Elle diffère donc légèrement de celle mesurée en mode comptage. Les transitions Auger font souvent intervenir des électrons de valence. La forme du pic est, alors, fonction des structures de bandes qui sont sensibles à l'environnement chimique et cristallographique [19]. Dans le cas de la transition Auger KVV du carbone, de profondes modifications de formes sont visibles entre le graphite HOPG, le diamant et les carbures (dont le carbure de silicium). En exemple, nous présentons en figure V-6, les spectres Auger du diamant, et du carbure de silicium. Ces spectres étant enregistrés en mode dérivée, ce sont les points d'inflexion qui ont une signification physique et peuvent être attribués à des transitions Auger qui sont rassemblées dans les Tableaux V-3 et V-4. Cependant tel que cela est visible sur la figure, la détection de ces points d'inflexion est délicate. La Figure V-7 présente la densité d'états théorique du diamant CVD. Le spectre original a été lissé. Les annotations se réfèrent aux positions des pics prédominants (eV) relatives au niveau de Fermi [21].

*Tableau V-3. Positions des structures fines Auger du diamant CVD. Les valeurs entre parenthèses sont référencées à  $A_0$ ;  $\hbar\omega_s$  et  $\hbar\omega_v$  sont les énergies du plasmon de volume (33eV) et de surface ( 23eV).*

	$P_0$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
Nos valeurs	270,4	265,4	251,6	237,5	227
(eV)[20]	(5)		(-13,8)	(-27,9)	(-38,4)
Identification		$KV_1V_1$	$KV_2V_2$	$A_0 - \hbar\omega_s$	$A_0 - \hbar\omega_v$

Tableau V-4. Positions des structures fines Auger C KVV du carbure de silicium.

	P <sub>0</sub>	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>
Nos valeurs	268,6	267,2	262,7	256	249,4	243,2
(eV)[20]	(1,4)		(-4,5)	(-11,2)	(-17,8)	(-24)

Figure V-6. Spectres Auger du diamant et du carbure de silicium[20].

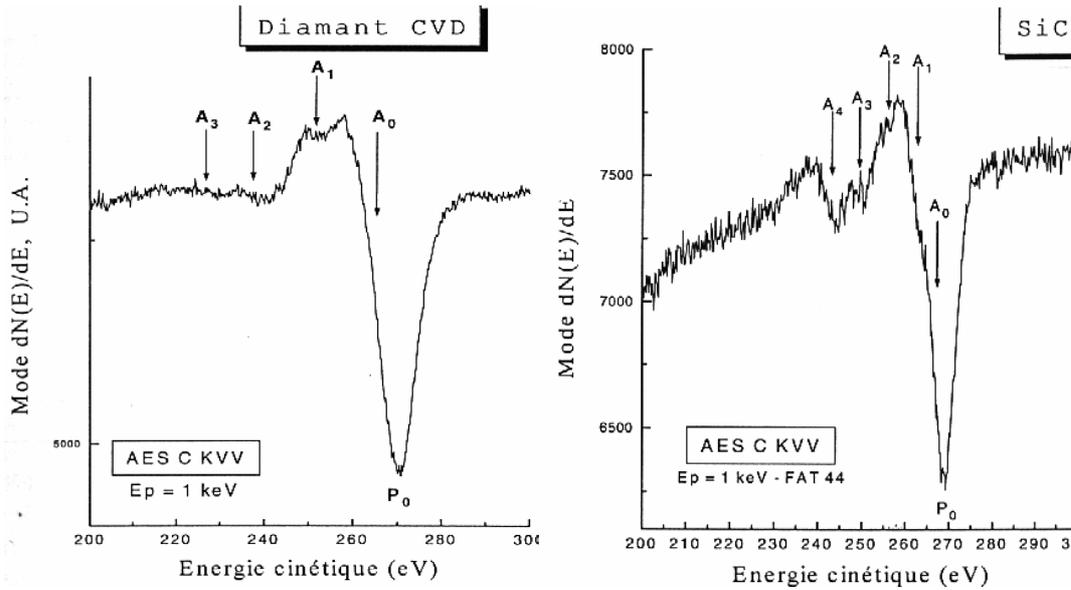
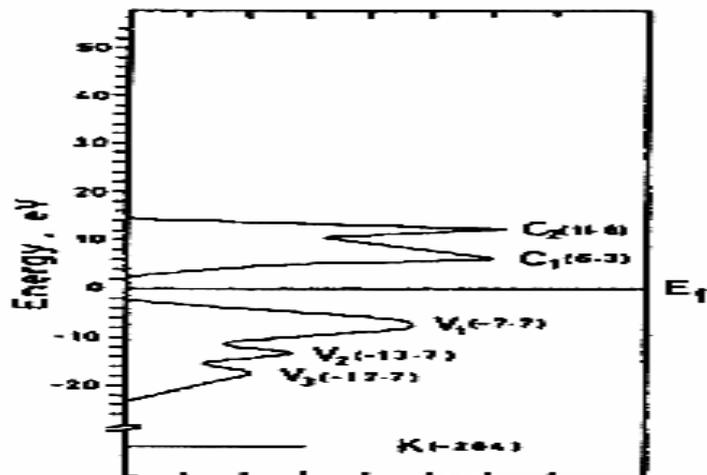


Figure V-7. Densité d'état théorique du diamant CVD. Le spectre original a été lissé. Les annotations se réfèrent aux positions des pics prédominants (eV) relatives au niveau de Fermi [21].



## °Analyse par spectroscopie Auger

Les paramètres d'analyse Auger sont reportés dans le tableau V-5. Comme source d'électrons, nous avons utilisé un canon à filaments de tungstène de marque Riber avec une tension d'accélération de 3kV. La taille du faisceau d'électrons correspondant donc à la surface analysée peut varier à l'aide d'un module de focalisation. Typiquement la taille de la région analysée est de 1mm<sup>2</sup>. En spectroscopie Auger, nous avons travaillé avec un lock-in permettant d'augmenter le rapport signal/bruit et d'enregistrer tous nos spectres en mode dérivé premier dN(E)/dE. L'amplitude du signal de référence (N<sub>lock-in</sub>) appliqué à l'échantillon et au lock-in a été choisie à 5 volt (1.8kHz) pour favoriser la résolution expérimentale au détriment du temps de comptage.

Tableau V-5. Paramètres des analyses AES.

	Pas (eV)	Constante de temps (ms)	V <sub>lock-in</sub> (V)	fente	FAT* (V)	Energie des électrons incidents (keV)
AES	0,1	30	5	petite	22	3

\*. FAT : Transmission de l'Analyseur Fixée ; une 'passe énergie' constante pour freiner les électrons à l'entrée de l'analyseur. Ce mode opère avec une résolution constante.

La figure V-8 présente les spectres Auger obtenus pour différents temps de nucléation. Nous avons déjà signalé que la détermination des points d'inflexion est une tâche délicate. Cela dit, dans la littérature, les chercheurs préfèrent se baser sur les minima observés en mode dérivée et comparer les résultats de leur travail avec les spectres des échantillons références, bien que ces points n'aient pas de signification physique [22,23]. Nous avons comparé les spectres Auger en mode dérivée obtenus à différents temps de nucléation dans les conditions décrites au tableau V-1. Le spectre du carbure de silicium est clairement obtenu après deux minutes de nucléation. Par contre un spectre Auger plus proche du diamant de référence est obtenu après 15 minutes de nucléation dans les conditions précédentes, suivi par une croissance à P = 30mbar, avec un mélange gazeux de 1%CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>, la température du substrat égale à 1120K, la distance de 6mm entre le filament et le substrat et la température des filaments fixée à 2370K. C'est ce spectre que nous avons pris comme référence interne du diamant. Il faut noter la constante évolution du minimum principal P<sub>0</sub> qui évolue de 267 eV à 270 eV avec le temps de nucléation. On observe également clairement les modifications de forme liées au passage d'une transition essentiellement de type carbure à une transition de

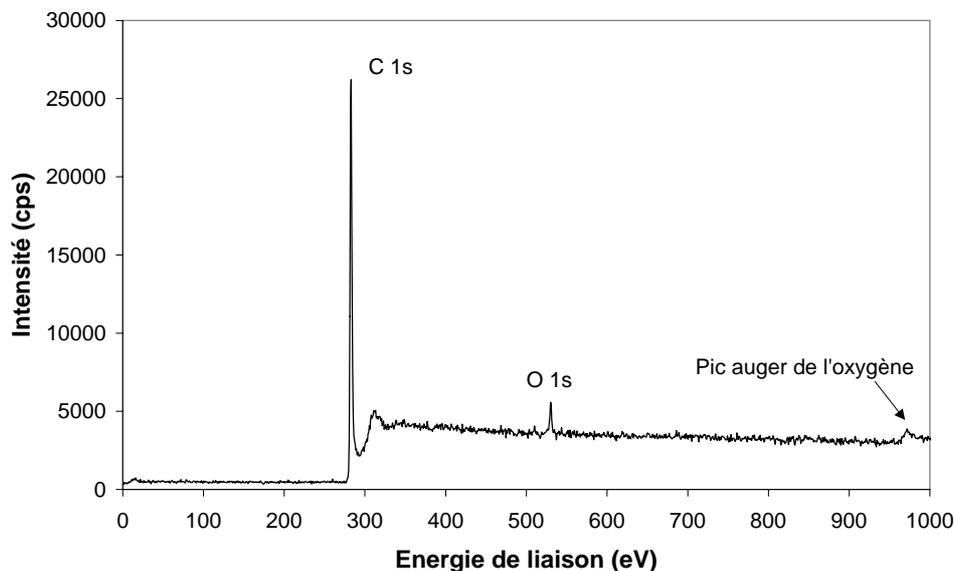


cinétique  $E_c$  directement reliée à son énergie de liaison  $E_b$  et à un travail de sortie  $\phi$  par la relation de conservation :

$$h\nu = E_c + E_b + \phi \quad (\text{V-17})$$

Le spectre de photoélectrons représente le nombre d'électrons en fonction de leur énergie de liaison déduite de la relation de conservation (V-17). Le processus de photoémission peut être décrit par un modèle à étapes [24] faisant intervenir trois processus consécutifs : i) l'excitation optique, c'est la photoionisation proprement dite. Un électron est excité d'un niveau lié vers un niveau libre; ii) le transport de l'électron vers la surface de l'échantillon. Au cours de cette étape, il subit des interactions avec la matière sous la forme de collisions élastiques et inélastiques (plasmons...) avec les électrons [25,26]. L'ensemble de ces interactions se traduit par l'existence d'un libre parcours moyen, distance moyenne au-delà de laquelle l'électron ne s'échappera pas du solide sans subir des pertes d'énergie. Ces interactions inélastiques font apparaître un fond dit « inélastique » après chaque pic de photoémission dans le sens des énergies cinétiques décroissantes (figure V-9). Ce libre parcours moyen limite l'épaisseur analysée et fait de cette technique une technique de surface. Sa valeur maximale est de l'ordre de 2,5 à 3 nm [27]. La loi de décroissance exponentielle du signal de photoémission conduit à des épaisseurs analysées de l'ordre de trois fois le libre parcours moyen donc inférieure à 9 nm ; iii) finalement le franchissement de surface de l'échantillon au cours duquel l'impulsion de l'électron varie (travail de sortie).

*Figure V-9. Spectre global de carbone amorphe*



### •Analyse qualitative et quantitative

Chaque élément dans un matériau est caractérisé par un ensemble de niveaux de cœur, d'énergies de liaison définies, permettant son identification à partir d'un spectre de photoémission. Une analyse quantitative des concentrations d'éléments est obtenue à partir de l'intensité des photopics. Avec un détecteur de petit angle d'ouverture, l'intensité d'un pic relatif de photoélectrons émis, avec une énergie cinétique  $E_c(j,K)$ , du niveau de cœur (K) d'un élément (j) s'exprime de la manière suivante [28] :

$$I(j,K) = \sigma(\varphi,K,h\nu) \cdot D(E_C) \cdot L(j,K,\gamma) \cdot J \cdot \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} T[x,y,\gamma,E_C(j,K)] \cdot n(j,x,y,z) \cdot \exp\{-z / (\lambda_M(E_C) \cdot \cos\theta)\} dx dy dz \quad (V-18)$$

où  $\sigma(\varphi,K,h\nu)$  est la section efficace de photoionisation du niveau de cœur K de l'élément j pour une énergie de photons incidents  $h\nu$ ,  $D(E_C)$  est le facteur d'efficacité de détection d'un électron d'énergie cinétique  $E_C$  transmis par le détecteur,  $L(j,K,\gamma)$  est une constante d'asymétrie angulaire qui dépend de l'angle  $\gamma$  formé par l'analyseur et le faisceau de photons incidents [29], J est le flux d'ions incidents,  $T[x,y,\gamma, E_C(j,K)]$  est la fonction de transmission de l'analyseur,  $n(j,x,y,z)$  est la densité d'atomes de l'élément j,  $\lambda_M(E_C)$  est le libre parcours moyen de l'électron émis dans la matrice M contenant l'élément j, et  $\theta$  est l'angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et le spectromètre.

L'intégration de cette relation dans le cadre du problème traité implique un certain nombre d'hypothèses : échantillon homogène, couche d'oxyde, interfaces...) et est à la base d'une analyse semi-quantitative. On effectue en général des rapports d'intensités de pics pour éliminer le flux J, les effets de géométrie, et si les photopics correspondent à des énergies cinétiques voisines, les facteurs T et  $\lambda$ . Pour les sections efficaces, on utilise des valeurs théoriques calculées pour les énergies de photons les plus courantes [30].

### °Informations sur l'environnement d'un atome

De petites variations sur l'énergie de liaison mesurée  $E_b$ , pour un atome donné, expriment des variations dans l'environnement chimique et dans la structure électronique. L'énergie de liaison d'un photoélectron  $E_b$  peut s'exprimer en fonction d'une énergie d'orbitale  $\varepsilon$  et d'un terme  $E_R$  représentant une énergie de relaxation du système lors de l'ionisation :

$$E_b = -\varepsilon - E_R \quad (\text{V-19})$$

La variation d'énergie de liaison  $E_b$  mesurée pour un atome dans deux environnements différents s'écrit donc :

$$\Delta E_b = -\Delta\varepsilon - \Delta E_R . \quad (\text{V-20})$$

Le déplacement chimique  $\Delta\varepsilon$  est une légère variation des énergies de niveaux de cœur d'un atome en fonction de son environnement chimique. Il caractérise un élément dans un certain environnement défini par la nature et la position des coordinats. L'origine de ce déplacement peut être simplement décrite dans le cadre d'un modèle faisant intervenir des charges électroniques. Soit un composé d'atomes A représentés par une sphère de rayon  $r_A$ . Dans un second composé B, un atome A est lié à un atome B d'électronégativité différente. Sa charge électronique est alors modifiée d'une valeur  $\Delta q_A$ . Chaque électron de cœur situé à l'intérieur de la sphère subit, ainsi, une variation d'énergie :

$$\Delta \varepsilon = -\Delta q_A / r_A = -\Delta E_b \quad (\text{V-21})$$

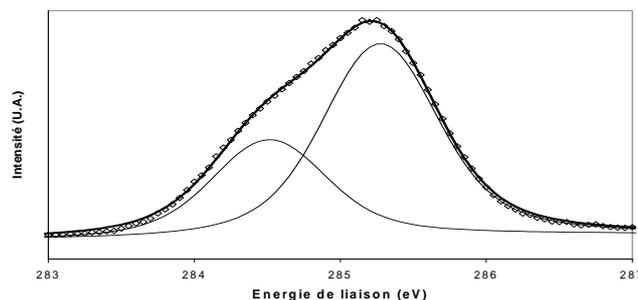
Si des coordinats B, à des distances  $r_{AB}$  de l'atome A, portent des charges  $\Delta q_B$ , le potentiel auquel est soumis l'atome A dans son environnement se traduit par un second terme de la forme  $\sum_B \Delta q_B / r_{AB}$ . Cependant en définitive, le déplacement chimique est imposé par le signe de  $\Delta q_A$ . C'est pourquoi, pour un atome B fortement électronégatif, le transfert de charge  $\Delta q_A$  est positif et le déplacement chimique  $\Delta E_b$  est positif. L'énergie de relaxation  $\Delta E_R$  du système lors de l'ionisation d'une orbitale dépend fortement de la structure électronique du composé. Elle décrit la réaction des autres électrons du système à la présence du trou positif créé lors du départ d'un électron. On distingue la relaxation intra-atomique qui concerne les orbitales qui ne participent pas à la liaison chimique, de la relaxation extra-atomique qui porte sur les électrons participant à la liaison chimique. Dans le processus de relaxation intra-atomique, le fait de retirer l'électron d'une orbitale interne revient à diminuer la charge d'écran pour les électrons les plus externes. Ces derniers ressentent un potentiel plus attractif qui a pour effet de resserrer leur orbitale autour du noyau. La relaxation extra-atomique correspond à l'écrantage d'un trou profond par les électrons de valence impliqués dans les

liaisons chimiques. Il se manifeste par un flux de charge électronique du milieu environnant vers l'atome ionisé.

### °Exploitation d'un spectre de photoémission

Pour exploiter les informations contenues dans un spectre, chaque pic de photoémission est simulé par un ou plusieurs pics caractérisés, respectivement, par une énergie  $E_B$ , une largeur à mi-hauteur, un facteur d'asymétrie et une surface. Pour un niveau de cœur donné, ce traitement permet, entre autres, de dégager les contributions relatives aux différentes formes chimiques d'un élément dans un matériau (figure V-10). Le logiciel est basé sur la théorie développée par Doniac et Sunjic [31] pour la forme du pic et sur un fond continu de type Shirley [32]. Il tient également compte du spectre d'émission de la source de rayon X et de la résolution expérimentale représentée par une fonction gaussienne convoluée avec le photopic.

Figure V-10. La décomposition d'un photopic de Cls montrant deux contributions à basse (284,6 eV) et haute (285,3 eV) énergie.



La largeur d'un pic de photoémission est fonction de plusieurs contributions : la largeur inhérente à la source de rayon X ( $\Delta E_P$ ), la résolution de l'appareillage d'acquisition ( $\Delta E_a$ ) et la largeur naturelle de la raie du niveau de cœur ( $\Delta E_n$ ). La résolution totale est la somme quadratique de ces résolutions :

$$\Delta E^2 = (\Delta E_P)^2 + (\Delta E_a)^2 + (\Delta E_n)^2. \quad (V-22)$$

Plus explicitement, la largeur naturelle de la raie est inversement proportionnelle à la durée de vie du trou ( $\tau$ ) qui est limitée par les processus de désexcitation : émission de rayons X et des électrons Auger [24]. La largeur ( $\Delta E_n$ ) varie avec la nature de l'atome et de l'orbitale ionisée.

$$\Delta E_n \cdot \tau \sim \hbar. \quad (\text{V-23})$$

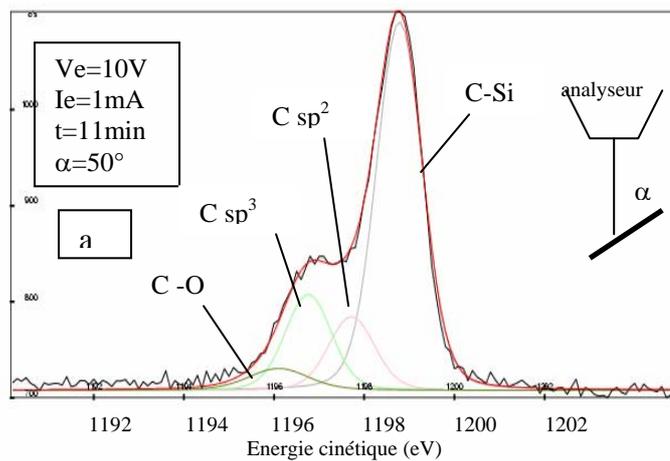
Le facteur d'asymétrie est lié au caractère métallique d'un matériau. La formation de paires 'électrons-trous' par excitation d'électrons voisins du niveau de Fermi, vers les états de conduction les plus bas en énergie, provoque une asymétrie des photopics vers les hautes énergies de liaison. Cette asymétrie est d'autant plus marquée que la densité électronique est importante au niveau de Fermi.

