Université des Sciences et Technologies de Lille

Ecole Doctorale Sciences des Matériaux

Mise en œuvre de l'Epitaxie par Jets Moléculaires pour la synthèse de diamant monocristallin

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille le 14 décembre 2004

pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université

(spécialité Sciences des Matériaux)

par

Thomas GEHIN

Composition du jury

Rapporteurs :	Pr. A. DENEUVILLE
	Dr. J. MASSIES
Examinateur :	Dr. J. CHEVALLIER
Président :	Pr. P.-A. ROLLAND
Directeur de thèse :	Dr. F. MOLLOT
Codirecteurs de thèse :	Dr. D. VIGNAUD
	Dr. X. WALLART

Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie - UMR CNRS 8520

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN). Je remercie Messieurs les Professeurs Georges Salmer et Alain Cappy, directeurs successifs de l'IEMN, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie également le Centre National de la Recherche Scientifique et la région Nord-Pas-de-Calais pour leur soutien financier.

Je suis très reconnaissant envers le Professeur Paul-Alain Rolland pour avoir soutenu ce projet et de me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie Monsieur Alain Deneuville, Professeur à l'université Joseph Fourier, et Monsieur Jean Massies, Directeur de recherche au CNRS, pour avoir rapporté sur mon manuscrit, et également Monsieur Jacque Chevallier, Directeur de recherche au CNRS, chargé d'examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance vont à Dominique Vignaud et Xavier Wallart, chargés de recherche au CNRS, qui m'ont formé et encadré durant mon diplôme d'études approfondies et cette thèse de doctorat. Ils m'ont permis de me familiariser avec la physique des semi-conducteurs, la croissance et la caractérisation de couches minces (ce qui, étant donnée ma formation d'ingénieur chimiste, n'a pas été une mince affaire). Je les remercie également pour les nombreuses discussions sur le sujet de cette thèse, de m'avoir laisser une grande liberté d'action dans le choix et la réalisation des expériences et enfin pour leur patience (que j'ai parfois mis à rude épreuve). Je remercie également Monsieur Francis Mollot, Directeur de recherche CNRS, de m'avoir accueilli au sein de l'équipe Epitaxie et de ne pas s'être trop offusqué devant ma médiocre connaissance des grands principes physiques qui gouvernent notre existence...

Je remercie Monsieur Jacky Laureyns, ingénieur de recherche au LASIR, pour les mesures en microspectrométrie Raman, Monsieur Franck Beclin, maître de conférence au LSPES, pour les analyses en MEB-EDS. Un grand merci à Dominique Deresme, ingénieur de recherche CNRS à l'IEMN, de m'avoir formé aux microscopies en champ proche. Merci enfin à Christophe Coinon et Jean-Louis Codron pour avoir partager leur expérience sur la croissance des semi-conducteurs III/V et leurs connaissances sur le matériel d'EJM.

Je remercie enfin mes collègues de bureau, en thèse pendant la même période, Ludovic Desplanque, Sébastien Dhellemmes et Eric Lefebvre, pour leur bonne humeur, les discussions (parfois presque 'scientifiques') et les divers échanges d'opinion. Ils ont entretenu une bonne ambiance de travail qui a contribué au fait que j'ai beaucoup apprécié cette période de mes études. Merci à toutes les personnes que j'ai oublié de citer et qui ont contribué à ce travail.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table des matières

Introduction 5-8

CHAPITRE I : Propriétés et synthèse de films minces de diamant.....9-62

1. Brève histoire du diamant 9-11
2. Le diamant, un allotrope du carbone.....11-15
   - 2.1. Hybridation du carbone et allotropes 11
   - 2.2. Structure du graphite 13
   - 2.3. Structure du diamant 13
   - 2.4. Les DLC, « diamond-like carbon » 15
3. Métastabilité thermodynamique du diamant.....16-17
   - 3.1. Diagramme de phase du carbone 16
   - 3.2. Conversion diamant-graphite 17
4. Propriétés intrinsèques et applications du diamant 17-23
   - 4.1. Propriétés mécaniques..... 18
   - 4.2. Propriétés thermiques..... 19
   - 4.3. Propriétés électroniques 21
   - 4.4. Propriétés optiques 23
5. Croissance de films de diamant à basse pression.....24-28
   - 5.1. Principe général..... 24
   - 5.2. Les différents types de réacteurs 25
6. Croissance homoépitaxiale de diamant 29-37
   - 6.1. Orientations cristallographiques et vitesses de croissance..... 29
   - 6.2. Croissance et défauts sur les faces {111} 30
   - 6.3. Croissance et défauts sur les faces {110} 32
   - 6.4. Croissance et défauts sur les faces {100} 33
   - 6.5. Croissance de films de qualité ‘électronique’ sur {100} 35

© 2005 Tous droits réservés.

7. Hétéroépitaxie et croissances orientées.....37-43
7.1. Choix du substrat.....37
7.2. Nucléation.....38
7.3. Croissance, contrôle de la morphologie et développement de textures.....39
7.4. Vers l'hétéroépitaxie de films monocristallins.....41
8. Dopage et propriétés électroniques du diamant.....43-51
8.1. Remarques préliminaires.....43
8.2. Dopage de type p.....44
8.3. Dopage de type n.....48
8.4. Les premiers composants électroniques.....50
9. Conclusion.....51
10. Références bibliographiques.....52-62

CHAPITRE II : Processus élémentaires dans la synthèse de diamant à basse pression.....63-120

1. Dynamique des réacteurs CVD basse pression.....63-66
1.1. Conditions typiques de fonctionnement.....63
1.2. Transports de masse et d'énergie.....64
1.3. Température de la phase gaz.....65
2. Génération et transport de l'hydrogène atomique.....66-71
2.1. Génération de l'hydrogène atomique.....66
2.2. Transport et profil de concentration de l'hydrogène atomique.....68
2.3. Flux d'hydrogène atomique.....70
3. Chimie des hydrocarbures.....71-80
3.1. Composition du mélange gazeux.....71
3.2. Chimie des espèces CH_X.....73
3.3. Chimie des espèces C_2H_X.....76
3.4. Flux des hydrocarbures sur la surface.....77
3.5. Principaux précurseurs de la croissance de diamant.....77
4. Structure des surfaces diamant.....80-85
4.1. Surfaces diamant {100}.....81
4.2. Surfaces diamant {111}.....82
4.3. Surfaces diamant {110}.....85
5. Réactions hétérogènes de l'hydrogène atomique.....85-89
5.1. Réactivité de H vis-à-vis du carbone non-diamant.....85
5.2. Dynamique des surfaces diamant sous flux d'hydrogène.....87

© 2005 Tous droits réservés.

6. Mécanismes de croissance 89-101
6.1. Croissance sur les faces {100} 89
6.2. Croissance sur les faces {111} 96
6.3. Croissance sur les faces {110} 99
6.4. Discussion sur les mécanismes de croissance 100
7. Croissance bidimensionnelle des faces {100} 102-106
7.1. Morphologie des surfaces {100} après croissance..... 102
7.2. Morphologie des surfaces lissées par plasma hydrogène..... 103
7.3. Attaque anisotrope de l'hydrogène atomique 104
7.4. Diffusion de surface 104
8. Synthèses en régime moléculaire 107
9. Conclusion générale 108-109
10. Bibliographie 110-120

CHAPITRE III : Analyse de sources d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles par spectrométrie de masse 121-186

1. Présentation du réacteur d'épitaxie par jets moléculaires 121-123
2. Analyse des gaz par spectrométrie de masse - généralités.....123-135
2.1. Dispositif expérimental 123
2.2. Spectromètre de masse 124
2.3. Analyse des spectrogrammes de masse..... 131
3. Analyse des sources d'hydrogène atomique 135-150
3.1. Décomposition thermique - cellule GRZ-40 135
3.2. Activation de l'hydrogène par plasma 141
3.3. Conclusion..... 150
4. Etude de la formation de radicaux méthyles 151-172
4.1. Décomposition thermique du méthane..... 151
4.2. Décomposition thermique de l'éthane 161
4.3. Décomposition thermique de l'isobutène..... 164
4.4. Décomposition thermique de l'acétone..... 168
5. Conclusion 173
Annexe III.1 : variations de l'ouverture angulaire du flux avec la température et le débit de gaz.....174-179
Annexe III.2 : analyse de la décomposition thermique de i-C_4H_8 en spectrométrie de masse à ionisation de seuil.....180-184
6. Références bibliographiques 185-186

© 2005 Tous droits réservés.