### °Conditions expérimentales

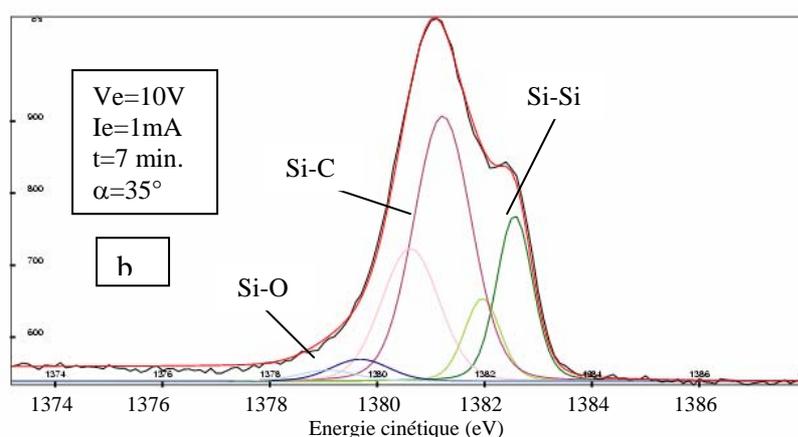
Dans cette partie de nos recherches nous sommes appelés à séparer plusieurs contributions du carbone, en particulier les carbones du type diamant et graphite, dont les énergies de liaison sont distantes de moins d'un électron-volt. Cela nécessite une très bonne résolution. C'est pourquoi nous avons eu recours à un appareillage fonctionnant avec un spectromètre VSW-HAC 150 (analyseur de 150 mm, collection des signaux par barrettes de photodiodes) et la raie monochromatée  $\text{AlK}_\alpha$  d'énergie 1486,6 eV avec un courant de 20 mA comme source de photons. L'énergie des électrons bombardant l'anode et l'énergie de passage des électrons (FAT) sont respectivement 14 keV et 22 eV. Pour illustrer l'intérêt de cette source monochromatée, nous pouvons considérer un niveau de cœur C 1s de largeur à mi-hauteur typique de 0,42 eV et une résolution expérimentale de 0,65 eV. En considérant l'équation (V-22) et sachant que la largeur de raie  $\text{Al K}_\alpha$  de la source monochromatée est de 0,4 eV [25], la largeur mesurée du photopic sera de 0,9 eV. Ceci montre l'intérêt de travailler avec une source monochromatée et d'enregistrer des photopics de largeur plus faible ce qui nous rend plus à même de discerner deux contributions proches en énergie l'une de l'autre, correspondant à deux états chimiques d'un même élément. Pour une contribution simple, la forme générale d'un niveau de cœur est constituée par la convolution de trois courbes après soustraction d'un fond continu itératif de type Shirley [32]: a) une lorentzienne qui correspond à la distribution énergétique des électrons du seuil excité. Cette lorentzienne présente une asymétrie  $\alpha$  et une largeur  $\Gamma$  (largeur naturelle de raie).  $\alpha$  est nul dans le cas des semi-conducteurs mais pas pour les conducteurs, b) une fonction gaussienne représentant les interactions électrons-phonons (largeur  $\gamma$ ), négligeable dans notre cas, c) une gaussienne due à l'élargissement expérimental ( $\Delta E$ ), qui est une constante fixée par la configuration expérimentale et notamment par la largeur des fentes, la taille des hémisphères et le mode de retardement (FAT) de l'analyseur.

Pour les raies de C 1s des références, les valeurs obtenues sont typiquement de  $\alpha = 0$ ,  $\Gamma = 0,21\text{eV}$  [33]. Pour le silicium Si  $2p_{3/2,1/2}$  les valeurs sont  $\Gamma = 0,22\text{ eV}$  pour la contribution élémentaire et oxyde, et  $\Gamma = 0,25\text{ eV}$  pour la contribution de carbure. Les intensités relatives et l'écart en énergies entre les contributions des états  $3/2$  et  $1/2$  sont respectivement de 2 et 0,6 eV [30]. Les figures V-11a et V-11b montrent le résultat d'une décomposition spectrale sur les raies C 1s et Si 2p, respectivement.

*Figure V-11a. Décomposition du spectre C1s obtenu par analyse de photoémission XPS avec une source monochromatique.*

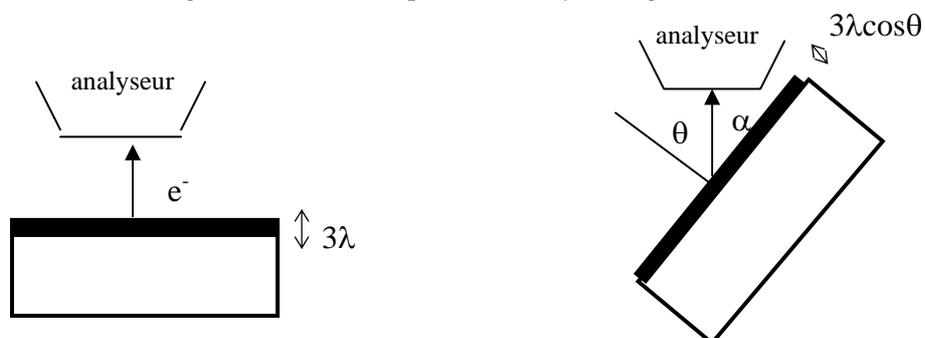


FigureV-11b. Décomposition spectrale du spectre Si 2p, obtenue par l'analyse de photoémission XPS avec une source monochromatique. Dans la décomposition nous avons tenu compte des contributions de Si2p<sub>3/2</sub> et Si 2p<sub>1/2</sub> dans le rapport d'intensités 2 :1 et avec un déplacement chimique de 0,6 eV.



Nous avons effectué des mesures en angle, sur les échantillons obtenus après différents temps de nucléation ( $t_n = 7$  et  $11$  min) pour étudier la proche surface. La technique de mesure consiste à varier l'angle  $\theta$  entre la surface de l'échantillon et l'analyseur. Pour une profondeur d'échappement  $3\lambda$  des photoélectrons, l'épaisseur sondée varie en  $\cos\theta$  (figureV-12).

Figure V-12. Principe de l'analyse angulaire.



Cette technique peut donc s'avérer utile pour discriminer entre le modèle de nucléation par diffusion de surface et le modèle par implantation superficielle de carbone. En effet lorsque

l'angle  $\theta$  de la normale à la surface avec la direction de l'analyseur varie, la profondeur d'échappement des électrons varie comme  $3\lambda\cos\theta$ . Les figures V-13a-d représentent respectivement les spectres déconvolués obtenus sous différents angles  $\theta$  pour les niveaux de cœur C1s et Si 2p à 7 et 11 minutes de nucléation.

Deux contributions majeures sont mises en évidence au niveau du silicium, l'une à 99,6 eV correspondant au silicium élémentaire, l'autre à 101 eV correspondant au carbure de silicium. Une petite contribution vers 102,6 eV indique la présence d'un peu d'oxyde SiO<sub>2</sub>. On note que la contribution du carbure augmente en proportions relatives quand l'angle  $\theta$  diminue. Ceci est en accord avec l'hypothèse que la surface initiale de silicium est recouverte par une couche de carbure de silicium d'épaisseur  $d$ . On peut modéliser la variation du rapport des intensités de photoémission  $I(\text{SiC}) / I(\text{Si})$  à partir d'un modèle simple supposant une couche uniforme de carbure d'épaisseur  $d$  à partir de l'expression V-18,

$$I(\text{SiC}) / I(\text{Si}) = (n_{\text{SiC}}/n_{\text{Si}}) \cdot (\lambda_{\text{SiC}}/\lambda_{\text{Si}}) \cdot [1 - \exp(-d / (\lambda_{\text{SiC}} \cdot \cos\theta))] / [\exp(-d / (\lambda_{\text{SiC}} \cdot \cos\theta))] \quad (\text{V-24})$$

où  $n_{\text{SiC}}$  et  $n_{\text{Si}}$  sont les densités atomiques en atomes de silicium dans SiC et Si, respectivement, et  $\lambda_{\text{SiC}}$  et  $\lambda_{\text{Si}}$  sont les libres parcours moyens des électrons à l'énergie cinétique correspondant au niveau de cœur Si2p dans SiC et Si, respectivement [20].

Tableau V-6. Paramètres expérimentaux dans la configuration d'analyse

M(j)	SiC	Si	SiO <sub>2</sub>	a-C	Diamant	CSi	Graphite
K (niveau de coeur)	2p <sub>3/2,1/2</sub>	2p <sub>3/2,1/2</sub>	2p <sub>3/2,1/2</sub>	1s	1s	1s	1s
E <sub>k</sub> (j, K)	1152,9	1154,3	1149,5	967,6	971,8	973,25	972
$\lambda_{(E_k=1200 \text{ eV})}$	16 <sup>(5)</sup>	25 <sup>(4)</sup>	26 <sup>(3,4)</sup>	16 <sup>(1)</sup>	12 <sup>(2)</sup>	16 <sup>(5)</sup>	34 <sup>(2)</sup>
$\lambda_{(E_k=1385 \text{ eV})}$	18 <sup>(5)</sup>	28 <sup>(4)</sup>	29 <sup>(3,4)</sup>	14 <sup>(1)</sup>	13 <sup>(2)</sup>	18 <sup>(5)</sup>	38 <sup>(2)</sup>
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,22	2,33	2,28		3,51	3,22	2,25
A <sub>j</sub> (mol/g)	40	28	60	12	12	40	12
d (mol/cm <sup>3</sup> )	0,0281	0,083	0,0127	0,167	0,293	0,0281	0,1875

(i) : valeur extrapolé, (1) Scofield 1976<sup>[i]</sup>, (2) Pate 1984<sup>[iii]</sup>, (3) Tanuma 1990<sup>[iii]</sup>, (4) Flitsch 1975<sup>[iv]</sup>, (5) Wheeler 1987<sup>[v]</sup>

La décroissance relative du silicium peut ainsi être modélisée et on peut en tirer l'épaisseur de la couche d. Les paramètres utilisés pour ces calculs sont rassemblés dans le Tableau V-6. A partir de l'expression V-24 et des données du Tableau V-6, on peut estimer l'épaisseur équivalente de carbure à environ 2 nm.

Dans le cas des niveaux de cœur C1s on peut ajuster les spectres avec trois contributions majeures. L'une à 283,5 eV correspond à du carbure de silicium et représente dans tous les cas la contribution principale. Les autres contributions sont à 284,6 et 285,5 eV environ. La première peut être attribuée à du carbone amorphe ou à tout autre carbone contenant des liaisons  $sp^2$  tandis que le second à haute énergie peut être attribué à du carbone diamant. On met nettement en évidence que cette contribution passe par un maximum en proportions relatives pour les deux échantillons. Ce résultat est en accord avec le modèle de l'implantation superficielle du carbone diamant alors que dans le modèle de diffusion de surface la proportion en carbone diamant doit continûment décroître avec l'angle  $\theta$ . Des calculs sont en cours pour modéliser ce comportement.

*Tableau V-7. La concentration de  $C sp^3$  (%) en fonction de l'angle  $\theta$  pour 7 et 11 min. de nucléation.*

Temps de nucl. (min)	$\theta$ (deg)	$C sp^3$ (%)
<b>7</b>	15	13,0
	20	13,7
	25	15,0
	35	14,5
	50	9,3
	90	7,6
<b>11</b>	15	15,0
	25	21,0
	35	17,0
	50	16,0
	90	8,7

Le tableau V-7 présente le pourcentage du carbone du type diamant ( $C sp^3$ ), obtenu à partir des spectres déconvolués (Fig.13a-b) en calculant la surface du spectre  $C sp^3$  par rapport à la surface totale en fonction de l'angle  $\theta$ . Ces calculs sont effectués pour 7 et 11 minutes de nucléation.

Figure V-13a. Décomposition des spectres XPS monochromatiques de Cls obtenus pour différents angles  $\theta$  entre le substrat et l'analyseur :  $\theta = 15, 20, 25, 35, 50$  et  $90$  degrés, respectivement. Le temps de nucléation est de 7 min.

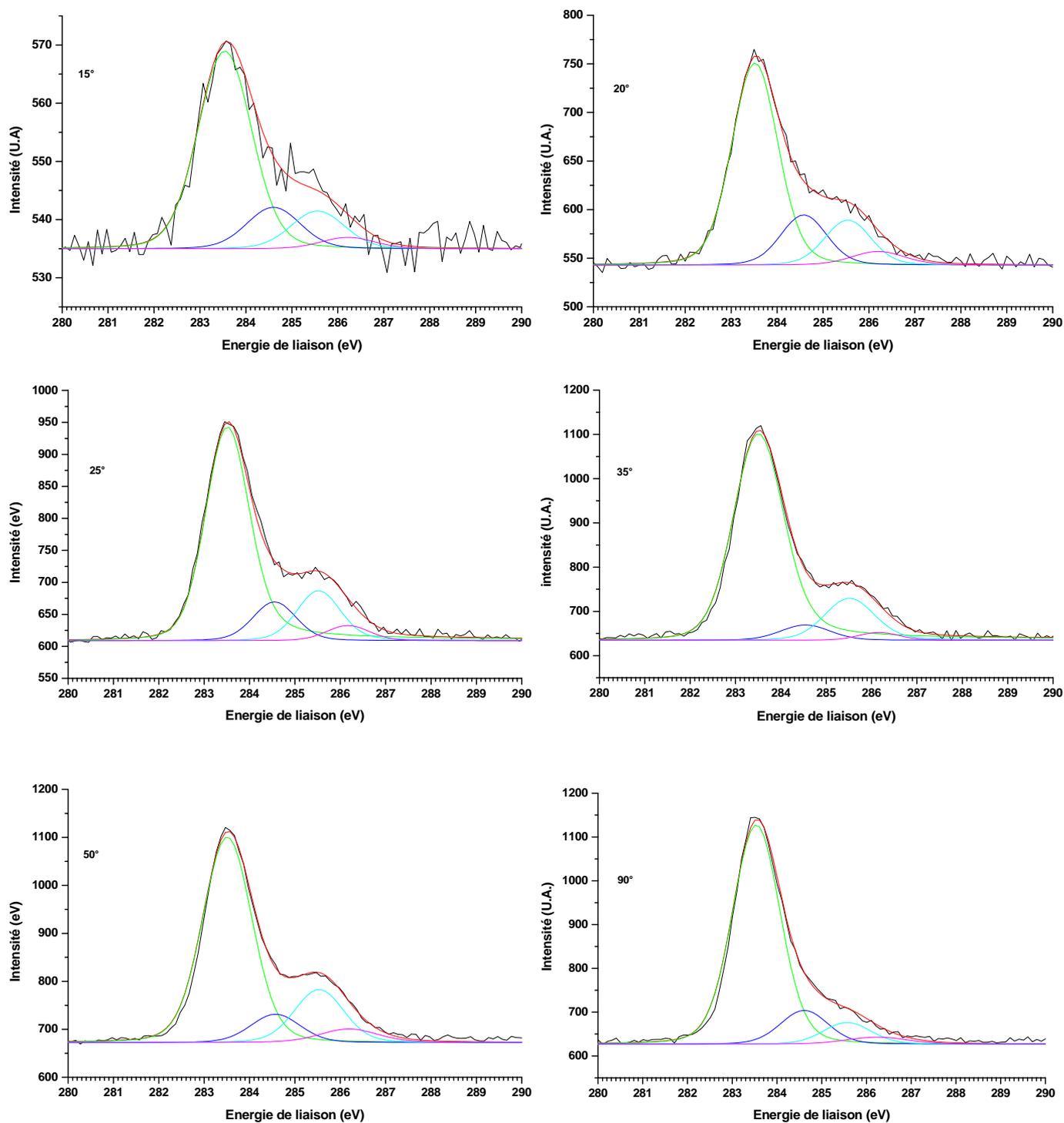


Figure V-13b. Décomposition des spectres XPS monochromatiques de Cls obtenus pour différents angles entre le substrat et l'analyseur : 15, 25, 35, 50, et 90 degré. Le temps de nucléation est de 11 min.

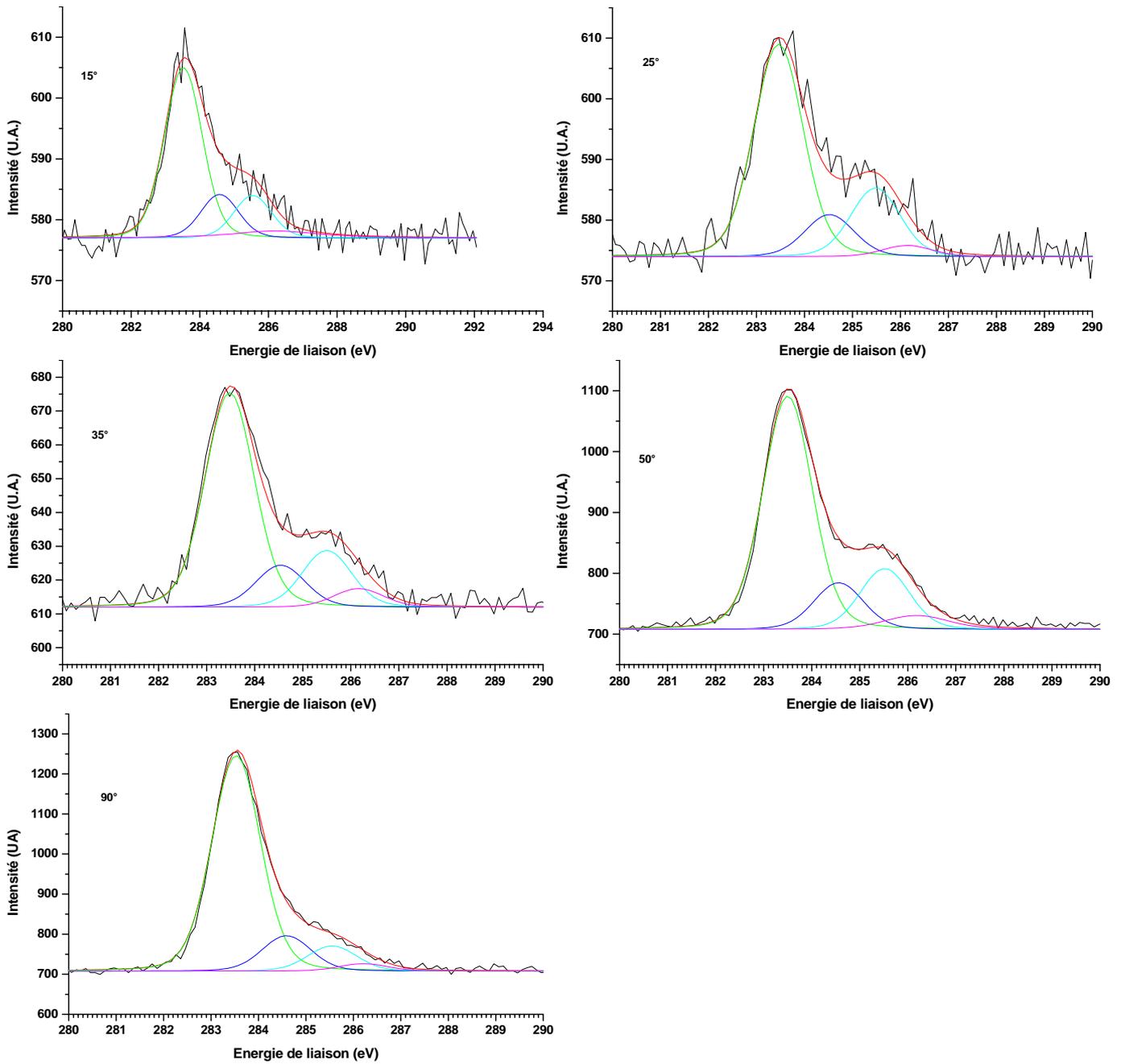


Figure V-13c. La décomposition des spectres XPS monochromatiques de Si 2p obtenus pour différents angles entre le substrat et l'analyseur : 15, 20, 25, 35, 50, et 90 degré. Le temps de nucléation est de 7 min.