CHAPITRE IV : Etude de la croissance de films de diamant en EJM.....187-235

1. Introduction 187-188
2. Techniques d'analyse 188-194
   2.1. Diffraction d'électrons rasants de haute énergie 188
   2.2. Spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X 191
3. Préparation et caractérisation des substrats.....195-205
   3.1. Préparation des substrats silicium 195
   3.2. Préparation des substrats diamant : nettoyage chimique..... 195
   3.3. Préparation des substrats diamant : métallisation 197
   3.4. Mesures de température 200
   3.5. Rugosité des substrats diamant 201
   3.6. Désoxydation et reconstruction de surface 202
4. Réactivité de l'hydrogène atomique.....205-210
   4.1. Attaque du carbone amorphe par l'hydrogène atomique 205
   4.2. Attaque du diamant par l'hydrogène atomique 208
   4.3. Réactivité de H sur les surfaces Si (100)-(2x1)/(1x2)..... 210
5. Réactivité des radicaux méthyles 210-218
   5.1. Réactivité de CH_3 sur les surfaces Si (100)-(2x1)/(1x2)..... 211
   5.2. Réactivité de CH_3 sur les surfaces diamant (100) 218
6. Réactivité de CH_3 en présence de H.....218-219
   6.1. Réactivité de H/CH_3 sur silicium 218
   6.2. Réactivité de H/CH_3 sur diamant 219
7. Dépôt de carbone avec i-C_4H_8.....220-223
   7.1. Réactivité de H/C_3H_5 sur silicium..... 220
   7.2. Réactivité de H/C_3H_5 sur diamant..... 221
8. Discussion et perspectives.....224-231
   8.1. Résumé des observations expérimentales 224
   8.2. Discussion des résultats..... 224
   8.3. Croissance de diamant à basse pression - processus physique et chimique..... 228
   8.4. Expériences et développements récents 229
9. Bibliographie 232-235

Conclusion 237-238

© 2005 Tous droits réservés.

Introduction

De part ses nombreuses propriétés extrêmes, le diamant est un matériau intéressant pour de multiples applications scientifiques et techniques. Il possède non seulement des propriétés mécaniques exceptionnelles, mais c'est aussi un isolant électrique qui présente une excellente conductivité thermique et une grande transparence au rayonnement électromagnétique (de l'infrarouge à l'ultraviolet). Il n'est donc pas étonnant qu'il trouve sa place dans de nombreuses applications. Etant donnée sa faible abondance naturelle, la synthèse de diamant a depuis longtemps suscité l'intérêt scientifique. Le début des années 1950 a vu apparaître les premières méthodes de synthèse de monocristaux fiables et reproductibles [1] par la conversion directe du carbone en diamant sous hautes pressions et hautes températures ('HPHT').

L'emploi du diamant pour des applications telles que les dissipateurs thermiques (figure 1) ou les fenêtres optiques n'a pu être possible que depuis les années 1980, où est apparue la croissance de diamant sous forme de films minces [2]. Ces films sont synthétisés en phase gazeuse, à partir de précurseurs carbonés et en présence d'espèces chimiques qui favorisent la cristallisation du diamant aux dépens des autres formes solides du carbone. Depuis une vingtaine d'années, des moyens considérables ont été mis en oeuvre pour comprendre et améliorer la synthèse de diamant par cette méthode cinétique. Différentes techniques, comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ont vu le jour et sont plus ou moins arrivées à maturité, mais le diamant reste un matériau difficile à synthétiser. L'utilisation du diamant à grande échelle est conditionnée par l'augmentation des vitesses de croissance sur de grandes surfaces et la baisse des coûts de production, tout en gardant une bonne qualité du matériau. En 20 ans, le coût du carat (0,2 g) a baissé à moins de 5 €, et les vitesses de croissance sont passées de quelques dixièmes à quelques dizaines de $\mu m.h^{-1}$. A l'heure actuelle, ces développements permettent d'envisager son utilisation industrielle dans les applications telles que les outils de coupe, les revêtements résistants à l'abrasion, les produits de gestion thermique ou les fenêtres optiques.

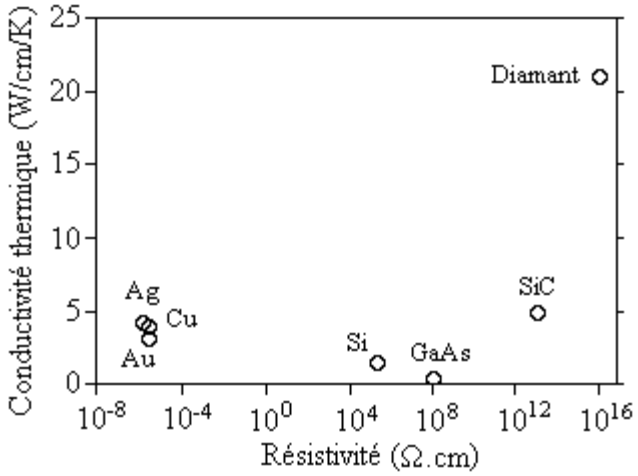


Figure 1 : le diamant est un bon conducteur thermique et un bon isolant électrique pour l'électronique.

Le diamant possède également des propriétés intéressantes pour l'électronique. C'est un semi-conducteur à grande bande interdite dont les mobilités électroniques et les tensions de claquage sont très élevées. Il présente une affinité électronique négative et est extrêmement résistant aux rayonnements ionisants et à tous les environnements chimiques agressifs, même

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

à haute température (< 700°C). Ces propriétés en font un matériau idéal pour les dispositifs à émission de champ, les détecteurs de rayonnement de haute énergie mais surtout pour l'électronique de puissance (voir figure 2), à haute température ou fonctionnant en milieu agressif.

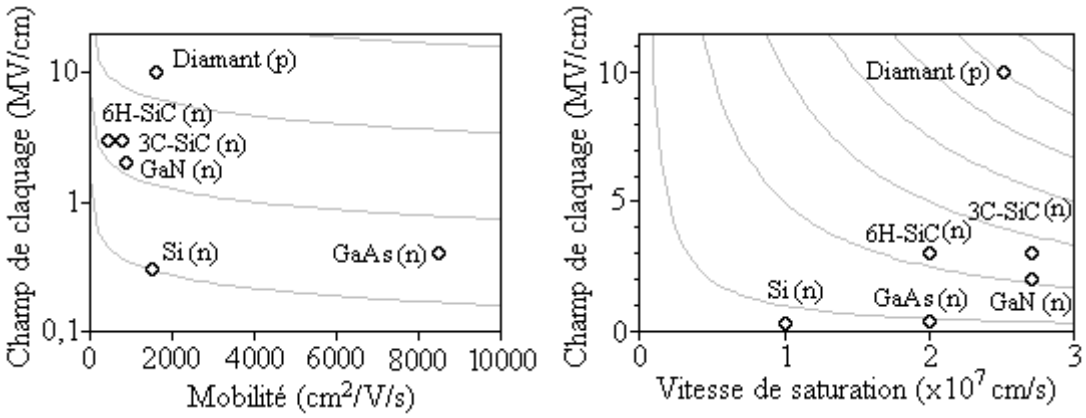


Figure 2 : Le diamant est un semi-conducteur idéal pour les composants de puissance et peut opérer à haute fréquence.

Malgré des propriétés si prometteuses, les composants à base de diamant n'en sont qu'à leurs premiers stades de développement. Dans ces domaines, il faut maîtriser la croissance de diamant de très grande qualité cristallographique et savoir modifier ses propriétés électriques par dopage. Les enjeux actuels sont :

- la croissance de films de diamant monocristallins hétéroépitaxiés sur des substrats 'conventionnels'.
- l'optimisation des conditions de croissance pour minimiser l'incorporation de défauts (impuretés, carbone amorphe ou graphite, macles...) et obtenir des surfaces planes à l'échelle atomique.
- la maîtrise de ses propriétés électriques par dopage de type p et n.

Le diamant épitaxié sur des substrats de nature chimique différente est toujours polycristallin mais les films sont beaucoup moins défectueux qu'auparavant. Les développements récents prouvent que l'hétéroépitaxie monocristalline est possible, mais nécessite toujours la croissance d'épaisseurs très importantes. Les synthèses par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-onde (MWCVD) permettent d'éliminer la plupart des défauts de croissance, mais au détriment de la vitesse de croissance [3] ou dans une gamme de conditions expérimentales extrêmement étroite [4].

La maîtrise des propriétés électriques du diamant est certainement le domaine qui requiert encore le plus de développements. Le dopage p au bore est actuellement bien maîtrisé. Le bore s'incorpore dans le diamant sans détériorer la cristallographie du matériau et avec de faibles taux de compensation. Le dopage de type n est le plus problématique. L'azote s'incorpore facilement dans le diamant mais induit des niveaux électroniques si profonds (1,7 eV) qu'ils sont inutilisables en électronique. Le dopage au phosphore, réalisé récemment [5], induit des niveaux à 0,6 eV sous le minimum de la bande de conduction. Mais l'incorporation de P actif n'est possible que sur les faces (111) qui sont hautement défectueuses. La fabrication de diamant dopé n a relancé l'intérêt de la communauté scientifique et des résultats très récents ont montré la possibilité de dopage n peu profond à l'aide de dopants complexes [6] ou métastables [7]. Le dopage du diamant reste un problème majeur où la recherche est particulièrement active.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les problèmes de dopage pendant la croissance des films peuvent être inhérents aux techniques de dépôt chimique en phase vapeur. Les pressions utilisées (quelques dizaines à quelques centaines de Torr) donnent naissance à une chimie complexe en phase gazeuse, qui est modifiée par l'introduction de dopant. La synthèse par CVD ne permet pas de gérer indépendamment la nature chimique du précurseur dopant des autres espèces. C'est dans ce contexte que l'IEMN a initié un projet diamant, portant sur l'épitaxie de couches minces de diamant pour les applications électroniques. La méthode d'élaboration par Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) à sources gazeuses se démarque nettement des techniques CVD. Elle opère à très basse pression (en ultra vide) et permet de gérer indépendamment la nature et les flux des différentes espèces chimiques. Cependant, cette technique est difficile à mettre en œuvre : peu d'essais ont été réalisés dans des systèmes à très basse pression et les conditions qui permettent éventuellement la croissance de diamant ne sont pas bien définies. Un bâti d'épitaxie, comportant de nombreux éléments prototypes, a été défini puis installé à l'automne 2000. Il fait cohabiter une chambre ultra-vide et des éléments fonctionnant à très hautes températures (jusque 1500°C pour la croissance et 2000 °C pour la décomposition des espèces chimiques). Cette thèse présente les premiers développements de la synthèse de diamant par EJM au laboratoire.

Le premier chapitre compare le diamant aux divers allotropes du carbone et présente ses propriétés exceptionnelles. Les différents systèmes permettant la synthèse de diamant en phase gazeuse sont rapidement décrits. Nous nous intéressons ensuite à quelques aspects de la croissance homoépitaxiale du diamant et à l'épitaxie de films orientés et texturés sur des substrats non-diamant. Nous décrivons également l'état de l'art du dopage n et p des films de diamant synthétisés dans les différents systèmes CVD.

Le deuxième chapitre est consacré aux mécanismes de croissance du diamant. Dans un premier temps, nous résumons différentes études réalisées sur la composition de la phase gazeuse dans les système CVD à filaments chauds, qui s'apparentent à notre système. Nous exposons également diverses expériences qui ont mis en évidence les rôles de $CH_3^{\bullet}$ et de C_2H_2 dans la croissance de diamant. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux réactions de surface et aux mécanismes élémentaires qui conduisent à la formation du film. L'objectif est de préciser les conditions nécessaires à la synthèse de diamant en EJM.

La troisième partie détaille notre étude expérimentale de différents injecteurs de gaz et leur aptitude à produire les espèces radicalaires supposées nécessaires à la croissance de diamant. Elle présente le développement des injecteurs et les difficultés rencontrées. L'activation thermique de divers précurseurs chimiques et l'analyse des flux de radicaux est réalisée par spectrométrie de masse à ionisation de seuil.

Le dernier chapitre concerne nos essais de croissance de diamant. Nous étudions la réactivité de l'hydrogène atomique, des radicaux hydrocarbonés et de leurs combinaisons sur substrats diamant et silicium. Les différents résultats sont commentés et les mécanismes qui limitent la croissance de diamant en EJM sont discutés.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

[1] H. Liander, E. Lundblad, « Artificial Diamonds », ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Sweden) Journal, May-June 1955

[2] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », Journal of Crystal Growth 52 (1981) 219
S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, « Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas », Journal of Materials Science 17 (1982) 3108

[3] H. Okushi, « High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices », Diamond and Related Materials 10 (2001) 281

[4] M. Stammler, H. Eisenbeiss, J. Ristein, J. Neubauer, M. Göbbels, L. Ley, « Growth of high-quality homoepitaxial diamond films by HF-CVD », Diamond and Related Materials 11 (2002) 504
E. Kondoh, K. Tanaka, T. Ohta, « Homoepitaxial growth of diamond by an advanced hot-chemical vapor deposition method », Journal of Applied Physics 74 (1993) 2030

[5] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, « Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films », Applied Physics Letters 71 (1997) 1065

[6] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, R. Kalish, D. Ballutaud, M. Barbé, F. Jomard, A. Tromson-Carli, C. Cytermann, J. E. Butler, M. Bernard, C. Baron, A. Deneuville, « Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers », Nature Materials 2 (2003) 482

[7] J. F. Prins, « The nature of radiation damage in diamond: activation of oxygen donors », Diamond and Related Materials 9 (2000) 1275
J. F. Prins, « Nitrogen-related n-type conduction with low thermal activation in diamond », Semiconductor Science and Technology 16 (2001) L50

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre I

Propriétés et synthèse de films minces de diamant

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

1. Brève histoire du diamant

Déjà connu en Inde à la fin du deuxième millénaire avant Jésus-Christ, le diamant est l'un des matériaux techniques les plus anciennement utilisés par l'homme. Il fascinait alors par son extrême dureté et était utilisé comme outil de polissage. Des écrits faisaient déjà état de commerce de diamants entre l'Inde et l'occident 400 ans avant notre ère. D'ailleurs, le terme diamant vient du grec Adamas « indomptable ». A l'époque de Cicéron, Lucrèce le classait parmi « les corps durs et massifs formés de nombreux atomes crochus dont les ramifications forment un tissu intimement serré », description étonnamment proche de la réalité. Il écrivait également que cette pierre avait la propriété de résister à tous les coups, ayant la solidité du fer rigide. Mais c'est Pline l'Ancien qui établit les propriétés du diamant et imposa sa dénomination Adamas ; il déclarait que le diamant résistait non seulement à l'action du feu, mais que les plus hautes températures ne parvenaient même pas à le chauffer. Jusqu'à la fin du XVII^{ème} siècle, l'Inde fut le principal pays exportateur de diamants, que l'on extrayait des rivières. Vers 1720 la production indienne déclina et d'autres sources de diamants furent découvertes, notamment au Brésil.

La nature du diamant resta longtemps mystérieuse. En particulier, la question de sa combustibilité passionna de nombreux savants dès le début du XVII^{ème} siècle, mais ce n'est qu'en 1772 que le chimiste français A. L. de Lavoisier [1] apporta les premiers éléments de réponse. Il montra que le diamant était inaltérable à l'abri de l'air même à haute température, et qu'en présence d'air ou d'oxygène sa combustion donnait uniquement du dioxyde de carbone. Ce résultat était de première importance puisqu'il montrait que le diamant n'était que du carbone cristallisé. Le chimiste anglais S. Tennant [2] démontra ce résultat en 1797 en obtenant le même volume de dioxyde de carbone lors de la combustion d'un même poids de diamant et de charbon. La nature élémentaire du diamant étant établie, des essais de synthèse furent rapidement tentés à partir de carbone ou de composés riches en carbone.

En parallèle, l'exploitation mondiale du diamant connut un essor considérable après la découverte en 1870 d'un important gisement en Afrique du Sud, à Kimberley. Les diamants étaient jusque là extraits des graviers des rivières, mais la découverte des roches diamantifères permit l'identification des gisements primaires et lança le débat sur l'origine des diamants. Cette découverte permit de comprendre que les diamants étaient produits dans les profondeurs de la terre où règnent des pressions et des températures élevées, et remontaient à la surface lors d'éruptions volcaniques. A partir de cette époque a commencé un important mouvement de prospection mondial afin de découvrir des gisements de Kimberlite et de Lamproïte, deux roches volcaniques diamantifères (Australie, Russie, Botswana...).

La forte densité du diamant avait déjà fait penser aux chimistes que l'emploi de la pression faciliterait sa synthèse. Inspirés par une meilleure compréhension de la genèse naturelle du diamant, ils tentèrent de reproduire sa formation sous haute pression et haute température (HPHT). En 1880, le chimiste Ecossais J. B. Hannay [3] rapporta la formation de cristaux microscopiques transparents obtenus par chauffage sous forte pression, dans un tube en fer, d'un mélange de lithium, de noir de fumée, d'huile de paraffine et d'huile d'os. En 1943, des études par diffraction de rayons X confirmèrent qu'il avait obtenu des diamants. En 1893, le chimiste français H. Moissan [4] annonça la synthèse de diamant à l'Académie des Sciences. Après avoir étudié la solubilité du carbone dans les métaux à des températures de plus en plus élevées, Moissan réalisa différentes expériences qui consistaient à chauffer vers 3000°C des creusets de charbon renfermant du fer et à les refroidir rapidement.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

L'augmentation de volume de la fonte lors de son refroidissement permettait de développer des pressions considérables. Bien que peu probantes et contestées, ces premières tentatives de synthèse mettaient en évidence la nécessité d'une pression et d'une température très élevées.