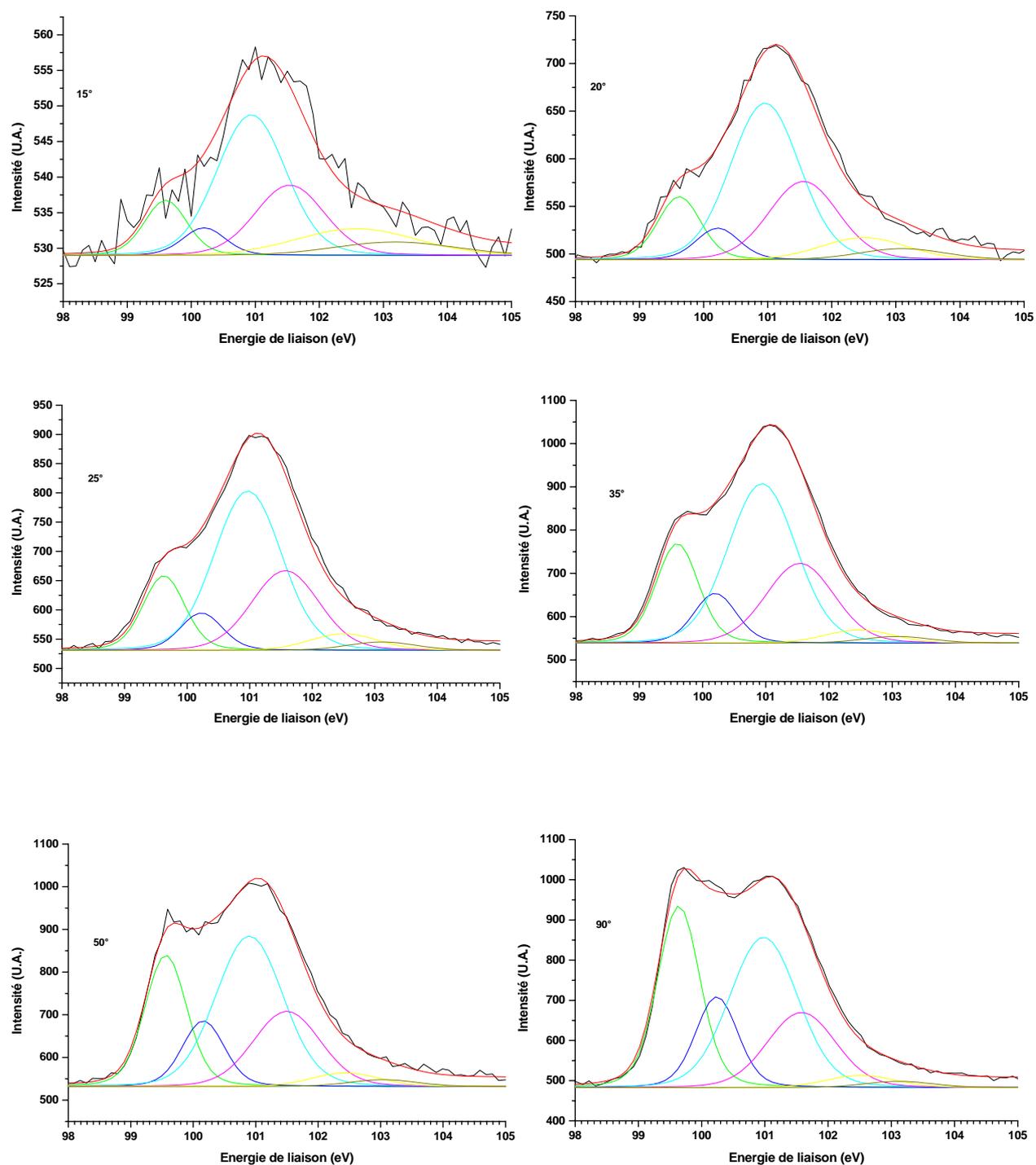
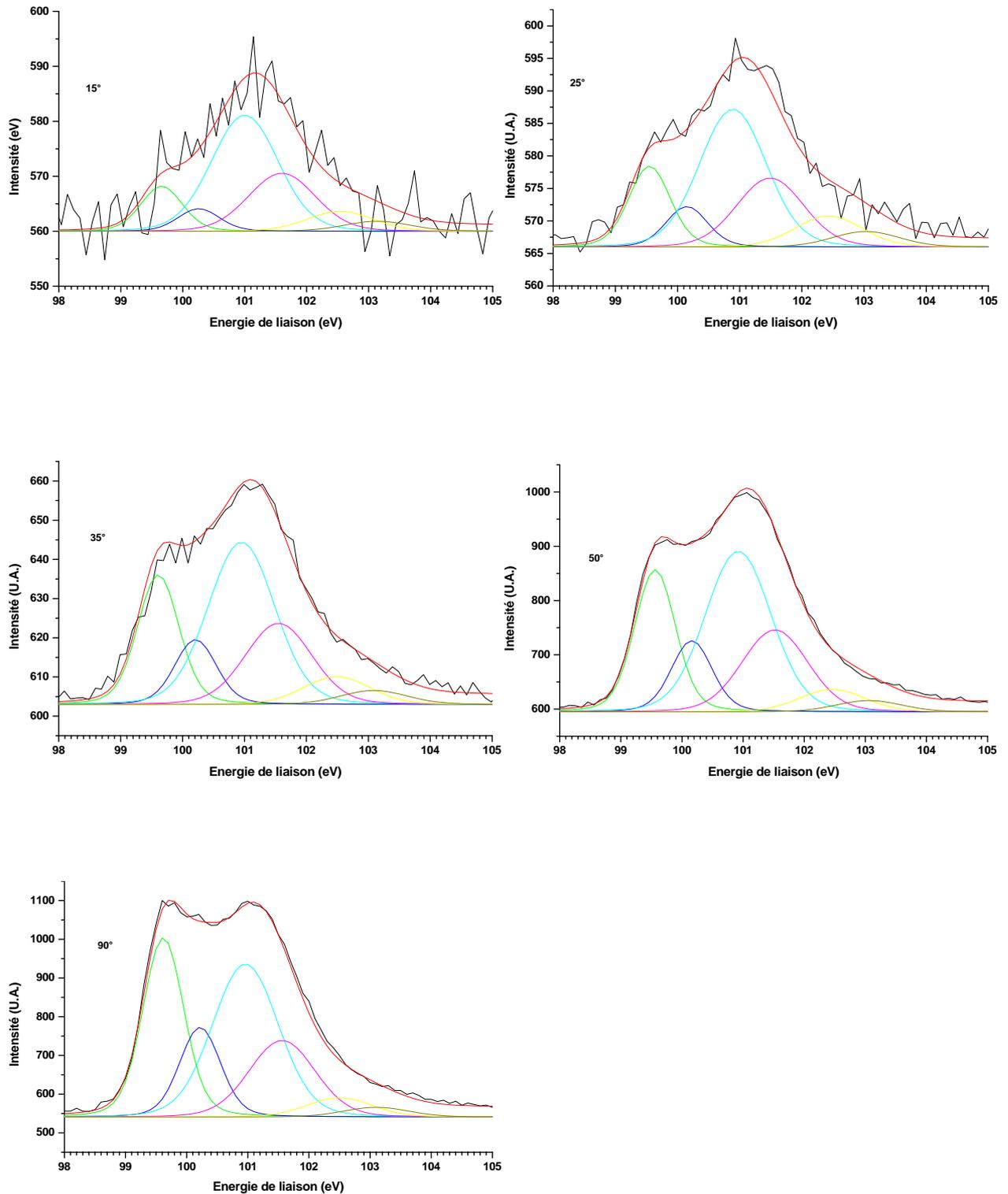
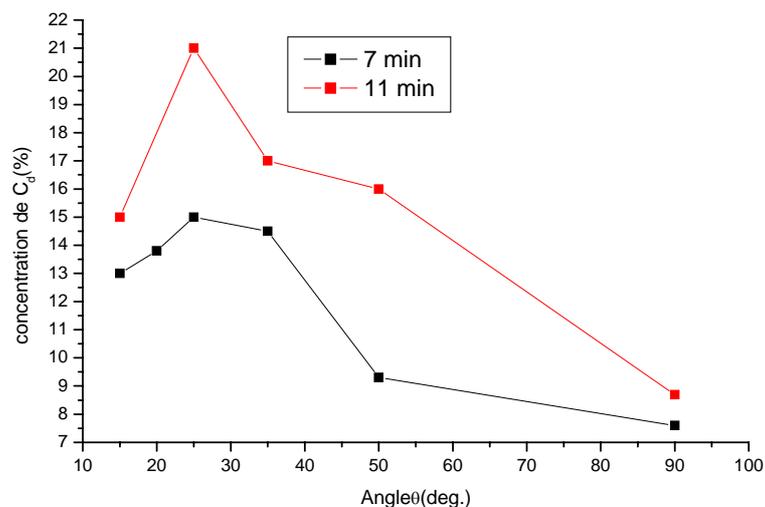


Figure V-13d. La décomposition des spectres XPS monochromatiques de Si 2p obtenus pour différents angles entre le substrat et l'analyseur : 15, 25, 35, 50, et 90 degré. Le temps de nucléation est de 11 min.



La figure V- 14 représente la variation de la concentration du carbone  $sp^3$  en fonction de l'angle  $\theta$  , qui est lui même , lié à la profondeur de la région analysée sur la surface de l'échantillon.

*Figure V-14. La variation de la concentration de  $C\ sp^3$  en fonction de l'angle (proportionnel à la profondeur).*



Dans les deux cas, nous observons une augmentation de la concentration de  $C\ sp^3$  au fur et à mesure qu'on s'approche de la surface et puis un maximum à  $\theta = 25^\circ$  . Le profil du carbone  $sp^3$  dans le SiC est en accord avec le modèle de subplantation.

### V-3.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique du premier stade de la nucléation. Les photos MEB ont prouvé la présence des particules du diamant après 11 min de nucléation , mais en raison de la limite de la détection du microscope, il est possible qu'elles se forment avant. Passant de 11 à 15 minutes, l'augmentation de la densité de nucléation est foudroyante. Pour les temps plus longs la densité de nucléation reste à peu près la même, c.à.d  $\sim 10^9\ cm^{-2}$ . Ce comportement est en accord avec la simulation effectuée par Jiang et col.[5].

Les mesures électriques de l'évolution du courant d'extraction ont mis en évidence 6 régions durant la polarisation du substrat. La première présente une stabilité du courant et puis autour de 10 min en région 2, on observe une faible augmentation du courant. Ensuite dans la région 3, le courant se stabilise. Ces 3 premières régions à notre avis correspondent au temps d'incubation et à la formation des germes du diamant, puis à l'augmentation de la densité des nucléi, et à la stabilisation de leur densité, respectivement. La région 4 avec une forte augmentation du courant, la 5 avec une deuxième stabilité, et la région 6 avec la diminution du courant, correspondent à la phase de la croissance des nucléi. Dans cette phase suivant la compétition entre la formation et la dégradation du diamant, nous observons respectivement, une augmentation ou une diminution du courant d'extraction.

La spectroscopie Auger montre clairement la transition de phase de type carbure à une transition de type diamant lorsqu'on passe de 2 min à 25 min de polarisation. La décomposition du spectre Si2p et C1s, nous a permis a) de calculer l'épaisseur de la couche carbure à environ 2 nm, et 2) de confirmer le modèle de l'implantation ionique dans le cas du système DC HFCVD, respectivement. La modélisation mathématique de l'évolution du carbone du type diamant à l'aide des données de XPS monochromaté est en cours. Il est important de vérifier les résultats obtenus concernant l'implantation superficielle par des simulations numériques du type monte carlo.

## Références :

1. X. Jiang, C.-P. Klages, Phys. Status Solidi, **A154** (1996) 175.
2. Y. Liao, C. H. Li, Z. Y. Ye, C. Chang, G. Z. Wang, R. C. Fang, Diam. Relat. Mater., **9** (2000) 1716.
3. S. F. Yoon, K. H. Tan, Rusli, J. Ahn, Q. F. Huang, Diam. Relat. Mater., **9** (2000) 2024.
4. Sz. Katai, Z. Tass, Gy. Hars, P. Deak, J. Appl. Phys., **86** (1999) 5549.
5. X. Jiang, W. J. Zhang, C.-P. Klages, Phys. Rev. B, **58** (1998) 7064.
6. P. Mahalingam, H. Liu, D.S. Dandy, J. Appl. Phys., **81** (1997) 1966.
7. Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, , Phys. Rev. **B41** ( 1990) 10468.
8. M. Tomellini, R. Pollini, V. Sessa, J. Appl. Phys. **70** ( 1991) 7573.
9. Saada, Thèse, INPL, Nancy, 2001.
10. M. Schreck, T. Baur, S. Stritzker, Diam. Relat. Mater., **4** (1995) 553.
11. B. R. Stoner, G. –H. M. Ma, D. S. Wolter, J. T. Glass, Phys. Rev., **B45** (1992) 11067.
12. D. K. Milne, G. Roberts, P. P. John, M. G. Jubber, M. Liehr, J. I. B. Wilson, Diam. Relat. Mater. **4** (1995) 394.
13. Ch. Wild, P. Koidl, W. Muller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, Diam. Relat. Mater., **2** (1993) 158.
14. G. T. Mearini, I. L. Krainsky, J. A. Dayton, X. Wang, C. A. Zorman, J. C. Angus, D. F. Hauffmann, D. F. Anderson, Appl. Phys. Lett., **66** ( 1995) 242.
15. P. John, D. K. Milne, G. Roberts, M. G. Jubber, M. Liehr, J.I. B. Wilson, J. Mater. Res., **9** (1994) 3083.
16. J. S. Lee, K. S. Liu, I. N. Lin, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 1555.
17. X. Jiang, W. J. Zhang, M. Paul, C.-P. Klages, Appl. Phys. Lett., **68** ( 1996) 1927.
18. J.W. Christian., in “ Theory of Transformation in Metals and Alloys ”, Pergamon Press, London, 1975.
19. D. E. Ramaker, J. Vac. Sci. Technol., **A7** (1989) 1614.
20. L. Demuyne, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995.
21. P. Lurie, J. Wilson, Surf. Sci., **65** ( 1977 ) 476.
22. P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, Appl. Surf. Sci., **136** (1998)105.
23. J. M. Lannon, JR. J. S. Gold, C. D. Stinespring, in”Diamond, SiC and Nitride Wide Bandgap Semiconductors”,eds: C. H. Carter, Jr, G. Goldenblat, S. Nakamura, R. J. Nemanich, MRS Bultin, **339** (1994) 63.
24. W. Spicer, Phys. Rev., **112** (1958) 114.

25. D. Briggs, M. P. Seah, in “ Practical surface analysis by Auger and X- ray Photoelectron spectroscopy”, John Wiley & Sons Ltd., 1983.
26. S. Tougaard, Surf. Interf. Anal. **11** (1988) 453.
27. M. Reynaud- Pijolat, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Lyon I, 1979.
28. M.P. Seah, Surf. Interf. Anal., **20** (1993) 243.
29. R. J. Reilman, A. Msezane, S. T. Manson, J. Electron. Spectr. Rel.Phenn., **5** (1976) 725.
30. J. H. Scofield, J. Electron Spectrosc., **8** (1976) 129.
31. S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys., **C9** (1970) 291.
32. D. A. Shirley, Phys. Rev., **B5** (1972) 4709.
33. F. Sette, G. K. Wertheim, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, C. T. Chou, Phys. Rev., **B41** (1990) 9766.

---

<sup>i</sup> J.H. Scofield, J. Electron Spectr. Rel. Phen., **8** (1976) 129

<sup>ii</sup> B.B. Pate and al., J. Vac. Sci. Techn., **A2** (1984) 957

<sup>iii</sup> S. Tanuma, C.J. Powell and D.R. Penn, J. Electron Spectr. Rel. Phen., **52** (1990) 285

<sup>iv</sup> R. Flitsch and S.I. Raider, J. Vac. Sci. Techn., **12** (1975) 30

<sup>v</sup> D.R. Wheeler and S.V. Pepper, Surf. Interface Anal., **10** (1987) 153

---

## Conclusion Générale

Notre travail avait deux objectifs principaux :

- 1) Obtention d'une densité de nucléation élevée sur Si(100). Pour cela une étude paramétrique de la nucléation a été entreprise à l'aide de la spectrométrie Raman et de la microscopie à balayage (MEB).
- 2) Compréhension du mécanisme de nucléation. Pour cela des études plus spécifiques ont été mesurées par spectrométrie d'émission optique (OES), spectroscopie de photoémission (XPS), spectroscopie des électrons Auger (AES), et mesures des paramètres électriques du courant collecté mesuré sur le substrat (cinétique, caractéristiques courant-tension, etc.).

Dans un premier temps nous avons décrit le nouveau système expérimental CVD mis au point définitivement au cours de ma thèse. Il comprend deux électrodes en molybdène entre lesquelles deux paires de filaments parallèles en tungstène ont été disposées. Cet ensemble mobile permet de contrôler la distance entre le filament et le substrat. Il permet indépendamment i) de créer un plasma stable entre les électrodes et ii) d'extraire des ions et des radicaux ionisés pour bombarder la surface du silicium. La déposition de diamant comprend trois étapes : 1) la gravure et le nettoyage de la surface du substrat(Si(100)) par les ions d'hydrogène à 700°C ; 2) la nucléation avec un plasma d'hydrogène et de méthane; et 3) la croissance HFCVD du diamant avec un mélange approprié d'hydrogène et de méthane sans polarisation.

Par imagerie numérique de l'émission de lumière dans le visible, on met en évidence la présence d'un type de décharge luminescente, visuellement uniforme, recouvrant la surface de l'échantillon dès sa formation. On constate au MEB que sur plus de 80% de la surface de l'échantillon ( $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ), la densité de nucléation est qualitativement homogène.

À l'aide de calculs numériques et dans les conditions de nucléation ( $P = 15$  mbar et température des filament égale à 2000 K) nous avons vérifié que la décharge obéit à la loi collisionnelle de Child et que dans la gaine cathodique, par les collisions élastiques entre les ions et les électrons on peut considérer un régime thermodynamique en équilibre local.