Ce ne fut qu'en 1953 que H. Liander et E. Lundblad [5] réunirent les conditions de température et de pression permettant une synthèse reproductible du diamant, mais ces chercheurs travaillant dans les laboratoires de la firme suédoise A.S.E.A. ne publièrent pas leurs résultats et la paternité de cette synthèse fut attribuée en 1955 à F. P. Bundy et à ses collaborateurs [6], chercheurs à la General Electric. Dès lors, le diamant est devenu un matériau industriel ; synthétisé à partir de carbone dissous dans des métaux en fusion (Ni, Co, Fe...) à des pressions supérieures à 5 GPa et à des températures supérieures à 1700 K, sa production annuelle atteint aujourd'hui plus de 100 tonnes. Cependant, les diamants HPHT (voir figure 1) sont généralement de petite taille et l'incorporation d'impuretés ainsi que leur morphologie sont mal contrôlées, ce qui limite leur utilisation à l'industrie des abrasifs et des outils de coupe.

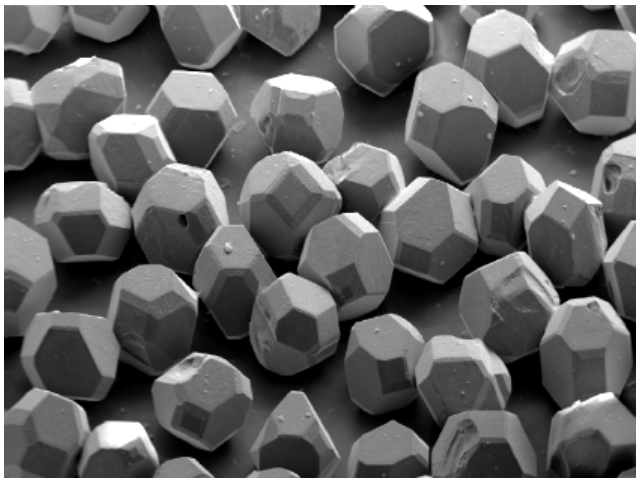


Figure 1 : image en microscopie électronique à balayage de diamants de synthèse HPHT (~0,5 mm de diamètre) destinés à l'industrie des abrasifs (General Electric - Research & Development Center).

A pression atmosphérique, le graphite est plus stable que le diamant, mais il a été reconnu dès le début du XX^{ème} siècle que l'énergie libre du carbone gazeux était bien supérieure à celle de ces derniers. En 1938, F. D. Rossini et R. S. Jessup [7] ont déterminé que la différence d'énergie entre le graphite et le diamant n'était que de 2,5 kJ.mole^{-1}, contre environ 710 kJ.mole^{-1} pour le carbone en phase gaz. De cette constatation est née l'idée que la condensation d'atomes de carbone dispersés donnerait à la fois du graphite et du diamant. En 1954, W. G. Eversole [8] (Union Carbide Corporation) synthétisa les premiers diamants par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), allant ainsi à l'encontre du diagramme de phase du carbone. Il démontra notamment que la décomposition thermique de certains hydrocarbures ou du monoxyde de carbone sur de la poudre de diamant chauffée entre 600 et 1600°C permettait la croissance de diamant, bien qu'elle fut lente et accompagnée d'une production de graphite. Il développa une méthode de synthèse cyclique composée de phases de décomposition du méthane (à des pressions d'environ 0,25 Torr et à des températures entre 1000 et 1100°C) et de phases de nettoyage, où le carbone graphite était dissous dans l'hydrogène (à des pressions de quelques dizaines d'atmosphères et à des températures entre 1000 et 1100°C). En 1956, des scientifiques russes, B.V. Deryaguin et B.V. Spitsyn, firent également croître du diamant, par décomposition thermique de tétraiodure ou de tétrabromure de méthyle [9].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Jusqu'en 1968, cette méthode de synthèse était considérée comme peu rentable, les vitesses de croissance étaient très lentes et le diamant formé de mauvaise qualité, mais à cette date, des équipes russes (B. V. Deryaguin et al [10]) et américaines (J. Angus et al [11]) annoncèrent simultanément la croissance de diamant pur à haute vitesse, grâce à l'utilisation de l'hydrogène atomique. Par la suite, ces chercheurs russes (B. V. Deryaguin, B. V. Spitsyn et al [12]) démontrèrent la croissance de diamant par CVD sur des substrats non-diamant comme le cuivre, le silicium ou le tungstène. Dès lors, différents types de réacteurs dédiés à la croissance de film de diamant par CVD ont été développés, utilisant des filaments chauds (S. Matsumoto et al [13]) ou des plasmas (M. Kamo et al [14], Y. Saito et al [15]) pour produire l'hydrogène atomique. Les vitesses de croissance et la qualité des films devinrent suffisantes pour entrevoir une production industrielle. Ces découvertes ont motivé depuis une quinzaine d'années une recherche intensive au Japon, aux Etats-Unis et en Europe. Aujourd'hui, la synthèse de diamant par CVD permet de produire du diamant sous forme de films (figure 2), ce qui constitue un avantage sur le diamant naturel, et permet d'exploiter les nombreuses propriétés extrêmes de ce matériau.

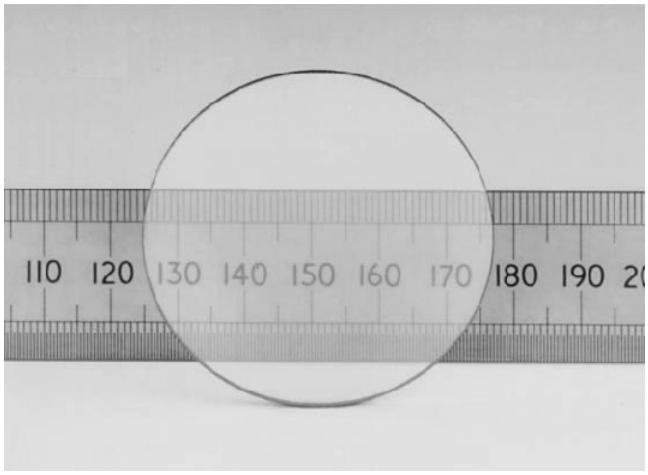


Figure 2 : film de diamant CVD de qualité optique après suppression du substrat et polissage (Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg, Germany).

2. Le diamant, un allotrope du carbone

2.1. Hybridation du carbone et allotropes

L'atome de carbone possède quatre électrons de valence (structure électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$) et existe dans trois états d'hybridation de ses orbitales de valence : sp, sp^2 et sp^3 (figure 3). Cette propriété de former différents types de liaisons covalentes σ ou π lui permet de générer des structures de différentes dimensionalités ayant une grande variété de propriétés physiques et chimiques [16,17]. Dans la configuration sp^3, chacun des quatre électrons de valence du carbone est engagé dans une orbitale hybride sp^3 dirigée selon les axes d'un tétraèdre et peut former une liaison σ forte avec un atome voisin. Dans le cas des carbones hybridés sp^2, trois électrons de valence occupent les orbitales sp^2 de symétrie trigonale alors que le dernier électron de valence reste dans une orbitale p, perpendiculaire au plan des liaisons σ et peut être engagé dans des liaisons π. Le carbone hybridé sp n'engage que deux électrons de valence dans les orbitales hybrides sp, les deux autres restent dans deux orbitales p orthogonales pour former des liaisons π.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

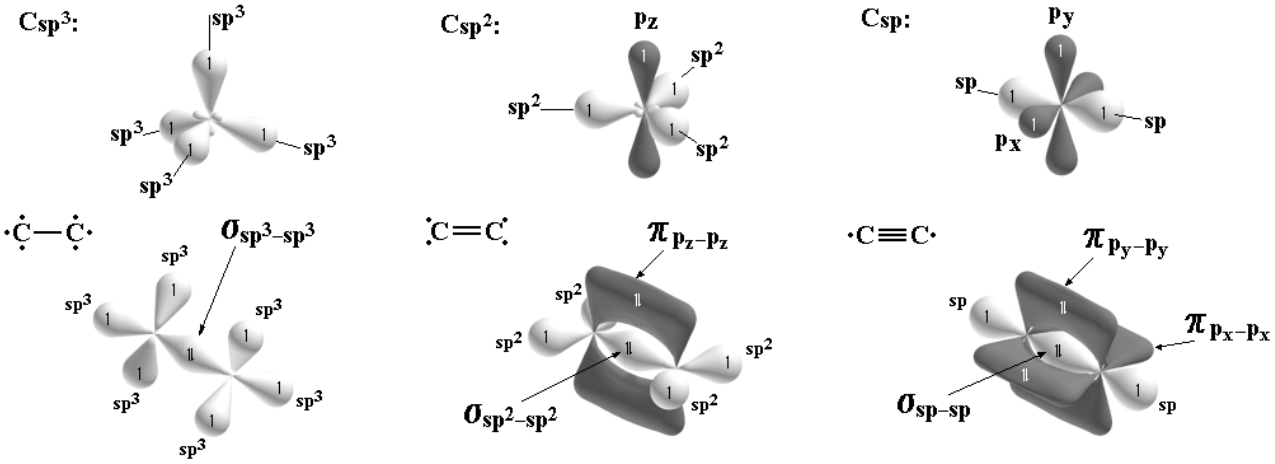


Figure 3 : les différentes hybridations des orbitales du carbone et les liaisons C-C correspondantes.