---

La caractéristique  $I_e$ - $V_e$  du processus de polarisation montre qu'il existe une relation linéaire entre la tension d'extraction ( $V_e$ ) et le courant collecté par le substrat ( $I_e$ ), dans la gamme des tensions d'extraction appliquées (5 - 40V). Le courant du plasma ( $I_p$ ) suit également une relation linéaire avec  $I_e$ . Cela signifie que le système est bien dans un régime de décharge anormale luminescente. On constate également qu'on peut obtenir un courant d'extraction approprié de 1 mA pour une tension d'extraction faible, ce qui permet de minimiser la gravure chimique, la pulvérisation et la formation des défauts sur le substrat ainsi que l'émission des électrons secondaires dus au bombardement ionique. Nous avons étudié l'effet de la concentration du méthane sur le courant d'extraction. On a pu constater que l'augmentation de la concentration du méthane dans le mélange  $CH_4 + H_2$  diminue le courant d'extraction et nous avons proposé l'augmentation de la densité électronique sur la surface comme une explication plausible. En conclusion de cette étude, la densité de nucléation est bien contrôlée par les paramètres électriques d'extraction (courant et tension d'extraction), ce que nous cherchions au départ.

Dans un second temps, nous avons traité des mesures optiques de la décharge secondaire en relation avec les densités de nucléation du diamant. La spectroscopie d'émission optique (OES) a été utilisée pour étudier les espèces chimiques présentes près de la surface (1 mm au dessus de substrat) en relation avec les paramètres de nucléation. La résolution du système est de 3 nm et la gamme spectrale étudiée s'étend de 400 à 700 nm. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration de méthane favorise la formation d'espèces actives comme CH,  $CH^+$ ,  $H_\beta$  et  $C_2^+$ . Nous avons montré que l'intensité relative du rapport  $H_\beta/H_\alpha$ , caractéristique de la température électronique dans le plasma au voisinage de la surface, augmente lorsque la concentration de méthane augmente. La température moyenne de l'électron plus forte conduit à une activation plus intense de la phase gazeuse qui induit une augmentation de la nucléation de diamant. On remarque que pour  $CH_4 > 2\%$ , la variation de  $C_2^+$  est plus rapide par rapport à CH et  $CH^+$ . Or on a constaté par spectroscopie Raman et MEB que l'augmentation de l'espèce  $C_2^+$  dans le plasma aboutit à la déposition du carbone  $sp^2$  pendant la nucléation. La variation du courant d'extraction joue un rôle à peu près identique à celui de la concentration. Mais la tension d'extraction présente une valeur optimale où la concentration de CH et d'hydrogène atomique est maximale par rapport à celle de  $C_2$ . L'étude paramétrique effectuée par Raman confirme la présence de cette valeur optimale pour laquelle les défauts chimiques sont moins présents tandis que la densité de nucléation est élevée.

---

Dans un troisième temps, nous avons effectué une étude paramétrique de la nucléation par le procédé DCHFCVD menée à l'aide de la spectrométrie Raman et de la microscopie à balayage. Nous avons montré que la distance entre le filament et le substrat pendant la nucléation est un paramètre critique pour la nucléation. Une distance de 4 mm a été choisie pour l'étape de nucléation. Au-dessus de cette distance, la densité de nucléation est faible et la qualité du diamant déposé se dégrade tandis que la phase non diamant est présente comme la montre la spectroscopie Raman. En-dessous de cette valeur, l'homogénéité du dépôt est compromise. Nous avons étudié l'effet de la température de nucléation dans la gamme de 600-850°C sur la qualité du diamant DCHFCVD. On obtient très peu de différences entre les différentes températures. Cela montre bien que dans notre système, l'effet ionique est prédominant par rapport à l'effet thermique durant la nucléation. Un autre paramètre étudié est la tension de polarisation  $V_e$  qui a varié de 5 à 30V. En dessous d'environ 10V on remarque l'absence de nucléation. Au-dessus d'environ 10V, la nucléation commence et après 15 minutes de nucléation et une heure de dépôt, nous observons toujours un dépôt homogène et recouvrant totalement de diamant la surface. De 10 à 20V une différence légère est observée dans les spectres Raman. Au fur et à mesure que la tension dans cette gamme augmente la contribution de la phase non diamant augmente. Au-dessus de 25V, la dégradation de la qualité du diamant est rapide. Nous avons déjà vu que la spectroscopie d'émission optique présentait un changement de la concentration des espèces gazeuses présentes sur la surface lorsqu'on varie la tension d'extraction. Pour les tensions élevées l'augmentation de  $C_2$  est plus rapide par rapport aux CH et  $CH^+$ .  $C_2$  favorise la formation de dépôts graphitiques tandis que CH est propice au diamant. De plus l'énergie moyenne des ions augmente, conduisant à la formation plus rapide de défauts par bombardement. Nous avons montré que, pour les mêmes conditions de croissance, la variation de la concentration de méthane pendant la nucléation peut également affecter la densité de nucléation et la qualité du film. En passant de 2% à 3%  $CH_4$  pendant la nucléation, l'augmentation de densité du diamant est remarquable. Les résultats de MEB et de Raman prouvent également le rôle important du temps de nucléation et sur la densité de nucléation et sur la qualité du film du diamant. Pour les temps courts la densité de nucléation est faible et pour les temps longs la dégradation de la qualité du diamant est très importante. C'est pourquoi en nous fondant sur ces résultats expérimentaux nous avons choisi 15 minutes de nucléation, précédemment à l'étape de croissance. A la fin de cette partie nous avons pu améliorer la qualité du film

---

diamant en interposant une étape supplémentaire de gravure par l'hydrogène entre l'étape de nucléation et l'étape de croissance.

Dans un dernier temps, nous avons étudié les premiers stades de la nucléation du diamant. Pour cela une série d'échantillons a été préparée avec des temps de nucléation variables de 2 à 25 minutes. Ces échantillons ont ensuite été étudiés in situ par AES et ex situ par XPS avec une source d'Al monochromatique de bonne résolution. Les résultats obtenus prouvent qu'après 2 minutes de nucléation une couche de carbure de silicium se forme et que le diamant n'est observé qu'après un temps d'incubation. Par ailleurs à l'aide du MEB on a pu mettre en évidence la présence de particules de diamant après 10 minutes de nucléation. La déconvolution des spectres C 1s et les calculs qui l'ont complétée ont clairement ratifié le modèle de l'implantation superficielle de carbone dans la formation des nucléi.

Les mesures électriques ont mis en évidence une légère augmentation du courant ( $I_e$ ) après environ 10 minutes de polarisation pour une tension d'extraction de 10V. Ensuite le courant varie peu dans le temps, mais après 40 minutes de polarisation, on observe une deuxième augmentation du courant qui est cette fois beaucoup plus intense. Cette augmentation du courant est liée au coefficient d'émission secondaire du diamant, nettement supérieur à tous les autres éléments présents à la surface. D'après les résultats de MEB et AES, nous suggérons que la première variation du courant est due à la nucléation du diamant, les nucléi de diamant étant révélés en surface après implantation superficielle du carbone et gravure du substrat, tandis que la deuxième correspond au démarrage de la croissance des agrégats de diamant. Nous montrons que cette augmentation est liée à une augmentation significative de l'émission d'électrons secondaires par les grains de diamant. Nous avons également développé un modèle qui permet de suivre le taux de couverture de la surface de l'échantillon par les grains diamant à partir de la mesure de l'intensité du courant d'extraction  $I_e$ . Cette cinétique obéit à une loi de nucléation-croissance de type Avrami.

En conclusion, nous avons pu montrer qu'avec un plasma de type décharge lumineuse (glow discharge) visuellement uniforme sur la surface et en optimisant les différents paramètres de nucléation par le procédé DCHFCVD, nous avons obtenu des films homogènes étendus de diamant. Cependant il reste à optimiser l'orientation des nucléi sur le substrat. L'une des méthodes pourrait être le bombardement de la surface après l'étape de nucléation ou de croissance en utilisant le principe de la gravure privilégiée pour améliorer l'orientation des nucléi. Une étude paramétrique de cette étape supplémentaire peut nous conduire à la

---

formation de nucléi orientés, ceci dans le but d'obtenir un dépôt de diamant hautement orienté et ensuite un dépôt hétéroépitaxial de diamant.

## Annexe A. Introduction aux plasmas

### *°Historique*

Le mot plasma, qui désigne un ensemble de particules chargées macroscopiquement neutres fut proposé par le physicien américain Langmuir en 1923. C'est dans les années 1920 que les premiers travaux sur les plasmas furent exécutés par Langmuir, Tonk et leurs collaborateurs. Les débuts de la physique des plasmas modernes se situent autour de 1952, quand on chercha à contrôler, via des réacteurs, l'énorme quantité d'énergie dégagée par des processus de fusion thermonucléaire. Jusqu'à cette date les expériences de fusion furent quasi exclusivement menées dans des buts militaires. Ce fut grâce à ces recherches qu'on arriva à la construction de la bombe H et aux essais de Bikini en 1948.

Parmi les différents types de plasmas, les plus connus communément sont les tubes de néon et l'étincelle de l'éclair, mais peu de gens y reconnaissent du plasma. L'éclair induit électriquement est le seul type de plasma produit naturellement.

Tableau A- 1.Comparaison entre les deux types de plasma

Type de plasma	Thermique	Electrique
Densité	$n_i \sim n_e$	$n_i \sim n_e$
$\alpha$	$\alpha < 1$	$\alpha < 10^{-4}$
Température	$T_i \sim T_e \sim T_g$ 4000-20000 K	$T_e \gg T_g, T_e > T_i > T_g$ $T_e \sim 1-10V (10^4-10^5 K)$
Équilibre thermique	OUI	NON

Il existe deux types essentiels de plasmas, les plasmas thermiques et les plasmas électriques (Tableau A-1) qui se distinguent essentiellement par le degré d'ionisation  $\alpha$ . Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par

$$\alpha = n_e / n_e + n_g \quad (A-1)$$

où  $n$  est la densité et les indices e, i, et g représentent l'électron, l'ion et le gaz, respectivement.

### ° *Plasma thermique*

Le plasma contient des atomes/molécules neutres (g), des ions (i) et des électrons (e). Le gaz est chauffé à une température suffisamment élevée pour une ionisation partielle ou complète. Les espèces présentes sont alors en équilibre thermique les unes avec les autres, telles que :

$$T_i \sim T_e \sim T_g \quad (\text{A-2})$$

Les densités des ions et des électrons peuvent, si la température est suffisamment élevée, être comparables à la densité du gaz neutre (Tableau A-1). Quel que soit le degré d'ionisation, par définition, la densité des électrons et des ions est à peu près égale. Donc sur une échelle étendue, le plasma en lui-même va présenter une neutralité de charge. Dans un plasma le champ électrique d'une particule chargée produit localement un effet d'écran par les mouvements thermiques aléatoires des autres particules chargées du plasma. La redistribution immédiate des électrons autour de la charge d'espace se fait de manière à ce que le champ électrique créé par la charge d'espace s'annule. Néanmoins, à cause de l'énergie cinétique des électrons  $T_e$ , une densité significative de charges peut spontanément exister dans le plasma, si l'énergie de la charge locale est plus petite que  $T_e$ . La distance au-delà de laquelle le champ est nul est défini par la longueur de Debye. Elle est donnée par :

$$\lambda_D = (\epsilon_0 k T_e / e^2 n_e)^{1/2} \quad (\text{A-3})$$

qui équivaut à

$$\lambda_D = (\epsilon_0 v_{th} / e^2 n_e)^{1/2} \quad (\text{A-4})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité de la charge d'espace libre,  $v_{th}$  la vitesse thermique des électrons et  $k$  la constante de Boltzmann. Les plasmas utilisés dans les réacteurs à fusion sont du type thermique. L'un des désavantages des plasmas thermiques est leur caractère destructif par leur température élevée au contact des matériaux.

### ° *Plasma électrique*

En exploitant les propriétés électriques du plasma, nous pouvons éviter la nécessité d'utiliser des températures élevées. A cause de la présence des particules chargées (électrons et ions), nous pouvons les chauffer en appliquant un champ électrique, tout en gardant fixes les températures des atomes gazeux neutres (température ambiante). Notamment les électrons, avec une masse plus faible, sont facilement accélérés et leurs énergies, avec des valeurs de  $T_e$  comprises entre 1 et 10 V qui équivaut à  $10^4$ - $10^5$  K, est suffisante pour ioniser les atomes neutres. Les plasmas induits électriquement sont appelés les décharges et à cause de leurs basses températures, ils sont quelquefois assimilés aux plasmas froids. Par définition le plasma froid est un gaz ionisé qui n'est pas à l'équilibre thermodynamique et dont les seuls électrons sont chauffés. Bien évidemment les décharges ne sont pas en équilibre thermique lorsque

$$T_e \gg T_g \text{ et } T_e > T_i > T_g \quad (\text{A-5})$$

Les deux types de plasmas les plus utilisés induits électriquement sont la décharge en courant continu ou Direct Current glow discharge, créée par l'application d'un potentiel DC, et la décharge radiofréquence ou RF discharge qui utilise un champ électrique de fréquence radio  $\sim 13.56$  MHz.

### **Théorie cinétique de base**

#### ° *Collisions dans le plasma*

Les collisions entre les espèces ont une importance primordiale dans un plasma. En effet, c'est l'impact de l'électron sur les atomes neutres qui engendre l'ionisation, nécessaire pour créer puis entretenir le plasma. Lorsque les particules interagissent, le moment cinétique et l'énergie de système doivent être conservés. Il y a trois types de collisions :

i) Elastique : le moment est distribué entre les particules et l'énergie cinétique totale reste inchangée

$$e^-_{\text{rapide}} + A_{\text{lent}} \rightarrow e^-_{\text{moins rapide}} + A_{\text{moins lent}} \quad \{\text{A-1}\}$$

On remarque que la collision élastique cause un mouvement aléatoire des particules qui à son tour aboutit à des vitesses thermiques satisfaisant la relation

$$v_{th} = (2kT/M)^{1/2} \quad (A-6)$$

avec  $M$  égal à la masse atomique.

ii) Inélastique : le moment est redistribué entre les particules mais une fraction de l'énergie cinétique initiale est transférée à l'énergie interne d'une particule ou plus



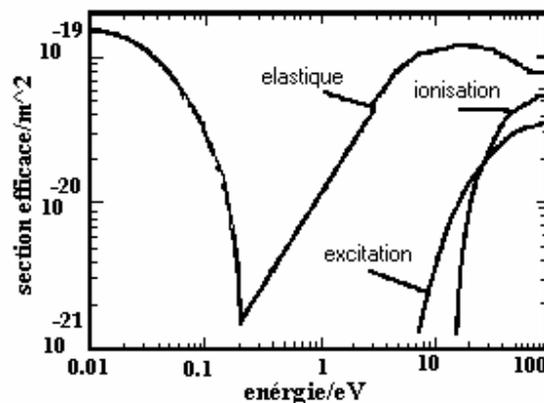
iii) Superélastique : le moment est conservé et l'énergie interne de la particule mise en collision est transférée à l'énergie cinétique.



Il faut également dire qu'après la collision un transfert de charge entre les particules peut se produire tel que :



Figure A-1. Sections efficaces pour les trois types de collision



La figure A-1 montre la section efficace pour les trois types de collision dans le cas du gaz argon. Dans une collision élastique nous avons

$$\sigma = \pi r^2 \quad (\text{A-7})$$

où  $\sigma$  est la section efficace et  $r$  est le rayon de l'atome cible. Considérons le mouvement d'un électron traversant des cibles d'atomes supposés fixe. Le libre parcours moyen  $\lambda$  est donné par la relation :

$$\lambda = 1/n_g \cdot \sigma \quad (\text{A-8})$$

La fréquence de la collision entre l'électron et les atomes cibles  $\nu$  est

$$\nu = v_{th} / \lambda \quad (\text{A-9})$$

qui équivaut à

$$\nu = \sigma \cdot n_g \cdot v = \sigma \cdot n_g \cdot (2k \cdot T / M)^{1/2} \quad (\text{A-10})$$

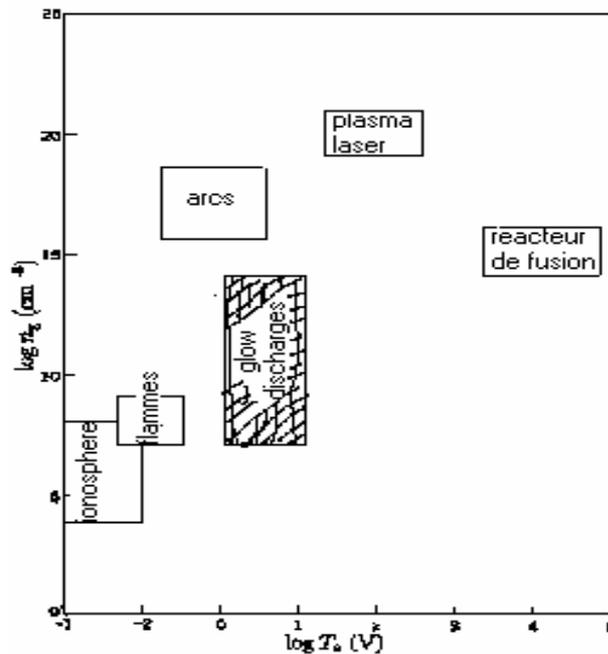
Si on considère les atomes d'argon avec  $M = 40 \cdot 1,67 \cdot 10^{-27}$  Kg,  $r = 1,5 \cdot 10^{-10}$  m,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/k,  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ ; à la température ambiante et à la pression de 15 mbar, on obtient  $n_g \sim 10^{23}$  m<sup>-3</sup>;  $v \sim 3,5 \cdot 10^2$  m/s;  $\lambda \sim 0.03$  mm et  $\nu \sim 12 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup>.

Tous les plasmas ont un certain nombre de propriétés en commun. Ils sont composés d'un nombre égal de charges positives et négatives, agencées sans aucun ordre local et libres de se mouvoir. Une façon de classer les plasmas est de quantifier (i) la densité des porteurs de charge et (ii) l'énergie thermique des électrons. La figure A-2 représente le diagramme de Log  $n_e$  en fonction de Log  $T_e$ . Le type de plasma que nous étudions dans cette thèse est la décharge plasma en courant continu (partie hachurée). Dans notre cas la pression  $P$  pendant le décharge est de 15 mbar et la température du gaz chauffée par un filament est environ de 2000K. Cela implique que  $n_g = P / k T_g \sim 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>. Si le taux d'ionisation est estimé à  $\sim 10^{-4}$ , nous obtenons que  $n_e \sim n_i \sim 10^{12}$  cm<sup>-3</sup> et  $\lambda_D \sim 0,01$  mm. Une autre caractéristique importante de la décharge plasma en courant continu c'est la thermalisation des ions par des atomes neutres à l'état gazeux, tels que

$$T_e \gg T_i \sim T_g \quad (\text{A-11})$$

Tandis que  $T_e$  varie entre 1 à 10V, la température des ions reste au même niveau que celle du gaz neutre (dans notre cas le gaz est chauffé par le filament à 2000K, la température du gaz neutre est  $< 0.2$  V).

Figure A-2. Diagramme de  $\text{Log } n_g$  en fonction de  $\text{Log } T_e$ . La partie hachurée correspond à notre type du plasma.



### ° Etat stationnaire

La plupart des plasmas de laboratoire se trouvent dans un état stationnaire sans avoir un équilibre thermique. Il faut noter que la durée de vie des particules individuelles dans ce genre de plasma peut être de quelques fractions de seconde, alors l'état stationnaire est une sorte d'équilibre dynamique (mais pas thermique). De nos jours, la décharge obtenue à partir d'un courant direct est souvent utilisée pour créer un état stationnaire dynamique où il y a un équilibre entre la production et la perte des particules. Pour prendre une comparaison, un réservoir d'eau maintient un état stationnaire dynamique lorsque le débit d'eau entrant est égal à celui de sortie.