On peut distinguer plusieurs allotropes du carbone suivant son hybridation [17] (figure 4). Ainsi, la connectivité tridimensionnelle des C sp^3 peut engendrer plusieurs polymorphes dont le diamant de structure cubique, mais aussi la Lonsdaléite de structure hexagonale. Les liaisons entre carbones sp^2 forment des structures planes (plans de graphène), dont les empilements engendrent la structure du graphite hexagonale ou rhomboédrique. Hybridé sp, le carbone peut polymériser sous forme linéaire pour donner des composés récemment découverts nommés carbyne. Il existe également de nombreuses autres formes condensées où le carbone prend des degrés d'hybridation intermédiaires sp^n ($1<n<3$, $n\neq2$) et forme des solides de dimension zéro. C'est le cas des fullerènes et des nanotubes de carbone par exemple. Le carbone existe aussi sous formes amorphes ou organisées à courte distance, dans lesquelles il se trouve sous plusieurs états d'hybridation. C'est le cas des dépôts dits « diamond-like carbon » (DLC).

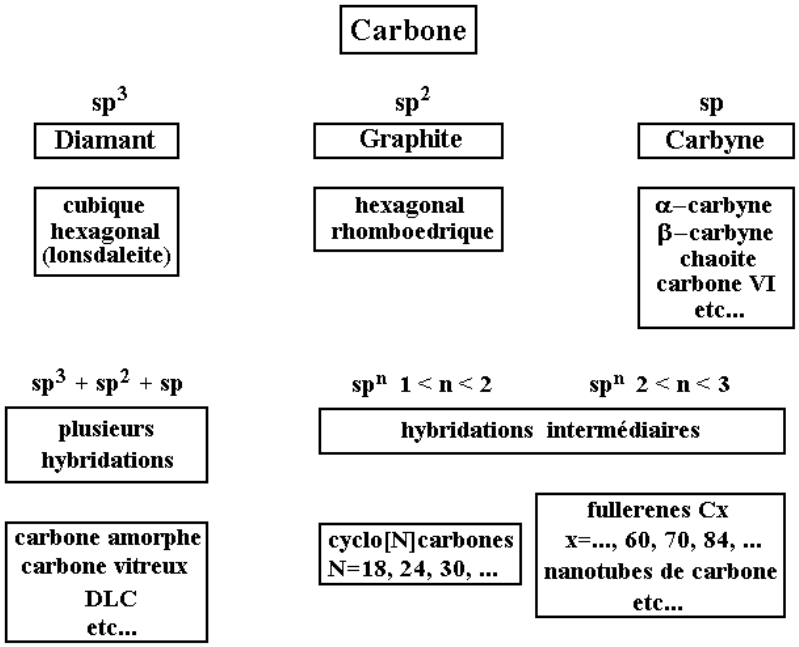


Figure 4 : classification de différentes formes de carbone solide suivant l'hybridation des orbitales de valence d'après [17].

© 2005 Tous droits réservés.

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

2.2. Structure du graphite

Le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions normales de température et de pression, donc la plus commune. La structure du graphite (figure 5) consiste en une succession de couches parallèles au plan basal constituées de carbones liés en hexagones, empilées selon une séquence de type AB-AB suivant l'axe [001]. Dans le réseau hexagonal, la distance interatomique est de 1,415 Å et la distance entre les plans est de 3,354 Å. Cette structure hexagonale primitive appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Il est à noter que le graphite existe aussi sous forme rhomboédrique (séquence d'empilement de type ABC-ABC). Dans la figure 5, seules les liaisons σ de la structure du graphite sont représentées, le quatrième électron de valence de chaque carbone participant à des liaisons π délocalisées entre les plans de graphène. Cette délocalisation donne au graphite un caractère métallique anisotrope. Les liaisons chimiques entre les plans sont faibles (2 % de celles dans les plans) et sont dues au recouvrement du caractère p_z des liaisons π plutôt qu'à des liaisons de type Van der Waals [18]. Cette structure en feuillets explique la tendance du graphique à cliver entre les plans et sa compressibilité anisotrope.

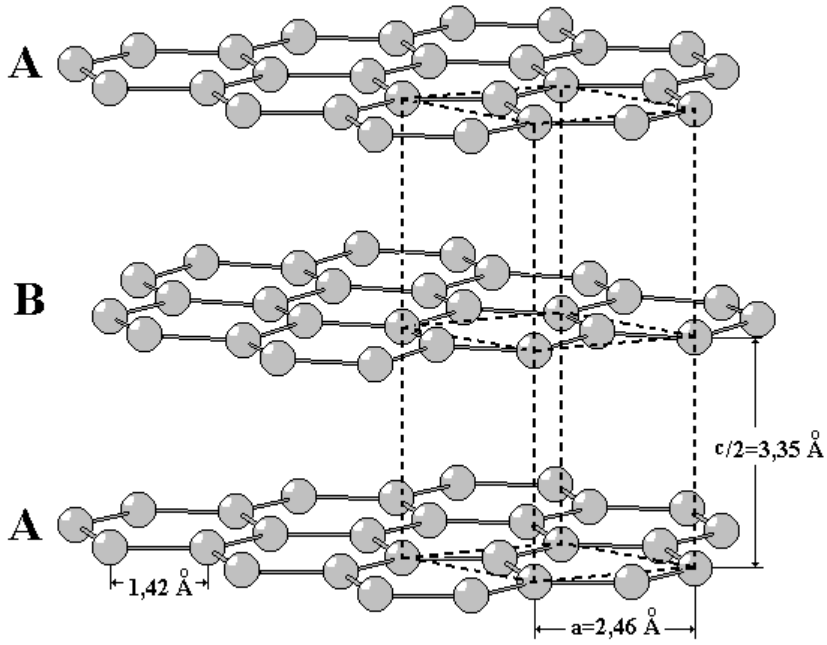


Figure 5 : structure cristallographique du graphite.

2.3. Structure du diamant

Le diamant a une structure cubique faces centrées dont la moitié des sites tétraédriques est occupée ; elle peut être vue comme deux réseaux cubiques faces centrées qui s'interpénètrent, translatés d'un vecteur (¼, ¼, ¼) *a*, où *a* est la dimension de la maille cubique. Cette structure appartient au groupe d'espace Fd3m. Le paramètre de maille vaut *a* = 3,5671 Å et les atomes sont distants de 1,544 Å (voir figure 6). Selon la direction [111], cette structure peut être vue comme un empilement de séquence ABCABC de plans formés de cycles hexagonaux à 6 atomes de type cyclohexane. La lonsdaléite est un isomère du diamant de structure hexagonale (l'empilement des plans selon la direction [111] se fait selon le type ABAB).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

La densité du diamant est supérieure à celle du graphite (3,513 $g.cm^{-3}$ contre 2,266 $g.cm^{-3}$), ce qui explique que le diamant soit une phase stable sous de fortes pressions. Cette structure tridimensionnelle isotrope, composée de liaisons fortes σ, donne au diamant des propriétés très différentes de celles du graphite : il est extrêmement dur, transparent et isolant électrique.

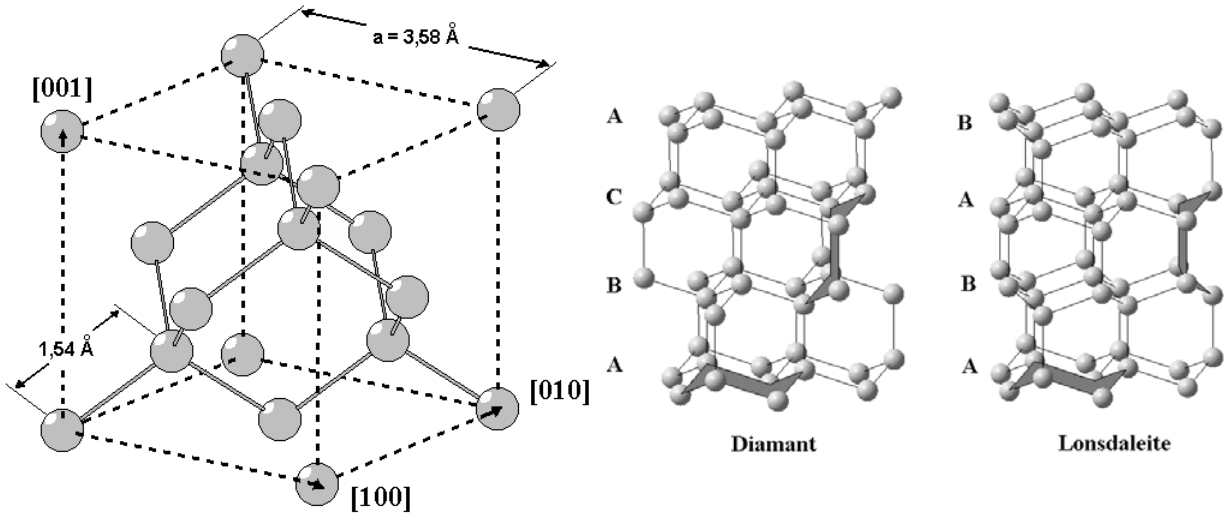


Figure 6 : maille cristallographique du diamant et illustration de la différence entre diamant et lonsdaléite.

De nombreuses impuretés ont été détectées dans les diamants naturels, mais elles ne sont souvent présentes que dans des concentrations de l'ordre du ppb ou du ppt, exception faite de l'azote qui est la principale impureté et peut être présent à raison de 1 % atomique. Hormis l'azote et le bore, ces impuretés sont présentes sous forme non-substitutionnelles. A haute température, l'azote diffuse et s'agrège d'abord en paires d'azotes substitutionnels (agrégats de type A) puis en arrangements tétraédriques de quatre azotes substitutionnels (agrégats de type B). Qu'ils soient naturels ou de synthèse, les diamants ont donc été classés dans quatre catégories suivant leurs propriétés physiques. Ceux qui contiennent de l'azote comme impureté principale sont dits de type I alors que ceux pratiquement exempts d'azote sont du type II.

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

-Le **type Ib** désigne les diamants qui contiennent jusqu'à 500 ppm atomique d'azote paramagnétique dans le réseau ; ils ont les mêmes propriétés optiques que les diamants Ia et présente une absorption typique à 1130 et 1344 cm^{-1}. Environ 1 % des diamants naturels et pratiquement tous les diamants synthétiques HPHT sont de type Ib.

-Le **type II** regroupe les diamants qui ne contiennent que des traces d'azote (< 2 ppm atomique). On distingue les diamants isolants (type IIa) des diamants semi-conducteurs dopés au bore (type IIb).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

2.4. Les DLC (diamond-like carbon)

Le terme « diamond-like carbon » désigne de nombreuses formes de carbone amorphe hydrogéné ou non-hydrogéné. Ces matériaux métastables comprenant du carbone hybridé sp^3, sp^2 et parfois sp ainsi qu'un taux variable d'hydrogène, ont des propriétés délimitées par celles du diamant, du graphite et des polymères. Il est pratique de représenter les différents DLC sur un diagramme ternaire $Csp^2/Csp^3/H$ [19] (voir figure 7). Parmi les DLC, beaucoup de formes désordonnées nommées a-C (« amorphous carbon ») comme le carbone vitreux ont leur structure basée sur celle du graphite et sont conducteurs. Les a-C évaporés et le carbone amorphe hydrogéné a-C:H diffèrent de ceux-ci parce qu'ils sont vraiment amorphes et semi-conducteurs.

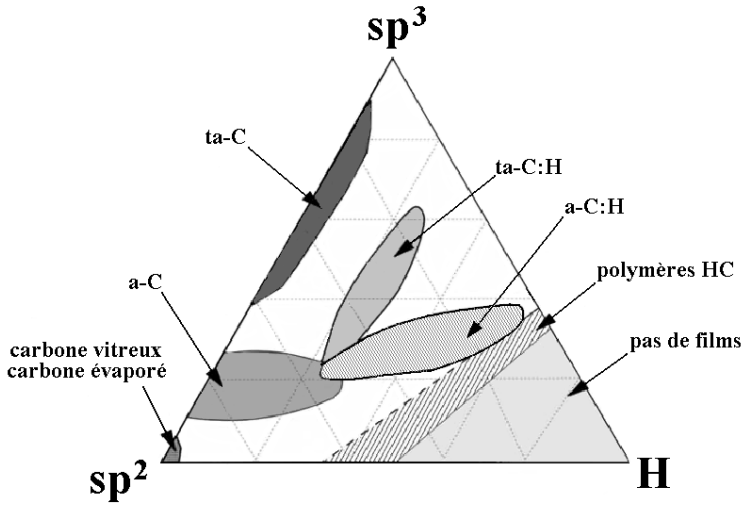


Figure 7 : diagramme de phase ternaire des différentes formes de DLC [17]

Certaines méthodes de synthèse ont permis d'accroître le taux de C sp^3 de ces films afin d'améliorer leur résistance mécanique et leur inertie chimique et d'augmenter leur largeur de bande interdite. Ces films ont été nommés ta-C (« tetrahedral amorphous carbon ») et ta-C:H pour les distinguer des autres DLC. Certains films obtenus avec des flux d'espèces carbonées de haute énergie (100 eV) contiennent majoritairement des C sp^3 et sont même qualifiés de diamant amorphe ou de diamant nanophasé. Certaines propriétés des différents DLC [20] sont comparées à celles du diamant et du graphite dans le tableau 1.

	sp^3 (%)	H (%)	Densité (g cm^{-3})	Gap (eV)	Dureté (GPa)
Diamant	100	0	3,515	5,5	100
Graphite	0	0	2,267	0	-
C vitreux	0	0	1,3-1,55	0,01	3
C évaporé	0	0	1,9	0,4-0,7	3
C pulvérisé	5	0	2,2	0,5	-
a-C:H dur	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H mou	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	< 10
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
ta-C:H	70	30	2,4	2-2,5	50
Polyéthylène	100	67	0,92	6	0,01

Tableau 1 : comparaison de certaines propriétés des DLC avec celles du graphite et du diamant [20].

Les DLC sont plus faciles à synthétiser que le diamant et ont des propriétés très intéressantes [20-22] comme une grande dureté, une grande inertie chimique, une bonne transparence optique ou une grande bande interdite, et trouvent de nombreuses applications notamment en électronique.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3. Métastabilité thermodynamique du diamant

3.1. Diagramme de phase du carbone

Les formes thermodynamiquement stables du carbone sont le graphite, le diamant, le carbone liquide et le carbone gazeux. Cependant, l'énergie de liaison entre les atomes de carbone étant très élevée (en témoignent les températures de fusion du carbone solide autour de 5000 K), les transformations entre différentes phases solides nécessitent des énergies d'activation importantes. De ce fait, certains polymorphes du carbone subsistent de façon métastable dans des domaines de pression et de température qui ne leur sont pas thermodynamiquement favorables ; c'est le cas du diamant à pression atmosphérique ou des fullerènes et du carbone amorphe.

L'établissement du diagramme de phase du carbone n'est pas aisé et requiert l'utilisation de pressions et de températures très élevées. Les connaissances actuelles de ce diagramme ont été revues par Bundy et al [23], il est représenté figure 8. La pression minimale requise pour former spontanément du diamant est donnée au point **a** (1,7 GPa et 0 K), le point triple graphite/diamant/liquide noté **b** est à 12 GPa et 5000 K, et le point triple graphite/liquide/gaz noté **c** est à 0,011 GPa et 5000 K. Les lignes en pointillés délimitent les régions où les transformations diamant-graphite sont très rapides (<1ms). A très haute pression, il existe une phase solide métallique BC8 dont l'existence n'a pas été vérifiée expérimentalement. La zone 1 représente approximativement les conditions utilisées pour la conversion directe du graphite en diamant, la zone 2 représente la synthèse HPHT catalysée par des solvants métalliques, et la zone 3 correspond aux techniques de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur.

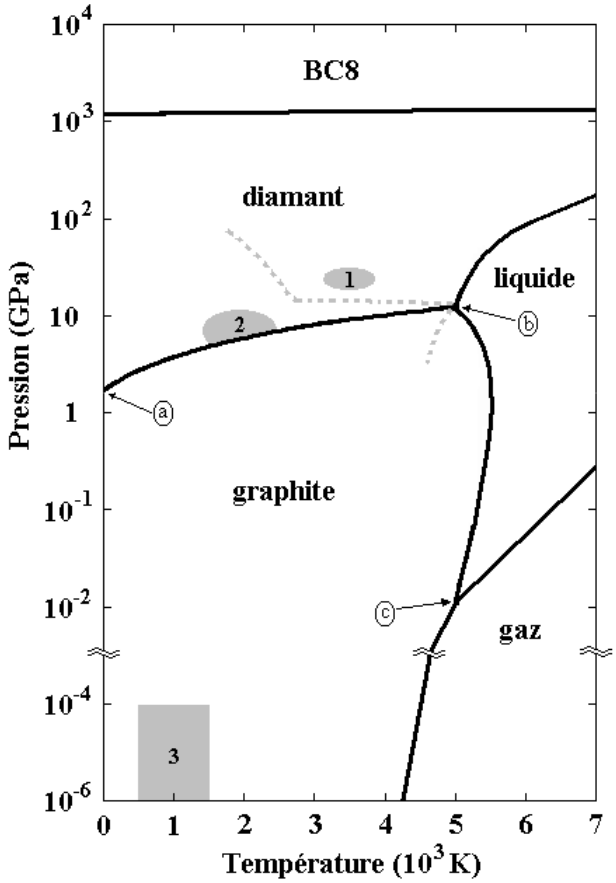


Figure 8 : diagramme de phase du carbone d'après les données de [23].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.2. Conversion diamant-graphite

A température ambiante et sous pression atmosphérique, l'enthalpie libre de formation du diamant à partir du graphite est de 2,80 kJ.mole^{-1} [24], les variations d'enthalpie et d'entropie associées sont respectivement de 1,83 kJ.mole^{-1} et -3,25 J.mole^{-1}.K^{-1}. L'énergie d'activation de cette transition est très élevée (~730 kJ.mole^{-1} pour les faces {110} et ~1060 kJ.mole^{-1} pour les faces {111}), comparable à l'énergie de vaporisation du graphite. En conséquence, la cinétique de la transformation du diamant en graphite est bloquée à température ambiante mais s'accélère à haute température.