° *Décharge à courant continu. Interaction avec une surface.*

Considérons deux plaques séparées par une distance  $d$ , avec une différence de potentiel  $V_0$  et la pression  $P$  entre les deux. A cause du champ électrique entre les plaques, les électrons émis par la cathode ( $z=0$ ) seront accélérés vers l'anode ( $z = d$ ), créant des paires d'électron-ion par collision avec les atomes neutres suivant l'équation {A-3}. Les ions générés de cette façon et accélérés par le champ vont bombarder la cathode et provoquer l'émission de nouveaux électrons. Le rendement d'émission par bombardement ionique est appelé le coefficient d'émission secondaire  $\gamma_{se}$  (le nombre des électrons émis par ion incident sur une surface), qui dépend du matériau de la cathode. C'est une importante source d'énergie pour l'émission des électrons à partir de la surface aux limites du plasma. Dans le cas des ions positifs, la recombinaison sur la surface, lui fournit une quantité d'énergie équivalant à l'énergie investie pour la production des ions. Si l'énergie des ions est supérieure à deux fois le travail de sortie du matériau de la surface, c.à.d

$$\frac{1}{2} M \cdot v^2 + e \cdot V_i \geq 2 e \cdot \Phi \quad (\text{A-12})$$

Tableau A-2. Coefficients d'émission d'électrons secondaires ( $\gamma_e$ ) pour les ions de faibles énergie (valeurs <KeV).

substrat	ion	$\gamma_e$
Al	Ar <sup>+</sup>	0,12
Cu	Ar <sup>+</sup>	0,06
Si	Ar <sup>+</sup>	0,02
Si	He <sup>+</sup>	0,17
W	Ar <sup>+</sup>	0,10
W	He <sup>+</sup>	0,26
Diamant	H <sup>+</sup>	5,37

où  $\Phi$  est la fonction de travail de sortie,  $M$  la masse de l'ion, et  $e \cdot V_i$  l'énergie d'ionisation, alors en plus de la neutralisation, un électron secondaire peut être émis. Le Tableau A-2 fournit les coefficients d'émission secondaire de quelques éléments significatifs pour de faibles énergies < 1 keV.

Bien que ce mécanisme soit une source importante pour l'émission des électrons, d'autres sources potentielles doivent être signalées. L'émission thermoionique donnée par la relation de Richardson et Dushman :

$$J=AT^2 \exp(-e\Phi /kT) \text{ (en Am}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)} \quad (\text{A-13})$$

est une autre source d'émission d'électrons avec  $j$  la densité électronique et  $A$  une constante qui dépend du matériau utilisé. Les données de l'émission thermoionique pour certains matériaux sont présentées au tableau A-3. On remarque que BaO, ayant un travail de sortie plus petit que les autres dans le tableau, émet davantage d'électrons.

*Tableau A-3. Données de l'émission thermoionique.*

matériaux	$\phi$ (eV)	$A$ ( $\text{A.m}^{-2} \text{ K}^{-2}$ )	Electrons émis ( $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) à 2000K
W	4,5	$6,0.10^5$	$8,2.10^{19}$
BaO	3,4	$2,5.10^4$	$1,7.10^{21}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,8	$1,4.10^4$	$9,5.10^{19}$
Cu	4,4	$6,5.10^5$	$1,4.10^{20}$
Si	4,9	--	--

Le tableau A-4 présente l'énergie d'ionisation pour quelques substances. Les radiations ultraviolettes et les rayons X peuvent également relâcher des électrons par effet de photoémission. L'émission de champ par effet tunnel a lieu pour des tensions seuil de l'ordre de quelques  $\text{V}/\mu\text{m}$  pour le diamant. Un champ électrique d'environ  $10^8 \text{ V/m}$  est suffisant pour arracher les électrons directement de la surface du solide.

Lorsque le degré d'ionisation par le procédé d'émissions secondaires est assez grand, entre les deux électrodes un plasma se forme. Cependant, pour que le plasma soit entretenu, la formation des paires électron-ion doit être suffisante pour compléter la perte des particules chargées sur les électrodes et les parois (dans la direction perpendiculaire à l'axe anode-cathode). A basse pression le procédé d'ionisation devient inefficace, car la probabilité de collision entre l'électron et l'atome neutre est faible. Alors qu'à des pressions trop élevées, les collisions élastiques empêchent les électrons d'atteindre l'énergie qui leur est nécessaire pour ioniser l'atome. La collision ion-atome neutre augmente la perte des ions vers les parois. D'où pour d

fixe, il existe une pression optimale pour l'amorçage du plasma. La figure A-3 présente la variation de la tension d'amorçage en fonction du produit P.d, appelée la courbe de Paschen, qui s'exprime par la formule :

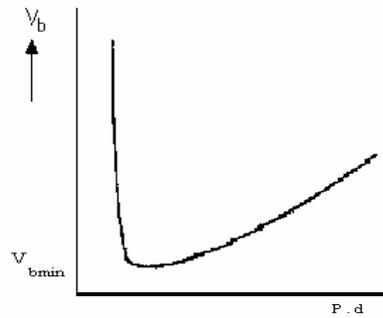
$$V_b = B \cdot P \cdot d / \{ \text{Ln}(A \cdot P \cdot d) - \text{Ln}(\text{Ln}(1 + 1/\gamma_{se})) \}. \quad (\text{A-14})$$

Les constantes A et B sont déterminées empiriquement.

*Tableau A-4. Energies d'excitation (V\*) et l'énergie d'ionisation(V<sub>i</sub>) de certains atomes et molécules.*

gaz	V*(eV)	V <sub>i</sub> (eV)	Processus d'ionisation
H <sub>2</sub>	7,0	15,37 18 26 46	H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> H <sub>2</sub> → H <sup>+</sup> + H + e <sup>-</sup> → H <sup>+</sup> + H + énergie cinétique + e <sup>-</sup> → H <sup>+</sup> + H + énergie cinétique + e <sup>-</sup>
H		13,6	H → H <sup>+</sup>
N <sub>2</sub>	6,3	15,57 24,5	N <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> N <sub>2</sub> → N <sup>+</sup> + N + e <sup>-</sup>
CH <sub>4</sub>		12,61	CH <sub>4</sub> → CH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
O <sub>2</sub>	7,9	12,5 20	O <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> O <sub>2</sub> → O <sup>+</sup> + O + e <sup>-</sup>

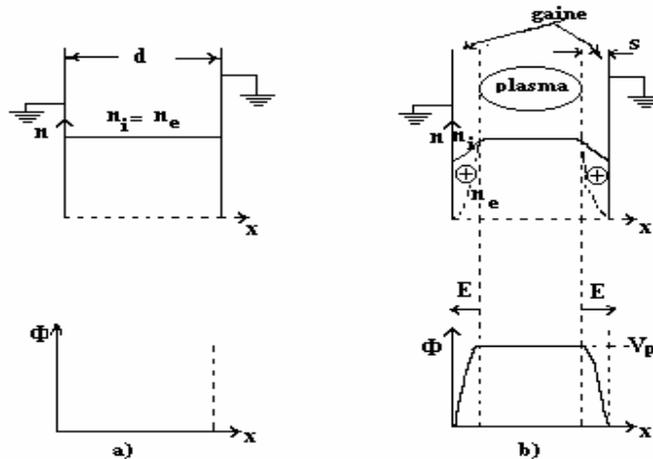
Figure A-3. Variation du voltage d'amorçage en fonction du produit  $P d$ , appelée la courbe de Paschen



° Formation de gaines

Le principe basique aboutissant à la formation de gaines peut être compris à partir de la figure A-4. Considérons d'abord le cas, présenté en figure A-4a, d'un plasma de largeur  $d$ ,

Figure A-4. Formation de la gaine. Densité des ions et des électrons a) avant et b) après la formation de la gaine.



confiné entre deux parois absorbantes reliées à la masse ( $\phi = 0V$ ). Avec la neutralité de charges ( $n_e \sim n_i$ ) le potentiel électrique  $\phi$  et le champ électrique  $E_x$  sont nuls partout. Les électrons plus

rapides ne sont pas retenus par le plasma et sont absorbés rapidement par les parois. Dans une échelle courte de temps (Fig.A-4b), cela aboutit à la formation d'un espace de charge positif ( $s \ll d$ ) près des parois, dû à la présence d'ions plus inertes (c.à.d  $n_e \ll n_i$ ). Cet espace de charge positif présente un profil de potentiel  $\phi(x)$ , avec la valeur positive  $V_p$  dans le plasma, et tombant rapidement à zéro près des parois. Puisque le champ électrique est dirigé du plasma vers les parois, les électrons chargés négativement sont retenus dans le plasma et les ions chargés positivement en entrant dans la gaine sont attirés par les parois. Tant que le processus d'ionisation dans le plasma peut produire suffisamment d'ions, le profil du potentiel peut rester stationnaire. La valeur typique de  $V_p$  est autour de quelques  $T_e$  (1-10V), quantité nécessaire pour enfermer la plupart des électrons.

L'épaisseur de gaine,  $s$ , est déterminée en résolvant l'équation de Poisson dans cette région. Si  $V_p$  et  $n_s$  (la densité de charge dans la gaine) sont donnés,  $s$  doit être assez large pour soutenir la différence de potentiel entre le plasma et les parois à la masse. En faisant une approximation simple, appelée « la matrice de gaine », nous supposons une densité uniforme d'ions dans la gaine, ce qui donne pour  $n_e \ll n_i$

$$n_s = n_i = \text{const.} \quad (\text{A-15})$$

Dans ce cas l'équation de Poisson s'écrit

$$\delta^2 \phi / dx^2 = -e \cdot n_i / \epsilon_0 \quad (\text{A-16})$$

avec les conditions aux limites,  $\phi(0) = 0$  et  $\phi(s) = V_p$ , nous obtenons

$$s = (2\epsilon_0 V_p / e \cdot n_i)^{1/2} \quad (\text{A-17})$$

$$= (\epsilon_0 \cdot k \cdot T_e / e^2 \cdot n_i)^{1/2}.$$

En termes de la longueur de Debye, nous avons :

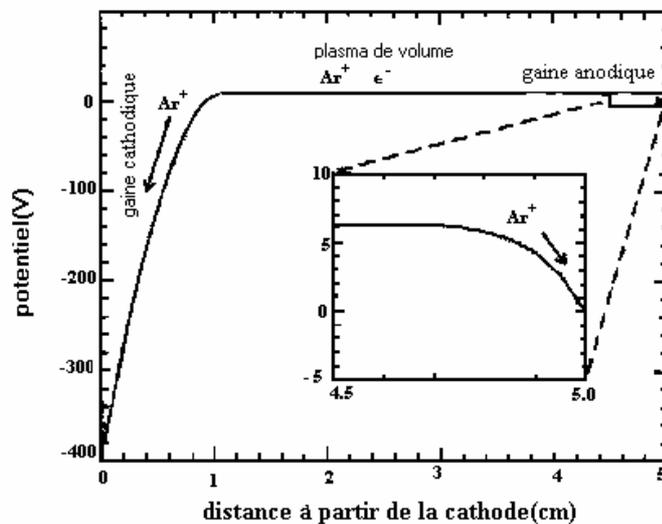
$$s = \lambda_D \cdot (2V_p / T_e)^{1/2}. \quad (\text{A-18})$$

D'où il résulte que l'épaisseur de la gaine est du même ordre de grandeur que la longueur de Debye, lorsque l'électrode est à la masse. Dans notre cas la situation est différente dans la mesure où les électrodes ne sont pas à la masse et où la cathode est à un potentiel négatif. L'augmentation de la différence de potentiel ( $\Delta V = V_p - V_c$  où  $V_c$  est le potentiel de la cathode  $< 0$ ) entre le plasma et la cathode, en supposant  $n_s$  sans changement, élargit l'épaisseur de la gaine. L'approximation faite ici, sert à donner une idée de la façon dont la gaine est formée et des paramètres qui interviennent, sinon la valeur de  $s$  est largement sous-estimée dans la relation (A-18). Nous allons approfondir notre étude de la gaine en introduisant la loi collisionnelle de Child.

### ° Caractères principaux d'une décharge DC

La figure A-5 présente le potentiel du plasma à l'état stationnaire entre la cathode et l'anode à l'aide d'une simulation pour le gaz argon. La différence de potentiel est -400V et la pression de 0,5 mbar. La figure met en évidence trois régions distinctes :

Figure A-5. Distribution de potentiel dans une décharge DC de l'argon.



i) la gaine cathodique, supportant l'essentiel de la différence de potentiel,  $V_0$  entre la cathode et l'anode ( $V_{anode} = 0V$ ). Les ions entrant dans cette région sont accélérés vers la cathode, en la bombardant avec des énergies élevées. Cependant à cause des collisions avec des atomes neutres,

les ions n'atteindront pas toute, leur énergie maximale ( $eV_0$ ), mais suivront une certaine distribution d'énergie. Suivant le modèle de Davis et Vanderslice [1] la fonction de distribution en énergie des ions est :

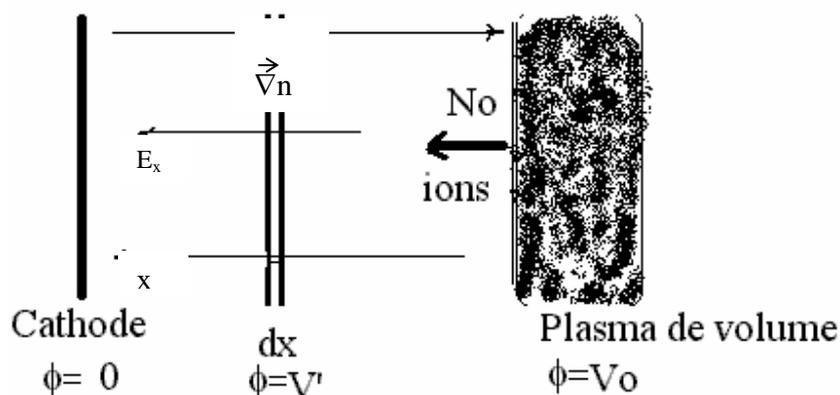
$$F(E) \sim (s / m \cdot \lambda_i) \cdot \exp[-s \cdot E / m \cdot \lambda_i] \quad (E \ll 1) \quad (A-19)$$

où  $\lambda_i$  est le libre parcours moyen des ions égal à  $1 / n_g \cdot \sigma_i$  ( $\sigma_i$  : section efficace de la collision ionique),  $m$  est une constante de proportionnalité (pour un champ électrique  $d\phi/dx$  linéaire,  $m=2$ ), et  $E=V' / V_0$  est l'énergie normalisée ionique avec  $V'$  le potentiel en  $dx$  entre le plasma et la cathode (Fig.A-6).

ii) Le plasma de volume, avec un potentiel  $V_p$ , légèrement plus grand par rapport à l'anode ( $\sim 8V$ ) pour enfermer les électrons. En principe cette région est le plasma réel, et c'est dans cette région que la condition de la neutralité est satisfaite.

iii) La gaine anodique. Elle est similaire à celle de la cathode, mais portant une différence de potentiel égale à  $V_p$ . Comme la cathode, les ions sont accélérés vers l'anode, avec une énergie  $\sim e \cdot V_p$ .

Figure A-6. Le modèle de Davis et Vanderslice pour la distribution de l'énergie des ions à la cathode [1].



Les valeurs de l'épaisseur de la gaine, avec l'hypothèse  $n_i \sim n_s$  sont légèrement sous estimées. En fait, les ions entrant dans la gaine sont accélérés vers la cathode. Cela aboutit à une

baisse graduelle de la densité ionique au fur et à mesure qu'on s'approche de la cathode. Alors pour être précis, il vaut mieux considérer une distribution de charge de gaine  $n_s$ .

° *Loi collisionnelle de Child*

Nous considérons maintenant (figure A-6)  $n_s(x) = n_i(x)$  au lieu de la relation A-15. Ceci est vrai car nous avons toujours  $n_i(x) \gg n_e$ . Ceci indique que la densité de charge dans la gaine est la densité ionique. D'ailleurs lorsque l'épaisseur de la gaine est plus large que le libre parcours moyen, nous devons envisager que les ions subissent des collisions à travers la gaine et il faut en tenir compte. On suppose que dans la région de la gaine, nous n'avons pas d'ionisation, alors on écrit que

$$n_s(x) = n_i(x) \text{ et } v_s(x) = v_i(x) \quad (\text{A-20})$$

$$n_i(x) \cdot v_i(x) = n_s(x) \cdot v_s(x) = j_o \quad (\text{A-21})$$

où  $v(x)$  est la vitesse et  $j_o$  est la densité du courant de décharge.  $j_o$  est mesurable et constant pour une pression et un voltage de décharge donnés. Sachant que :

$$v_i = \mu_i \cdot E \quad (\text{A-22})$$

avec  $\mu_i$  la mobilité ionique et  $E$ , le champ électrique dans la gaine, nous considérons la relation qui donne l'expression de la mobilité ionique:

$$\mu_i \sim 2e \cdot \lambda_i / \pi \cdot M \cdot v_i \quad (\text{A-23})$$

où  $M$  est la masse ionique et  $\lambda_i$ , le libre parcours moyen. Alors la vitesse des ions est

$$v_i(x) = \mu_i \cdot E(x) \sim (2e \cdot \lambda_i / \pi \cdot M \cdot v_i) \cdot E(x). \quad (\text{A-24})$$

En introduisant l'équation (A-24) dans (A-21) on obtient

$$n_i(x) = j_o / [2e \cdot \lambda_i \cdot E(x) / \pi \cdot M]^{1/2} \quad (\text{A-25})$$

L'expression de E(x) peut s'obtenir en utilisant la loi de Gauss :

$$dE(x)/dx = e \cdot j_o / \epsilon_o \cdot [2e \cdot \lambda_i \cdot E(x) / \pi \cdot M]^{1/2} \quad (\text{A-26})$$

qui nous donne :

$$E(x) = \{3e \cdot j_o / 2\epsilon_o \cdot [2e \cdot \lambda_i / \pi \cdot M]^{1/2}\}^{2/3} \cdot x^{2/3} \quad (\text{A-27})$$

Dans cette intégration on a considéré que  $E(0) = 0$  à l'interface de la gaine-plasma de volume. Une deuxième intégration donne la fonction du potentiel de gaine.

$$\phi(x) = -3/5 \cdot (3/2\epsilon_o)^{2/3} \cdot \{(e \cdot j_o)^{2/3} / [2e \cdot \lambda_i / \pi \cdot M]^{1/3}\} \cdot x^{5/3} \quad (\text{A-28})$$

où on a choisi  $\phi(0) = 0$  en négligeant ainsi le potentiel du plasma,  $V_p \ll V_o$ . Avec  $\phi(x=s) = -V_o$  nous obtenons :

$$j_o = (2/3) \cdot (5/3)^{3/2} \cdot \epsilon_o \cdot (2e \cdot \lambda_i / \pi \cdot M)^{1/2} \cdot V_o^{3/2} / s^{5/2} \quad (\text{A-29})$$

L'équation (A-29) est la loi collisionnelle de Child pour une pression basse et modérée. L'hypothèse dans l'obtention de l'équation (A-28) était que la mobilité ionique est donnée par la relation (A-23). Si nous changeons la pression, cela ne sera plus le cas. Par exemple dans un régime de très basse pression, les ions ne subissent aucune collision dans la gaine, et alors leur vitesse ne sera pas limitée par la collision, mais par la charge d'espace.

$$j_o = (4/9) \cdot \epsilon_o \cdot (2e / M)^{1/2} \cdot V_o^{3/2} / s^2 \quad (\text{A-30})$$

est la loi de Child limitée par les charges d'espace. Elle ne dépend pas de  $\lambda_i$ .

Dans un régime de pression élevée, il y a un fort phénomène de collisions, ce qui rend la mobilité indépendante de la vitesse des ions. Dans ce cas la loi de Child devient

$$j_o = (9/8) \cdot \epsilon_o \cdot \mu_i \cdot V_o^2 / s^3 \quad (\text{A-31})$$

qui est la loi de Child limitée par la diffusion.

Dans notre système de production du plasma avec une pression de 15 mbar à la température d'environ 2000K, on se trouve dans une décharge qui obéit à la loi de Child limitée par la collision, c.à.d par l'équation (A-29). Nous avons estimé la valeur de  $s$  (l'épaisseur de la gaine cathodique) égale à 2 mm, en mesurant la distance entre le substrat et la décharge secondaire ( voir Fig. II-6) à l'aide d'une lunette optique. En considérant  $V_o = 10V$  (la différence de potentiel entre le substrat et la cathode, habituellement utilisée), nous avons calculé la valeur de  $\lambda_i$ , pour deux valeurs limites de  $M$  dans l'équation (A-29). Dans un cas, nous avons considéré que  $M$  est la masse des ions d'hydrogène qui arrivent sur le substrat, et dans un autre cas,  $M$  est la masse des ions  $C_2H_2^+$ . Dans les deux cas le libre parcours moyen,  $\lambda_i$  est de l'ordre de quelques microns. Ce résultat est en accord avec la valeur calculée par McGinnis ( 5  $\mu m$  ) [2] dans un procédé MPCVD (MWCVD assisté par bias).

## **Bibliographie**

1. A.H. Von Engel, 1964, Ionised Gases (Oxford: Oxford University Press).
2. R.N. Franklin, 1977, Plasma Phenomena in Gas Discharges (Oxford: Oxford University Press).
3. M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, 1994, Principles of Plasma Discharges for Materials Processing (New York: Wiley Interscience).
4. Y.P. Raizer, 1991, Gas Discharge Physics (New York: Springer).
5. D. C. Joy, "A data base of electron- solid interactions", EM Facility, University of Tennessee, and Oak Ridge National Laboratory, Revision # 01-01, 2001.

## **Références:**

1. W.D. Davis, T.A. Vanderslice, Phys. Rev., **B131** (1963) 219
2. S.P. McGinnis, M.A. Kelly, S. B. Hagström, Appl. Phys. Lett., **66** (1995) 3117 ;D5.

## **Annexe B. Technique d'analyse Raman**

### **Introduction**

Dans cette partie nous décrirons plus particulièrement la spectroscopie Raman, car l'essentiel des données collectées concernera cette technique d'analyse. La spectroscopie Raman, comme toutes les techniques spectroscopiques vibrationnelles, a lieu lorsqu'une molécule est excitée par l'énergie incidente des photons. Lorsqu'un photon heurte une molécule, trois phénomènes peuvent se produire : i) une diffusion élastique de la lumière sans perte d'énergie (Rayleigh); ii) une quantité d'énergie peut être utilisée par la molécule pour la vibration, en émettant une lumière avec une énergie plus faible (Raman Stokes) ; et iii) l'énergie de la vibration de la molécule peut être ajoutée à l'énergie du photon incident, diffusant vers le photon plus d'énergie (Raman anti-Stokes). Le diamant qui a une densité d'états de phonon différente de celles des autres phases du carbone, est facilement détecté par la spectroscopie Raman. En conséquence, elle peut fournir des informations détaillées, à propos de la composition chimique, de la morphologie [1-3], de l'orientation cristalline [4], de la taille des particules [5,6], du stress [7-9], et des défauts [4,10,11] dans un film de diamant. Les propriétés électroniques du diamant en font un matériau de choix qui sert à divers dispositifs pour l'émission du champ. La longévité de ces dispositifs dépend fortement du courant extrait. L'extraction forte endommage rapidement la surface du film, et par conséquent, l'émission se réduit et finalement cesse. La spectroscopie Raman est un moyen simple et rapide pour établir la dégradation de la surface du diamant après l'utilisation du dispositif [12,19]. En outre de par son aspect non-destructif, la préparation de l'échantillon est très simple. Le spectre Raman dépend par contre fortement de la longueur de l'onde d'excitation laser, car celle-ci détermine la profondeur de pénétration due à l'absorption par les impuretés graphitiques dans le film et le niveau de fluorescence du bruit de fond [14,15]. L'intensité du spectre Raman augmente avec la fréquence de l'onde excitatrice laser, mais cela implique une augmentation de la fluorescence due aux impuretés. L'utilisation du laser avec une longueur d'onde moins élevée, diminue la limite de la détection et augmente la résolution spectrale. Ainsi en utilisant différentes longueurs d'onde d'excitation pour le même échantillon on peut obtenir beaucoup d'informations sur les propriétés du film [16]. L'utilisation de plusieurs

longueurs d'onde est prévue sur notre expérience mais malheureusement elle n'a pu être mise en oeuvre dans le cadre de ce travail. Aussi nous ne présenterons que les spectres obtenus avec la raie He-Ne à 632,8 nm (1,95 eV) .

### **Caractérisation du diamant CVD par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est sensible non seulement aux matériaux cristallins, mais également aux différentes phases non-cristallines. Le diamant naturel présente un seul pic très fin à  $1332\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration  $T_{2g}$  [1]. Le graphite bien ordonné a un pic de Raman à  $1580\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode de vibration C-C étendu  $E_{2g}$ [1]. De cela nous sommes sûrs à partir des spectres obtenus sur des références diamant naturel ou HPHT et du graphite HOPG. De plus le spectre Raman des films diamant présente d'autres bandes plus larges et souvent (pas toujours) plus faibles dont l'interprétation a suscité une littérature considérable sans qu'il soit possible d'en tirer des conclusions sûres. La présence de désordre ou de petites cristallites de graphites donne lieu à un autre pic à  $1355\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations aux bords de la zone de Brillouin. La phase graphite présente souvent deux pics appelés pic D ( pour désordre, à  $1355\text{ cm}^{-1}$ ) et pic G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Dans le cas du graphite très désordonné qui peut contenir des configurations tétraédriques (hybridation  $sp^3$ ) aussi bien que trigonales (hybridation  $sp^2$ ) la position et l'intensité de ces deux pics peuvent varier. Dans la plupart des spectres de diamant CVD, nous observons une bande large, dans un domaine compris entre  $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ . La position et l'intensité de cette bande large dépendent des conditions de déposition et de la longueur d'onde des photons servant à exciter les atomes. En général, le pic à  $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la présence de graphite ou de carbone  $sp^2$ . Cette interprétation n'est pas toujours acceptée car d'autres prétendent que cela est dû à la présence de la phase diamond-like-carbon (DLC), contenant les deux types d'hybridation dans une phase amorphe. Les diamants nanocristallins [1-100 nm] montrent de plus une bande large centrée à  $\sim 1133\text{ cm}^{-1}$ , dont l'origine n'est pas tout à fait connue. Cela peut être attribué à la présence de particules de nanodiamant ou à la présence de désordre dans le réseau tétraédrique du carbone. Le silicium utilisé comme substrat présente deux pics à  $520\text{ cm}^{-1}$  et à  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$  (spectre de Raman de deuxième ordre). Le Tableau B-1 présente un résumé des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman et des interprétations données pour les différents modes de vibration observés.

Tableau B-1. Données expérimentales de la spectroscopie Raman obtenues sur les films  
diamant.

déplacement Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interprétation	référence
520	Pic de silicium	17
796	Pic de $\beta\text{SiC}$	18
950	Pic de silicium (deuxième ordre)	17
973	Pic de $\beta\text{SiC}$	18
~1133 ; 1140	Bande large, nanodiamant (précurseur du diamant)	19,20,21,22
1175	diamant microcristallin	20
~1200-1210	bande large, l'existence possible du graphite, du carbone amorphe et des nanodiamants	16,18
~1283	désordres dans l'angle de liaisons $\text{sp}^3$	24
1327	épaulement, nanodiamant	25
1332	pic de diamant	26
1350 ; 1355	carbone amorphe; Bande D de graphite	17,23,27
1470	large bande, nanodiamant	28
~1480	structure amorphe $\text{sp}^2$	22
1500	bande large, carbone amorphe	22,25
1520	bande large, carbone DLC	23
1555	bande large, DLC ou présence du carbone graphite	25,29-31
1580	bande G du graphite	17,32
2260	Pic de luminescence d'un défaut de Si dans le réseau	33,34
2600	pic de luminescence, d'origine inconnue	25
~2700	Raman de second ordre du graphite	1

Bien que l'application des données au tableau B-1 ( dans certain cas ambigus comme pour 1200-1210  $\text{cm}^{-1}$ ) peut laisser un peu perplexe, mais en connaissant de manière sûre et certain la position du diamant Raman, on peut estimer la qualité du film du diamant déposé. Les films du diamant CVD présentent très souvent une bande très large de luminescence de  $\sim 900$  à  $\sim 3500\text{cm}^{-1}$  qui est selon Bergman et col. [35] due à la présence de la phase amorphe du carbone en hybridation  $\text{sp}^2$ .

## La physique de Raman

Lorsque le milieu matériel (gaz, liquide ou solide) est soumis à un faisceau de lumière monochromatique ( fréquence  $\omega_1$  ) et polarisée, cette radiation peut être alors transmise, réfléchi, absorbée ou diffusée par le milieu. Soit :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (\text{B-1})$$

le champ associé à la lumière, exerce une force (modèle de Lorentz) sur les charges du matériau traversé, et induit un moment dipolaire sur les molécules du matériau. Cet ensemble de dipôles, appelé polarisation, oscille à la même fréquence que l'onde électromagnétique (EM) incidente. La molécule possède un moment dipolaire total, donné par :

$$\vec{P} = \vec{P}_p + \vec{P}_i = \vec{P}_p + \alpha \vec{E} \quad (\text{B-2})$$

Où  $\vec{P}_p$  est le moment dipolaire permanent de la molécule et  $\vec{P}_i$  le moment dipolaire induit,  $\alpha$  étant le tenseur de la polarisabilité de la molécule. Le moment dipolaire permanent est défini comme deux charges de grandeur  $q$  mais de signes opposés, séparées par une distance  $\vec{r}$  :

$$\vec{\mu}_p = q\vec{r} \quad (\text{B-3})$$

La polarisabilité est une grandeur microscopique étroitement liée à une grandeur macroscopique, la susceptibilité électrique,  $\chi$ :

$$\chi = N \alpha \quad (\text{B-4})$$

où  $N$  est le nombre de molécules par unité de volume. Soit  $\alpha_m$ , la valeur moyenne définie par :

$$\alpha_m = 1/3[\alpha_{mx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad (\text{J}^{-1}\text{C}^2\text{m}^2). \quad (\text{B-5})$$

On écrit :

$$\alpha' = \alpha_m / 4\pi\epsilon_0 \quad (\text{cm}^3) \quad (\text{B-6})$$

où  $\alpha'$  est en unité de volume.

La polarisabilité est essentiellement une mesure de la déformabilité du nuage électronique sous l'influence d'un champ électrique externe. On sait que pour une molécule de N atomes, le nombre de degrés de liberté de mouvement est 3N dont 3N-6 (ou 3N-5 pour une molécule linéaire) correspondent à des mouvements de vibration. Ces mouvements de vibration sont appelés *modes normaux* de vibration. Un mode normal de vibration d'une molécule est un mouvement synchrone d'atomes ou de groupes d'atomes qui peut être excité indépendamment des autres modes normaux de vibration de la molécule. Les mouvements dipolaires permanents et induits changent avec les mouvements de vibration de la molécule. On peut exprimer  $\vec{P}_p$  et  $\alpha$  en série de Taylor :

$$\vec{P}_p = \vec{P}_p(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} [\partial \vec{P}_p / \partial q_n]_o q_n + \dots \quad (\text{B-7})$$

$$\alpha = \alpha(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} [\partial \alpha / \partial q_n] q_n + \dots \quad (\text{B-8})$$

où  $\vec{P}_p(0)$  et  $\alpha(0)$  sont le moment dipolaire permanent de la polarisabilité à la position d'équilibre  $q_n=0$ , de la coordonnée  $q_n$  du mode normal n. La coordonnée  $q_n$  peut être décrite comme celle d'un oscillateur harmonique :

$$q_n(t) = q_{no} \cos(\omega_n t) \quad (\text{B-9})$$

où  $q_{no}$  et  $\omega_n$  sont l'amplitude et la fréquence circulaire du n-ième mode de vibration respectivement. En utilisant les équations (B-7), (B-8), et (B-9) on obtient le moment dipolaire total :

$$\vec{P} = \vec{P}(0) + \sum_{n=1}^{3N-6(5)} [\partial \vec{P}_p / \partial q_n]_o \times q_{no} \cos(\omega_n t) + \alpha(0) \vec{E}_o \cos(\omega t) + 1/2 \vec{E}_o \sum_{n=1}^{3N-6(5)} [\partial \alpha / \partial q_n]_o \times q_{no} \cos(\omega_n + \omega_n)t + \cos(\omega_l - \omega_n)t \quad (\text{B-10})$$

Le deuxième terme à la droite de cette équation représente un dipôle oscillant à la fréquence de vibration  $\omega_n$ . Un dipôle oscillant est lui-même une source de radiation de même fréquence  $\omega_n$ , dans notre cas dans l'IR. Un tel dipôle peut également absorber de la lumière à cette fréquence (fréquence naturelle de résonance). Donc, ce terme représente l'absorption et l'émission IR. On remarque que pour avoir une absorption IR, il faut une vibration du moment dipolaire permanent :

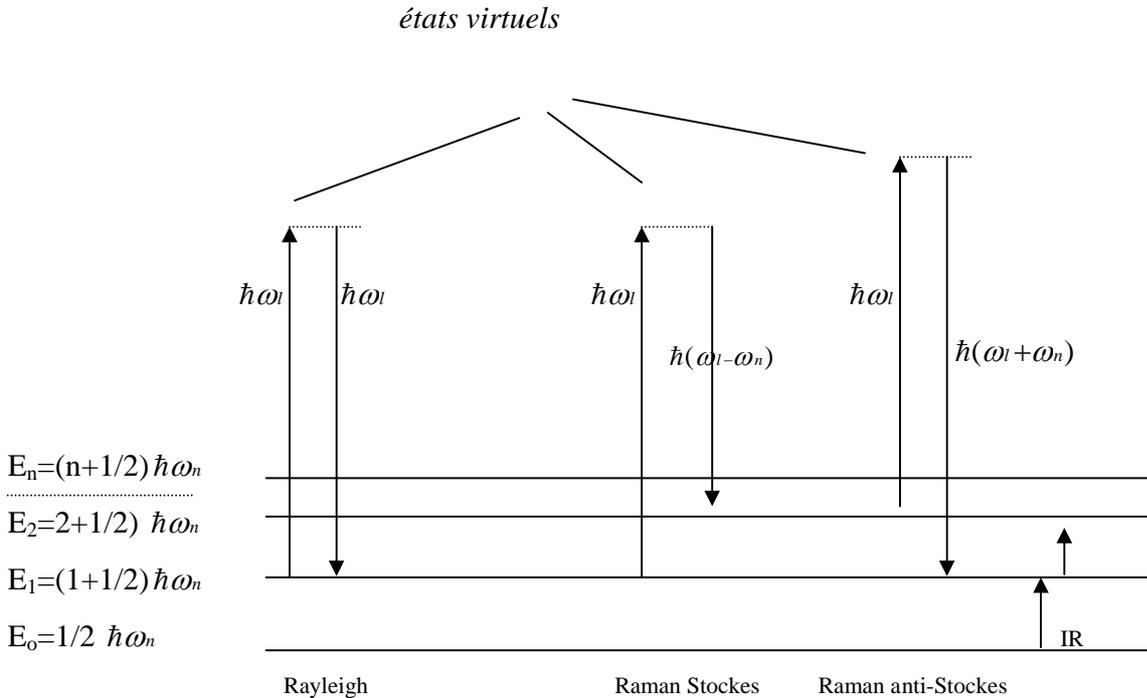
$$\partial \bar{P}_p / \partial q_n \neq 0 \quad (\text{B-11})$$

sinon, le mode n'est pas actif en absorption IR. Le troisième terme est un dipôle induit qui oscille à la même fréquence que celle de la lumière incidente. Ce terme est à l'origine de la diffusion de Rayleigh ; il est sans intérêt pour la spectroscopie vibrationnelle. Le quatrième terme est un dipôle induit oscillant soit à la fréquence  $\omega_n + \omega_n$  (diffusion Raman anti-Stokes), soit à la fréquence  $\omega_l - \omega_n$  (diffusion Raman Stokes). Le mode est actif en Raman si la vibration est accompagnée d'une variation de la polarisabilité

$$\partial \alpha / \partial q_n \neq 0. \quad (\text{B-12})$$

D'un point de vue macroscopique, la variation de  $\alpha$  se traduit par une fluctuation de la susceptibilité électrique  $\chi$ . La figure (B-1) est une représentation quantique de l'effet Raman. Cet effet peut s'interpréter comme un échange d'énergie entre les molécules diffusantes et les quanta énergétiques ou photons, qui constituent la lumière excitatrice. Dans le cas des spectres Raman de vibrations moléculaires, les molécules (de même que les ions poly atomiques ou les cristaux), sont constituées d'atomes unis par des liaisons chimiques.

Figure (B-1). Evolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser.



- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la spectroscopie infra rouge.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure au niveau d'énergie de vibration, on observe un phénomène de diffusion (Raleigh, Stockes et anti-Stockes).

On peut voir la diffusion Raman Stockes comme une transition partant de l'état fondamental vers un état virtuel suivie d'une transition à partir de cet état virtuel vers un état vibrationnel excité. De même la diffusion Raman anti-Stockes est une transition à partir d'un état vibrationnel excité vers un état virtuel, suivie d'une transition de cet état vers l'état fondamental. A température ambiante, l'intensité des raies anti-Stockes est plus faible que celle des raies Stockes, car les niveaux vibrationnels excités ne sont que très peu peuplés. La population relative est donnée par :

$$N_{E_1} / N_{E_0} = \exp(-\hbar\omega_n / k_B T) \quad (\text{B-13})$$

où  $\omega_n$  est la fréquence angulaire du n-ième mode de vibration et  $E_1$  et  $E_0$  sont les énergies propres des niveaux discrets.

#### ° Application au diamant et graphite

Comme nous l'avons dit précédemment, les mouvements vibratinnels peuvent être décomposés en modes normaux qui ont chacun une fréquence circulaire  $\omega_n$ . Donc, l'énergie de l'oscillateur est donnée par

$$E_m = (m + 1/2) \hbar \omega_n \quad (\text{B-14})$$

Où  $m$  est un entier. La quantité d'énergie  $\hbar\omega_n$  est appelée le phonon. La relation de dispersion du phonon ( $\omega_n = f(k)$ , où  $q$  est le vecteur d'onde pour un phonon) concernant le diamant et le graphite est présentée par les figures (B-2) et (B-3)[36].

Fig.(B-2). ).La relation de dispersion pour le diamant[36].