La graphitisation est un phénomène de surface, l'augmentation de volume qui l'accompagne l'empêche d'avoir lieu à l'intérieur du matériau. Des expériences sur de la poudre de diamant (diamètre < 1 mm) montre la formation de graphite lorsqu'elle est chauffée sous vide [25] ou sous un flux d'argon [26] dès 1173 K. Les diamants monocristallins restent stables à plus haute température mais les monocristaux (quelques millimètres de diamètre) chauffés de façon prolongée (24 h) à 1400 K forment une quantité détectable de graphite en surface [27]. La vitesse de formation du graphite dépend de l'orientation des cristaux, elle est 10 fois plus lente pour les faces {100} que pour les faces {110} ou {111} [28]. La présence de défauts cristallins, notamment de macles [29], accélère également cette transformation. Ce processus peut aussi être catalysé, en particulier par l'oxygène et les métaux du groupe VIII (Fe, Co, Ni...), et observé dès 600°C. De même, les surfaces diamant soumises à un bombardement d'ions argon d'une énergie de 1,5 keV [30] ou à des flux électroniques importants d'énergie supérieure à 100 eV se dégradent en surface [27,32].

Cette tendance à former du graphite pendant les traitements thermiques et sous irradiation impose de sévères limitations, notamment dans les procédés d'implantation ionique [31]. La préparation de surfaces propres, qui nécessite de chauffer le diamant sous ultra-vide (principalement pour désorber l'oxygène et l'hydrogène), peut être réalisée à haute température (1500 K) mais pendant des durées limitées à quelques minutes.

4. Propriétés intrinsèques et applications du diamant

La structure très compacte du diamant et la force des liaisons entre les atomes de carbone lui confèrent de nombreuses propriétés extrêmes dont certaines sont récapitulées dans le tableau 2. Ses propriétés optiques et mécaniques exceptionnelles sont bien connues et exploitées depuis longtemps. Les propriétés électroniques, optoélectroniques et thermiques du diamant suscitent de plus en plus d'intérêt au fur et à mesure que les procédés de synthèse s'améliorent. Jusqu'à présent, le principal problème qui a empêché l'utilisation du diamant à grande échelle était le coût de ces dépôts par rapport aux alternatives existantes. Aujourd'hui, le coût du carat d'un diamant CVD est tombé en dessous de 1 €, ce qui rend l'utilisation du diamant CVD viable et permet aux ingénieurs d'exploiter ses propriétés étonnantes dans différents domaines. Le diamant réalisé par CVD possède cependant deux caractéristiques qui limitent son utilisation pour les applications électroniques : sa structure polycristalline et la difficulté de le doper n.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Propriété	Valeur	Applications
Dureté (GPa)	80-110	Abrasifs, outils de coupe.
Module d'Young (GPa)	1100	
Module de cisaillement (GPa)	550	
Module de compressibilité (GPa)	440	
Coefficient de Poisson	0.07	
Coefficient de friction	0,05-0,15	
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	25 à 300 K	Dissipateurs thermiques
Coefficient de dilatation thermique	$1x10^{-6}$ à 300 K	
Indice de réfraction	2,41 à 590 nm	Fenêtres optiques
Transmission	225 nm – IR lointain	
Réactivité chimique	Inerte < 600°C	Fonctionnement en environnement chimique agressif ou radiatif
Bande interdite (eV)	5,45 (indirecte)	
Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	2200	
Mobilité des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	2000	Electronique haute fréquence/puissance Fonctionnement à haute température
Vitesse de saturation ($cm.s^{-1}$) (pour 10^4 $V.cm^{-1}$)	électrons : $2,7x10^7$ trous : $1,1x10^7$	
Champ de claquage ($V.cm^{-1}$)	$1x10^7$	
Constante diélectrique	5,5	
Résistivité électrique (Ω.cm)	10^{15}-10^{16}	Dispositifs à émission de champ
Affinité électronique	Faible, voir négative	
Vitesse du son $m.s^{-1}$	18200	

Tableau 2 : quelques propriétés intrinsèques du diamant et applications correspondantes.

4.1. Propriétés mécaniques

Le diamant présente une densité très élevée de liaisons fortes et leur nature covalente réduit la mobilité des dislocations, ce qui lui procure une extraordinaire résistance à la déformation plastique. Ainsi son module d'Young, son module de cisaillement et son module de compressibilité sont les plus élevés de tous les matériaux et son coefficient de Poisson le plus faible. De plus, le diamant possède un faible coefficient de friction et une excellente résistance à l'abrasion et à l'érosion. Ces propriétés font de lui le matériau idéal pour les outils de coupe et de polissage et comme abrasif. Les diamants HPHT sont utilisés dans ces applications depuis la fin des années 60, la poudre de diamant étant soit fixée sur certains outils comme des lames de scies ou des forets, soit consolidée avec une phase liante comme Co ou SiC pour en faire des composites durs, résistants et durables. Le dépôt de diamant par CVD permet de traiter des surfaces complexes et est utilisé pour couvrir les outils en carbure de tungstène. Malgré certains problèmes d'adhérence, ces outils sont plus performants que ceux qui utilisent des diamants HPHT. L'utilisation du diamant dans ces domaines est limitée par les problèmes d'érosion chimique et thermique : à partir d'environ 900 K, le diamant

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

réagit avec l'oxygène ou les agents oxydants (KNO_3) et également avec les métaux qui forment des carbures (W, Ta, Ti, Zr…) ou qui dissolvent le carbone (Fe, Co, Mg, Ni, Cr, Pt…). Récemment, les dépôts CVD ont été utilisés pour fabriquer des fils, des fibres et des tissus bidimensionnels en diamant qui montrent un excellent rapport poids rigidité et peuvent être employés pour la fabrication de matériaux composites [33].

Une autre conséquence des constantes élastiques et de la densité du diamant est que la vitesse du son y est extrêmement élevée : 18200 $m.s^{-1}$. Le diamant peut donc être avantageusement utilisé dans les filtres à ondes acoustiques de surface. Ces composants sont employés pour convertir l'énergie électrique en onde acoustique et inversement via un transducteur piézo-électrique. Actuellement, leur efficacité est limitée par la vitesse de propagation des ondes acoustiques et ils opèrent à des fréquences maximales d'environ 2 GHz. De tels composants réalisés avec du diamant polycristallin et un piézo-électrique comme ZnO ont été fabriqués dès 1990 [34], démontrant des vitesses d'ondes acoustiques de surface de 10000 $m.s^{-1}$ (contre 3500 $m.s^{-1}$ pour $LiNbO_3$) et des bandes passantes de 2,5 GHz avec des transducteurs de 1 μm (0,9 GHz pour $LiNbO_3$). Plus récemment, des fréquences allant de 2 à 5 GHz ont été obtenues sur des structures SiO_2 / ZnO / diamant / Si et devraient atteindre environ 10 GHz [35]. La vitesse acoustique élevée dans le diamant le destine également à être utilisé dans les diaphragmes de haut-parleurs. Un diaphragme réalisé avec un film produit par HFCVD a montré des vitesses soniques de 16500 $m.s^{-1}$, ce qui lui permet d'opérer à des fréquences maximales de 80 kHz [36].

4.2. Propriétés thermiques

Une autre effet de cette structure composée de liaisons fortes entre des atomes légers est que le spectre de vibrations de réseau s'étend jusqu'à des fréquences très élevées (voir figure 9). En conséquence, la température de Debye du diamant est la plus forte de tous les matériaux et atteint 1860 K à 300 K. Les répercussions directes sur les propriétés du diamant sont : une faible capacité calorifique (due à la fréquence maximale des phonons), un faible coefficient de dilatation thermique (dû à la faible capacité calorifique, à la faible compressibilité et à la faible anharmonicité des vibrations) et une excellente conduction thermique. En effet, bien qu'il soit un isolant électrique, le diamant possède la meilleure conductivité thermique de tous les matériaux : 25 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ (5 fois plus que le cuivre à température ambiante).