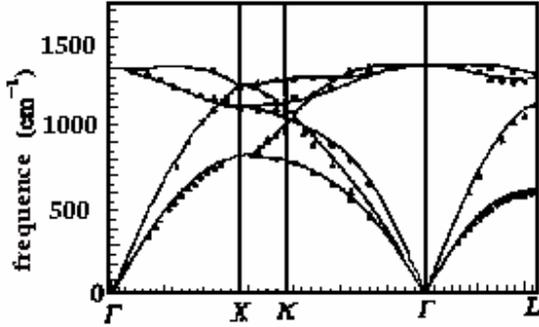
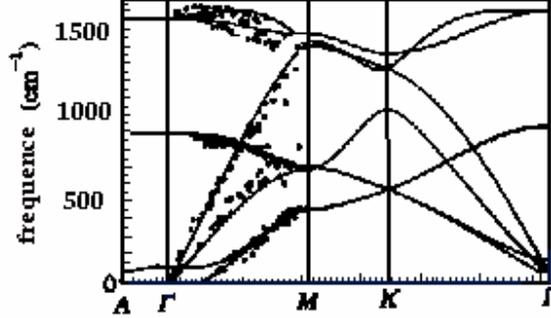


Fig.(B-3).La relation de dispersion pour le graphite [36].



L'effet Raman est la diffusion inélastique des photons par les phonons ( ou plus précisément, la diffusion inélastique des photons par l'absorption optique transversale par les phonons) où le moment est conservé :

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{k}_p \quad (\text{B-15})$$

où  $\vec{k}_d$ ,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_p$  sont respectivement les vecteurs d'ondes du photon diffusé, incident et du phonon.

A cause de la longueur d'onde élevée des photons par rapport à celle des phonons, la relation (B-15) est valable seulement pour  $\vec{k}_p \sim 0$  ( $\Gamma$  point), c'est à dire au centre de la première zone de Brillouin. Alors le spectre Raman présentera de(s) pic(s) aigu(s) représentant le(s) mode(s) du centre de la zone. Les conditions de vecteur d'onde peuvent être aussi satisfaites par deux phonons ayant chacun un moment cristallin ~égal et opposé. Le spectre Raman du second ordre est continu avec la participation de deux phonons par diffusion. La relation (B-15) est valable dans le cas où l'ordre cristallin à longue distance est respecté, sinon n'importe quel nombre d'onde du phonon optique ( TO et LO) peut contribuer au spectre Raman. l'existence de désordre sur une distance d, induit une incertitude  $\Delta \vec{k}_p \sim 1/d$  [37 ] dans le moment du photon. Le mode actif de Raman a une énergie élevée et son énergie est maximale au centre de la zone au point  $\Gamma$ , de la zone de Brillouin et elle décroît avec  $\vec{k}_p$ . Donc une incertitude  $\Delta \vec{k}_p$  induit un élargissement du pic Raman vers le nombre d'ondes bas. Le diamant naturel présente un pic aigu à  $1332\text{cm}^{-1}$ [38], ayant une largeur [FWHM] de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Le graphite naturel mono-cristal présente

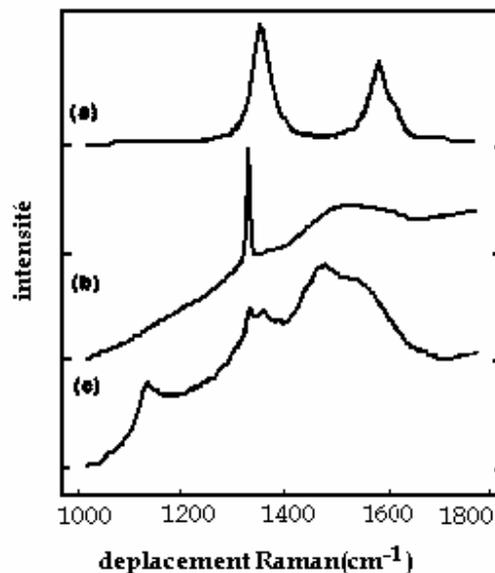
un pic Raman à  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  [38], tandis que pour le graphite polycristal une bande additionnelle, activée par le désordre, apparaît à  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Le carbone amorphe montre une bande large asymétrique centrée à  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ [39], contenant deux ( ou plus) composants chevauchant sur les deux bandes de graphite (figure B-4).

Le Raman de tous les films CVD du diamant, en outre des caractéristiques citées, présentent un fond luminescent élevé[39-41]. Ager et col. [42] ont montré que le déplacement du pic diamant CVD, vers le nombre d'ondes plus grand ou plus petit est respectivement lié au stress compressif ou tensile. La valeur du stress est respectivement donnée par :

$$\sigma = -1.08(V_s - V_0) \text{ en Gpa, pour le phonon singulier} \quad (\text{B-16})$$

$$\sigma = -0.384(V_d - V_0) \text{ en Gpa, pour le phonon double} \quad (\text{B-17})$$

avec  $V_0 = 1332 \text{ cm}^{-1}$ ,  $V_s$  et  $V_d$  sont respectivement le pic du diamant observé en Raman du premier et deuxième ordre. Le spectre concernant les films de diamant est en particulier, plus large que celui du diamant naturel. La présence d'impuretés et de défauts et la réduction de la taille des particules en sont la cause et [43,44].



*Fig.(B-4).Le spectre de premier ordre de Raman pour une couche mince de diamant. a)le graphite. b) et c) le pic à  $1322 \text{ cm}^{-1}$  est attribué au diamant tandis que entre  $1350$  et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  indique la présence du carbone  $sp^2$ [45].*

## Références

1. D. S. Knight, W. B. White, *J. Mater. Res.* **4** ( 1989 ) 385.
2. A. M. Bonnot, *Phys. Rev. B* **41** ( 1990 ) 6040.
3. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, *Europhys. Lett.*, **32** ( 1995 ) 729.
4. S. A. Stuart, S. Praver, P. S. Weiser, *Appl. Phys. Letters*, **62** ( 1993 ) 1227.
5. J. Wagner, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **61** ( 1992 ) 1284.
- 6.. P. K. Bachmann, H. D. Bausen, H. Lade, D. Leers, D. V. Wiechert, N. Heers, R. Kohl, P. Koidl, *Diamond Rel. Mater.*, **3** (1994 ) 1308.
7. N. S. Van Damme, D. C. Nagle. S. R. Winzer, *Appl. Phys. Letters*, **55** (1991) 2919.
8. E. Gheeraert, A. Deuville, A. M. Bonnot, *Diamond Rel. Mater.* **1** (1992 ) 525.
9. C. D. O. Pickard, T. J. Davis, A. Gilmore, W. N. Wang, J. W. Steeds, *Diam. Rel. Mater.* **6** (1997 ) 1062.
10. M. Mitshuhashi, S. Karasawa, S. Ohya, F. Togashi, *Thin Solid Films*, **228** (1989 ) 76.
11. S. Praver, A. Hoffman, S. A. Stuart, R. Manory, P. Weiser, C.S. Lim, J. M. Long, F. Ninio, J. *Appl. Phys.*, **69** (1991 ) 6625.
12. W. L. Wang, K. J. Liao, J. Wang, L. Fang, P. D. Ding, J. Steve, M. C. Polo, G. Sanchez, *Diam. Rel. Mater.*, **8** ( 1999 ) 123.
13. N. Ali, W. Ahmed, O. H. Fan, C. A. Rego, *Thin Solid Films*, **377/388** (2000) 208.
14. J. S. W. Holtz, R. W. Bormett, Z. H. Chi, N. J. Cho, X.G. Chen, V. Pajcini, S. A. Asher, L. Spinelli, owen, M. Arrigoni, *Appl. Spectrosc.*, **50** (1996) 1459.
15. J. A. Pezzuti, M. D. Morris, J. F. Bonadio, S. A. Goldstein, *Proc. SPIE*, 1998, pp270.
16. M. Delhayé, in « Spectrometries des Vibrations et des Particules, » p.2885, 2-18.
17. S. Praver, K. W. Nugent, Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, J. Kulik, L. Avigal, R. Kalish, *Diam. Rel. Mater.*, **5** (1996) 433.
18. Mikka Nishitani-Gamo, Toshihiro Ando, Kenji Watanabe, Masami Sekita, Paul A. Denning, Kazuo Yamamoto, Yoichiro Sato, *Diam. Rel. Mater.*, **6** ( 1997 ) 1036.
19. W. A. Yarbrough, R. Roy, in "Diamond and diamond-Like Materials Synthesis, G. H. Johnson, A. R. Badzian, M. W. Geis, Eds. (Materials Research Society, Pittsburg, PA, 1998), pp 33-38.

20. R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol., **A6** ( 1988) 1783.
21. G. Sanchez, W.L. Wang, M. C. Polo, J. Esteve, Diam. Rel. Mater., **7** ( 1998) 200.
22. R. E. Shroder, R. J. Nemanish, J. T. Glass, Phys. Rev. B., **41** ( 1990 ) 3738.
23. P. Bou, L. Vandebulcke, J. Electrochem., Soc., **138** (1991) 2991.
24. R. O. Dillon, J. A. Woollam, V. Kakanant, Phys. Rrev. **B 29** (1984) 3482.
25. W N. Wg, N. A. Fox, P. W. May, M. P. Knapper, G. Meaden, P. G. Partridge, M. N. R. Ashfold, J. W. Steeds, I.P. Hayward, G. D. Pitt, Phys. Stat. Sol., **154** ( 1996 ) 255.
26. S. A. Solin, A. K. Ramdas, Phys. Rev. **B1** (1970 ) 1687.
27. R.J. Nemanich, S. A. Solin, Phys. Rev. **B 20** ( 1979 ) 392.
28. M. N. Gamo, T. Tachibana, K. Kobashi, I. Sakaguchi, K. P. Loh, K. Yamamoto, T. Ando, Diam. Relat. Mater. **7** ( 1998 ) 783.
29. A. R. Badzian, T. Badzian, D. Pickrell, in "diamond Optique," A. Feldman, S. Holly, Eds. ( Proc. SPIE 969, Bellingham, WA, 1988 ), p. 14.
30. J. Narayan, A. R. Srivatsa, M. Peters, S. Yokota, K. V. Ravi, Appl. Phys. Lett., **53** (1988 ) 1823.
31. J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl, Phys. Rev. B.**40** (1989 ) 1817.
32. E. Tuinstra, J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53** ( 1970 ) 1126.
33. T. Feng, B. D. Schwartz, J. Appl. Phys. **73** (1993 ) 1415.
34. C. D. Clark, H. Kanda, I. Kiflawi, G. Sittas, Phys. Rev. B , **51** (1995 ) 16681.
35. L. Bergman, M. T. McClure, J. T. Glass, R. J. Nemanich, J. Appl. Phys. **76** ( 1994 ) 3020.
36. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Europhysics Letters, **32** (1995) 729.
  
37. R. J. Nemanich, S. A. Solin, R. M. Martin, Phys. Rev. B **23** (1981) 6348.
38. S. A. Solin, A. K. Ramdas, Phys. Rev. **B1**, (1970) 1687.
39. D. S. Knight, W. B. White, J. Mater Res, **4** (1989) 385.
40. P. K. Bachmann, D. U. Wiechert, Diam. Relat. Mater. **1** (1992) 422.
41. R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder, J. Vac. Sci. Technol, **A6** (1988) 1783.
42. J. W. Ager, M. D. Drory, Phys. Rev., **B48** (1993) 2601.
43. Y. Von Kaenel, J. Stiegler, J. Michler, E. Blank, J. Appl. Phys. **81** (1997) 1726.

44. Y. M. Legrice, R. J. Nemaniche, J. T. Glass, Y. H. Lee, R. A. Rudder, R. J. Markumas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **162** (1990) 219.
45. R. E. Shroder, R. J. Nemanich, J. T. Glass, Phys. Rev., B **41** (1990) 3738.

## Annexe C. Décomposition de spectres Raman

L'interprétation des spectres Raman se fait normalement par la déconvolution des raies expérimentales en formes dites gaussiennes et en formes dites lorentziennes. Les gaussiennes sont sensées représenter les différents modes de vibration du carbone et la lorentzienne, le premier ordre de diamant [1].

L'équation d'une gaussienne est de la forme :

$$Y = A \times e^{\left(\frac{(x - X_0)^2}{w^2}\right)} \quad (\text{C-1})$$

Equation d'une lorentzienne :

$$Y = A \times e^{\left(\frac{w}{(2 \times (x - X_0)^2 + w^2)}\right)} \quad (\text{C-2})$$

Où les paramètres caractéristiques sont :

- $A$  : amplitude
- $X_0$  : position du centre de la gaussienne ou de la lorentzienne
- $w$  : largeur à mi-hauteur

Lors de l'analyse des spectres de diamant, la photoluminescence (l'émission de la radiation lorsque le solide est exposé à une onde électromagnétique) empêche un bon traitement des raies de carbone obtenues, c'est pourquoi nous avons soustrait ce pic de photoluminescence à la courbe.

Il existe plusieurs formes de luminescence qui est de l'énergie transformée en lumière selon le type d'énergie. La photoluminescence est liée au rayonnement ultraviolet invisible et elle

s'appelle fluorescence lorsque l'effet cesse en même temps que l'excitation, et phosphorescence lorsque l'effet persiste après l'excitation. La fluorescence émet par contre une lumière plus intense que la phosphorescence. Sous l'influence d'un champ électrique, il s'agit d'électroluminescence (diode, lampe à décharge), et de chimiluminescence dans les cas où l'énergie provient d'une réaction chimique. La luminescence des écrans cathodiques est provoquée par un faisceau d'électrons. Celle des lucioles et des vers luisants est causée par l'action d'enzymes oxydants et s'appelle bioluminescence.

Pour mieux évaluer la contribution des différentes phases, nous avons effectué la décomposition des spectres Raman à l'aide de programmes informatiques comme Labspec et l'Origine.

Pour tous les spectres nous observons un bruit du fond et une bande de photoluminescence.

La ligne de base est déterminée à partir du spectre étendu ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ) ; sa forme générale est définie suivant la fonction ( voir la figure C-1) :

$$f(x) = Y_0 + A * \exp(-(x-X_0)/t) \quad (\text{C-3})$$

où  $Y_0$ ,  $A$ ,  $X_0$  et  $t$  sont les paramètres de fit.

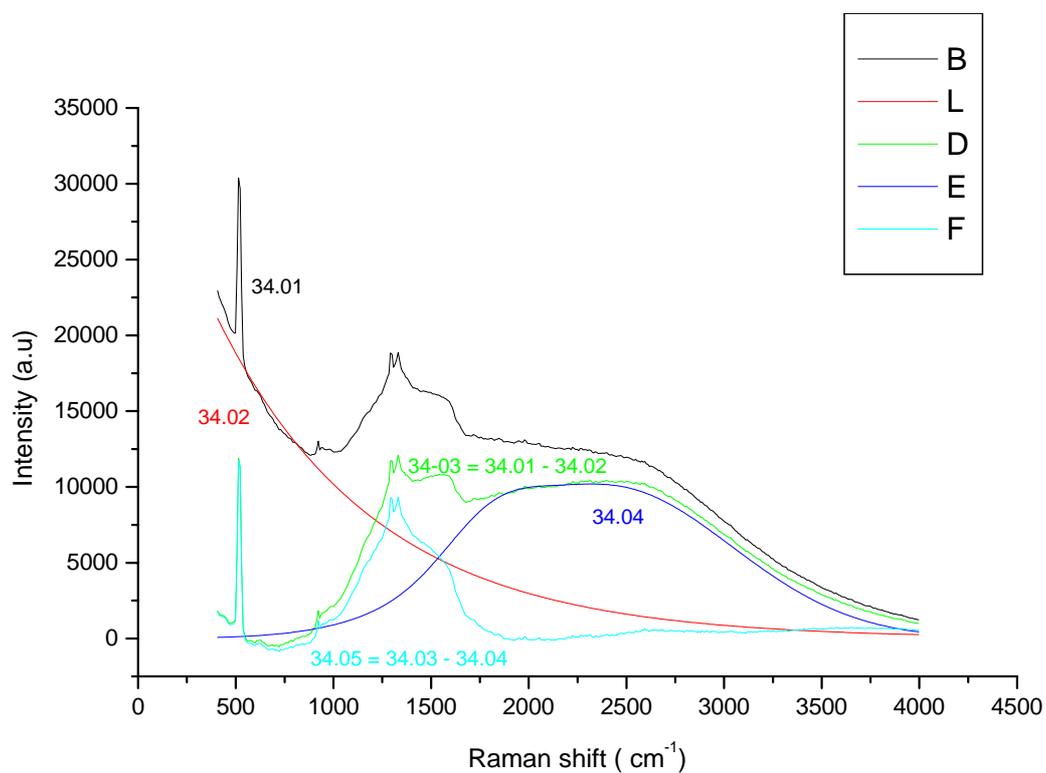
La courbe D, sur la figure C-1 est la différence entre la ligne de base et le spectre étendu. Ensuite la forme de la bande de luminescence (la courbe E) est déterminée par la fonction

$$f(x) = A * \exp(- (x-p)^2 / w^2) + B * \exp(- (x-q)^2 / z^2) \quad (\text{C-4})$$

Pour un spectre fin le mode opératoire est le même sauf que les deux fonctions (C-3) et (C-4) sont normalisées ( voir tableau de valeurs ). La normalisation est opérée à  $1100\text{ cm}^{-1}$ (Figure C-2).

*Etude en fonction de la température*

échantillon	température correspondante
33	850°C
34	800°C
35	750°C
39	700°C
36	650°C
37	600°C



*FigureC-1.Spectre étendu*

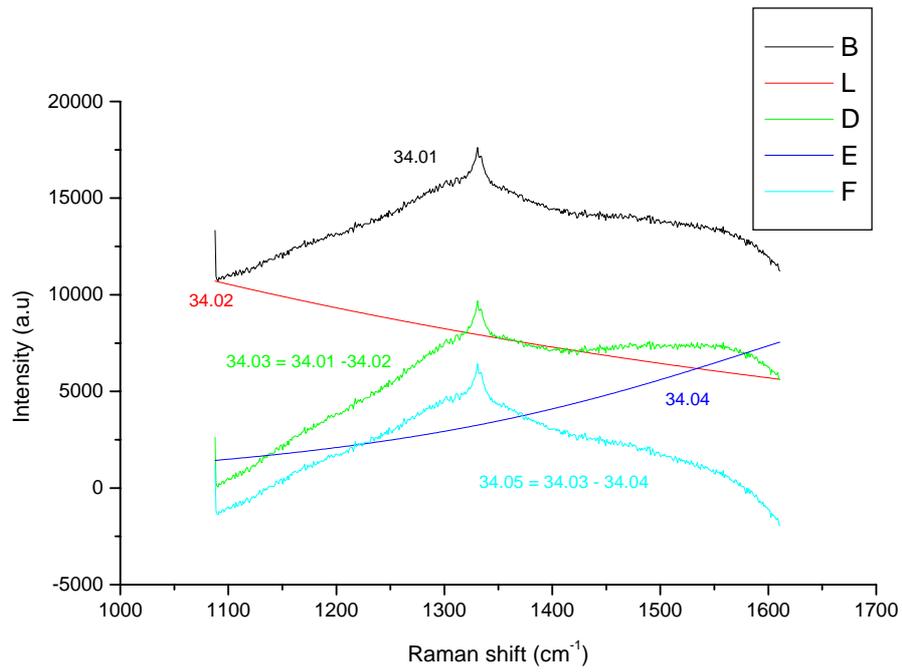
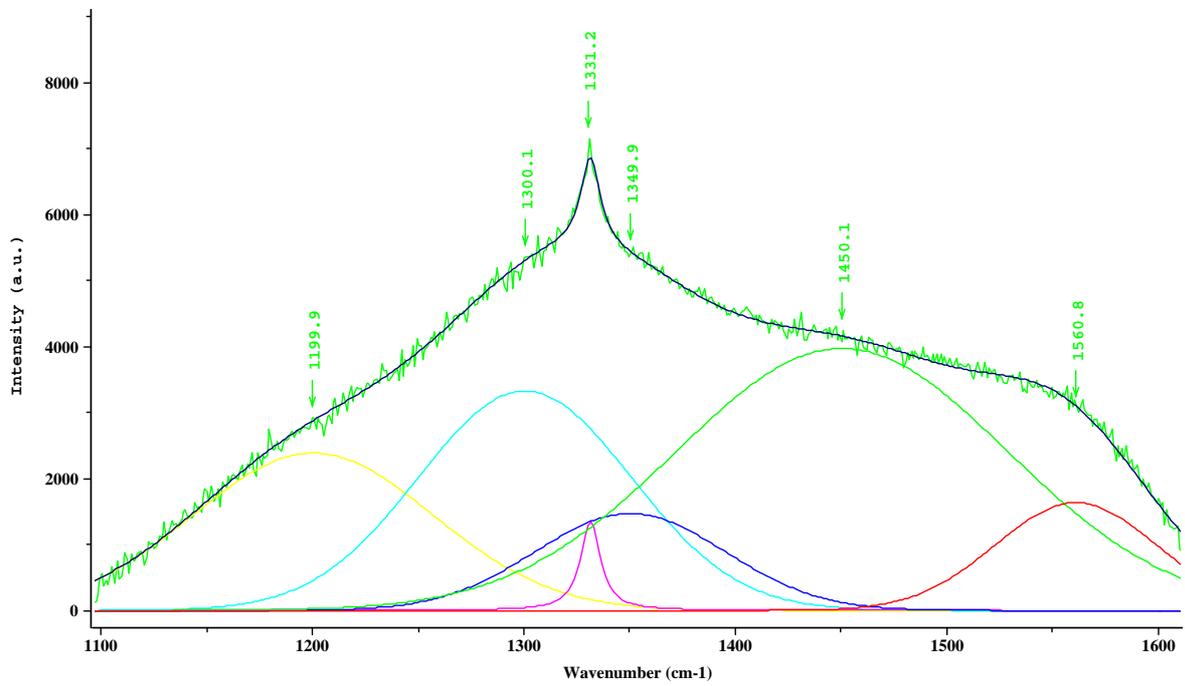
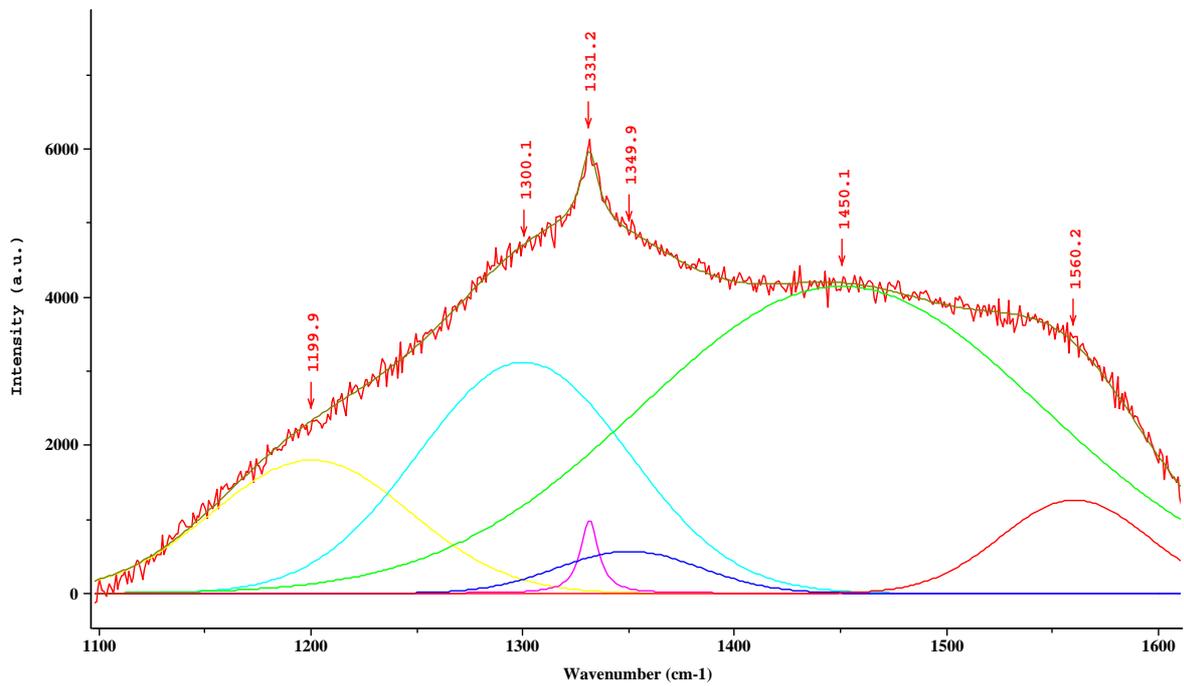


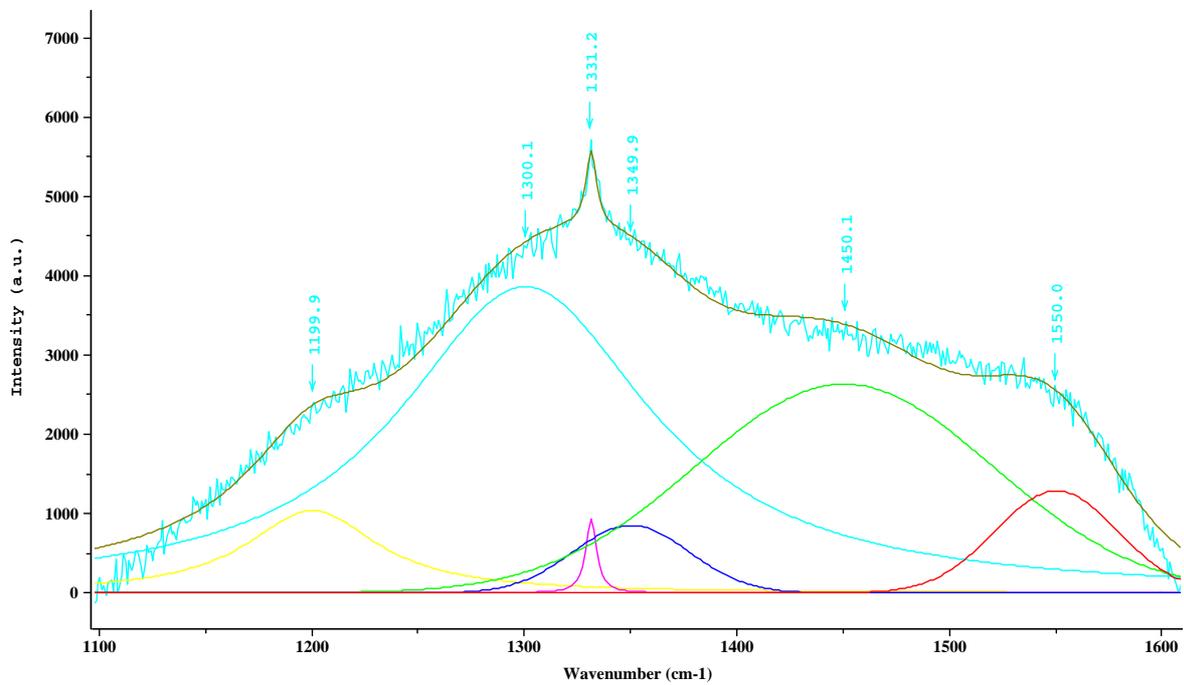
Figure C-2. Spectres fins  
Echantillon 37 ( 600°C )



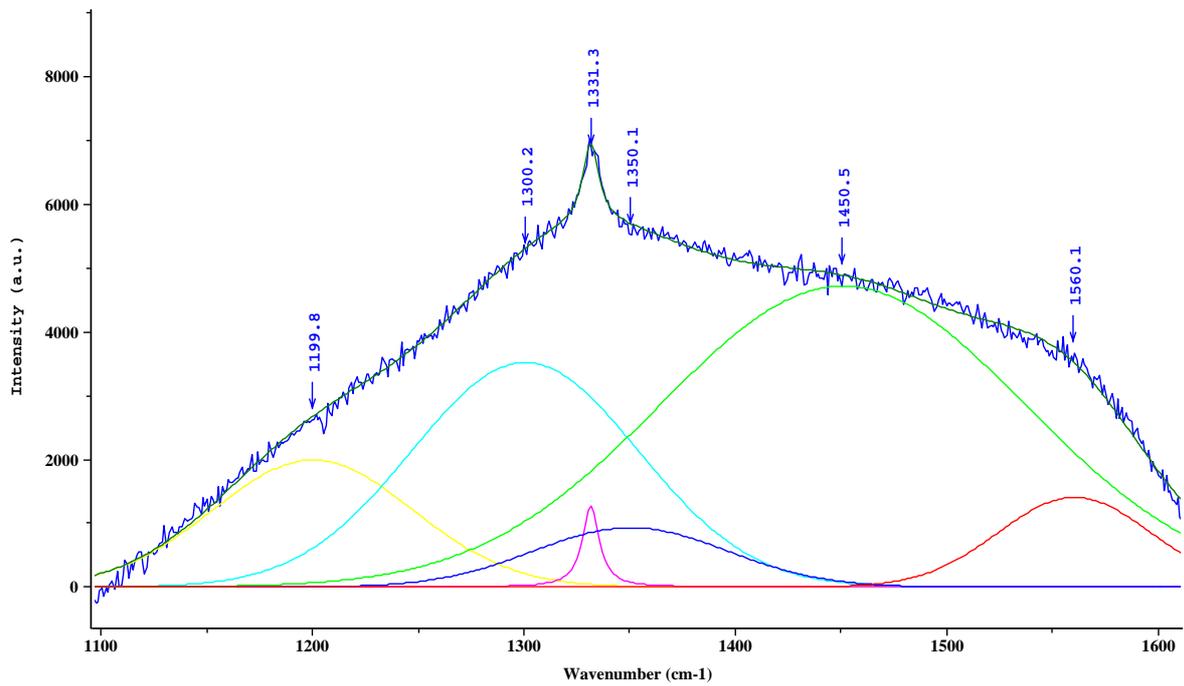
- Echantillon 36 ( 650°C )



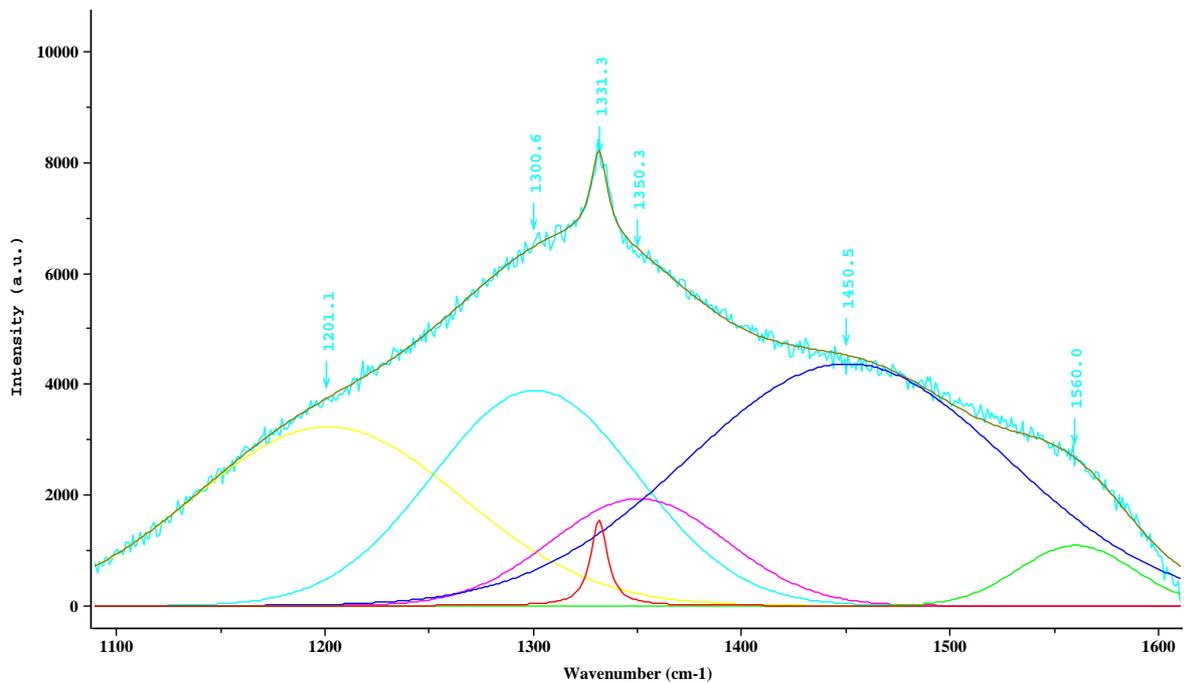
Echantillon 39 ( 700°C )



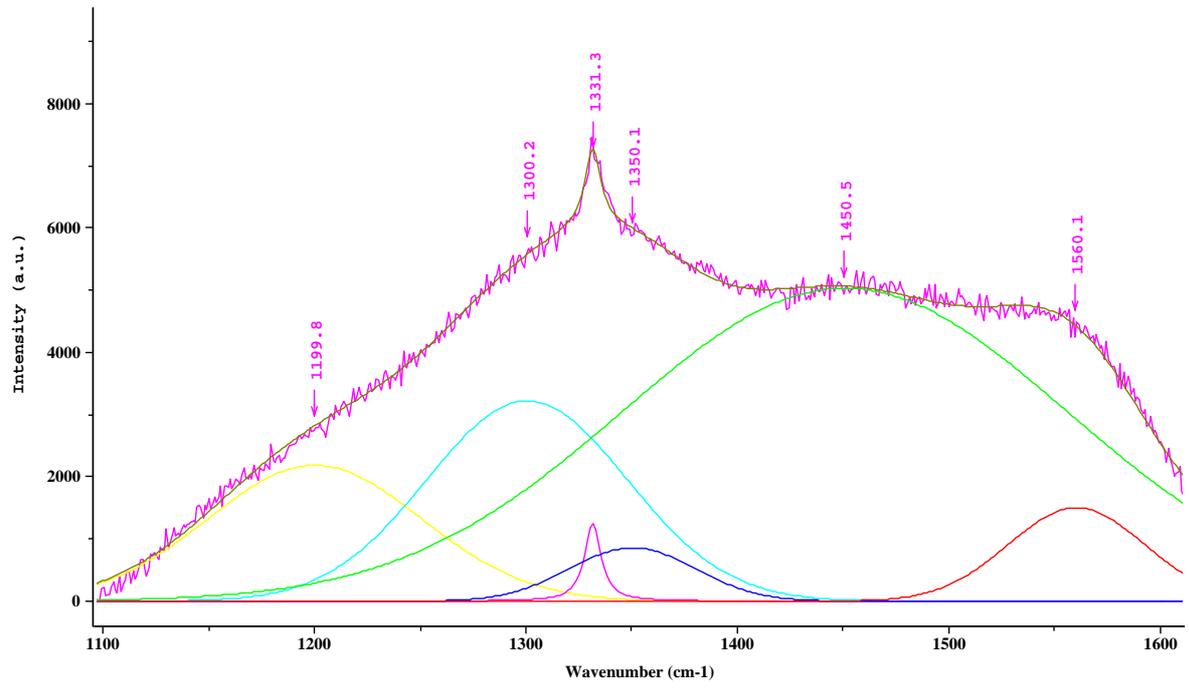
• Echantillon 35 ( 750°C )



- Echantillon 34 ( 800°C )



- Echantillon 33 ( 850°C)



## C-2. Tableaux de valeurs

### LIGNE DE BASE

échantillon	Yo	A	Xo	t	C	C'
33	1437,29	16287,63	406,24	836,66	1,3092	0,555
34	0	21128,79	406,24	813,06	1,1716	1,172
35	1188,56	22966,52	406,24	611,62	1,3647	0,704
36	996,15	16982,55	406,24	683,91	1,2910	0,565
37	0	26409,52	406,24	790,27	1,0643	0,573
39	0	24721,57	406,24	1299,38	1,0024	0,585

Modèle :

étendu  $F1(x) = Y_0 + A * \exp(- (x-X_0) / t)$

fin  $F2(x) = C * (Y_0 + A * \exp(- (x-X_0) / t))$

Où C est le facteur de normalisation.

### ENVELOPPE de photoluminescence

échantillon	A	p	w	B	q	z
33	10019,3	2504,3	705,1	8093,3	1749,5	515,2
34	10064,3	2400,3	899,4	2481,8	1799,2	329,9
35	13129,9	2215,4	906,3	2933,6	1715,9	258,9
36	11406,1	2260,2	931,1	3076,1	1654,6	293,8
37	7097,6	2599,2	786,4	5615,6	1645,6	448,7
39	11651,7	2386,8	876,8	3037,3	1636,5	298,3

Modèle :

étendu  $F3(x) = A * \exp(- (x-p)^2 / w^2) + B * \exp(- (x-q)^2 / z^2)$

fin  $F4(x) = C' * (A * \exp(- (x-p)^2 / w^2) + B * \exp(- (x-q)^2 / z^2))$

Où C' est le facteur de normalisation.

*La décomposition des spectres fins*

SPECTRES FINS

Modèle :

gaussienne  $Y = A * \exp ( - ( x - X_o )^2 / w^2 )$

lorentzienne  $Y = A * \exp ( w / ( 2 * ( x - X_o )^2 + w^2 ) )$

échantillon 39		Xo	A	w
lorentzienne		1331,2	936,1	6,1
gaussienne		1549,1	1289,4	40,9
gaussienne		1450,1	2631,4	98,8
gaussienne		1349,9	852,7	38,8
gaussienne		1300,1	3862,5	144,7
gaussienne		1199,9	1040,1	74,7

échantillon 37		Xo	A	w
lorentzienne		1331,2	1348	11,3
gaussienne		1560,1	1788,2	55,9
gaussienne		1450,1	3928,9	105,6
gaussienne		1349,9	1606,5	64,7
gaussienne		1300,1	3350,6	71,4
gaussienne		1199,9	2385,3	80,3

échantillon 36		Xo	A	w
lorentzienne		1331,2	992,1	10,1
gaussienne		1560,2	1261,9	49,1
gaussienne		1450,1	4143,3	134,3
gaussienne		1349,9	568,2	47,9
gaussienne		1300,1	3119,5	70,2
gaussienne		1199,9	1796,9	66,3

échantillon 35		Xo	A	w
lorentzienne		1331,3	1269,3	9,6
gaussienne		1560,1	1405,1	51
gaussienne		1450,5	4721,8	121,9
gaussienne		1350,1	930,1	64,8
gaussienne		1300,2	3519,6	75,9
gaussienne		1199,8	1991,6	66,9

échantillon 34		Xo	A	w
lorentzienne		1331,3	1554,9	9,6
gaussienne		1560,0	1084,9	39,1
gaussienne		1450,5	4369,1	108,5
gaussienne		1350,3	1930,5	59,2
gaussienne		1300,3	3888,9	69,4
gaussienne		1201,1	3230,9	90,9

échantillon 33		Xo	A	w
lorentzienne		1331,3	1261,6	9,2
gaussienne		1560,1	1500,7	45,7
gaussienne		1450,5	5833,6	148,7
gaussienne		1350,1	857,5	42,3
gaussienne		1300,2	3219,5	67,1
gaussienne		1199,8	2184,8	71,5

## Reference

1. P. Bou, L. Vendenbulcke, J. Electrochem., Soc., 138 (1991) 2991.