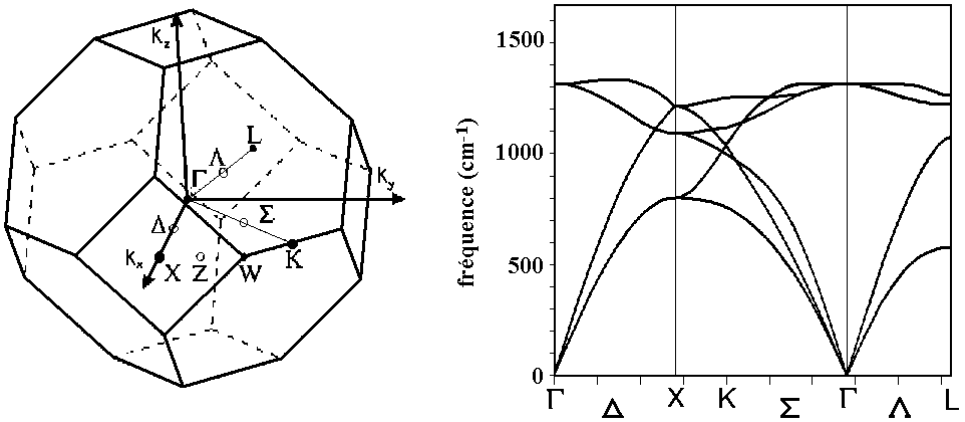


Figure 9 : première zone de Brillouin de la structure cubique faces centrées et relations de dispersion des phonons dans le diamant d'après [37]

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

La conductivité thermique de différents types de diamant en fonction de la température est représentée sur la figure 10. La température de Debye du diamant étant bien supérieure à la température ambiante, la diffusion inter-phonons est faible, et le diamant offre peu de résistance à leur propagation. A très basse température, la conductivité thermique est contrôlée par la diffusion des phonons sur les surfaces et les joints de grains et dépend donc de la taille de l'échantillon. A partir d'environ 10-20 K, la présence d'impuretés (généralement N et ^{13}C) commence à la limiter en agissant comme des défauts ponctuels qui diffusent les phonons. A partir d'environ 800 K, ces impuretés n'ont plus d'effets notables sur la conductivité thermique qui est limitée par les interactions umklapp entre phonons. Pour les diamants de type IIa, elle est maximale à environ 100 K où elle atteint 125 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ puis chute à 25 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ à température ambiante. Les diamants pratiquement isotopiquement purs présentent une conduction thermique accrue de 40 à 50 % à température ambiante [38,39].

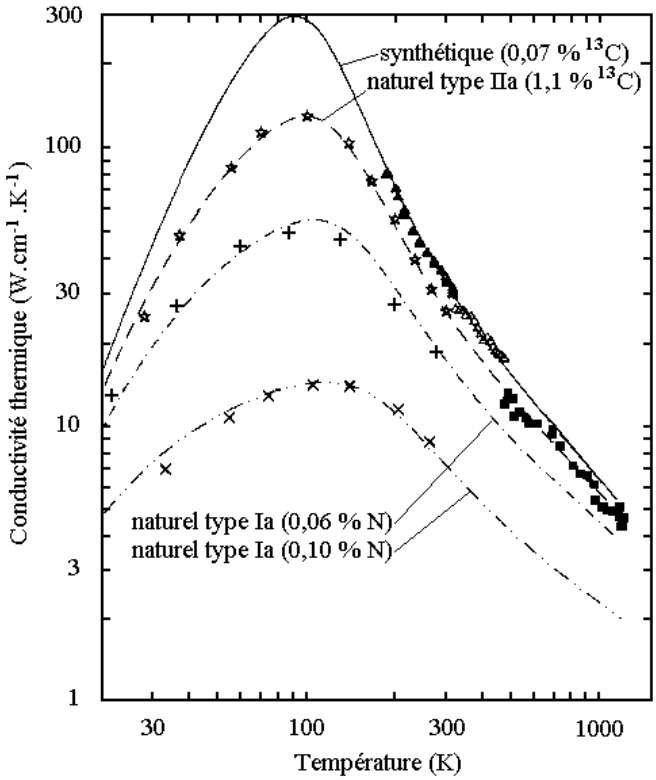


Figure 10 : conductivité thermique de différents diamants en fonction de la température d'après [38]. La concentration de la principale impureté est indiquée entre parenthèses et les courbes correspondent au modèle de Debye.

L'électronique moderne de haute puissance et certains composés optoélectroniques souffrent de sévères problèmes de refroidissement dus à une production importante de chaleur localisée sur de petites surfaces. Pour refroidir ces composés, il est nécessaire de dissiper cette chaleur en plaçant une couche de haute conductivité thermique entre le composé et le système de refroidissement. Les propriétés thermiques du diamant, couplées à son excellente résistivité électrique, font de lui le matériau idéal pour les dissipateurs thermiques. A l'heure actuelle, des plaques de diamant polycristallin de 20 cm de diamètre ayant une conductivité de 20 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ sont disponibles et sont utilisées comme support pour les circuits intégrés ou comme dissipateur thermique pour les diodes laser de haute puissance. Dans ces applications, le diamant permet d'une part une plus grande vitesse d'opération puisque les composés peuvent être assemblés de façon plus compacte sans risque de surchauffe, et d'autre part une meilleure fiabilité puisque les températures des jonctions sont plus basses.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

4.3. Propriétés électroniques

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite (gap) indirecte Eg=5,48 eV dont la structure de bande est représentée figure 11. Le maximum énergétique de la bande de valence se situe en Γ (k=0), et le minimum de la bande de conduction le long des axes du cube à k=(0 0 0,76). Le gap direct est de E_Γ=7,3 eV. Trois bandes sont pratiquement dégénérées au maximum de la bande de valence, la masse effective des trous lourds a été mesurée entre 1 et 2 et celle des trous légers entre 0,3 et 0,7.

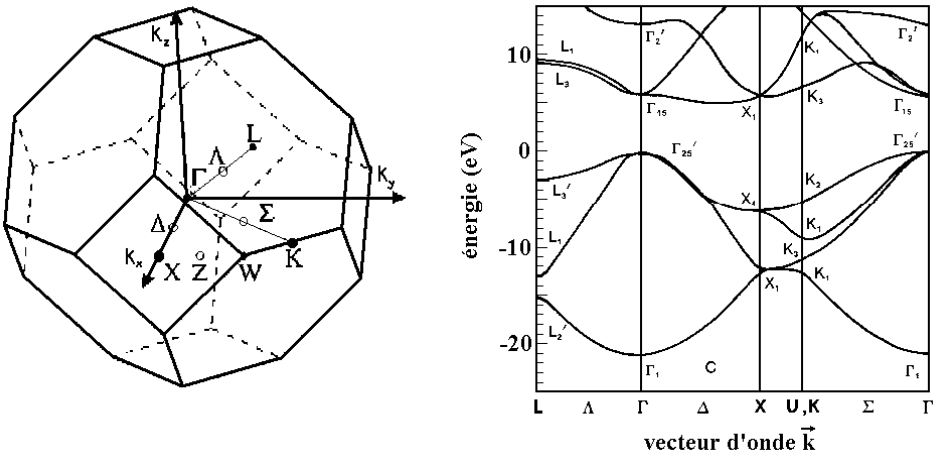


Figure 11 : première zone de Brillouin de la structure cubique faces centrées et structure de bande du diamant d'après [42].

D'après la largeur de sa bande interdite, le diamant devrait présenter une résistivité intrinsèque supérieure à 10^{40} Ω.cm à température ambiante. En pratique, ces caractéristiques ne sont jamais observées et les propriétés électroniques du diamant non intentionnellement dopé sont gouvernées par la présence de défauts, d'impuretés (azote) et de joints de grains (films polycristallins). Les mesures de conductivité en fonction de la température, réalisées sur des diamants naturels et synthétiques [43,44], montrent une énergie d'activation de 1,6 eV (correspondant à l'activation des niveaux induits par l'azote substitutionnel), ce qui donne une résistivité électrique extrapolée à température ambiante d'environ 10^{27} Ω.cm. La résistivité du diamant est généralement donnée à 10^{15}-10^{16} Ω.cm à température ambiante, mais cette mesure est limitée par les courants de fuite des appareils de mesure. La résistivité des diamants de synthèses CVD est généralement supérieure à celle des diamants naturels de type IIa, ce qui indique une plus grande pureté [43]. Les films polycristallins montrent cependant une conductivité à température ambiante supérieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle des diamants naturels, qui est attribuée à la conduction dans les joints de grains [44].

Il existe peu de données sur les mobilités dans les diamants non dopés, car ces films sont trop résistifs. Des mesures de photoconductivité sur des films polycristallins ont montré des mobilités de 4000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ (mobilités combinées des électrons et des trous [45]) pour de faibles concentrations de porteurs (10^{15} cm^{-3}). Cette mobilité décroît à plus haute concentration de porteurs par diffusion électron-trou et atteint 100 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des concentrations de porteurs de 10^{18} cm^{-3} (voir figure 12). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues sur les diamants naturels les plus purs (type IIa). Récemment, des mobilités plus de deux fois supérieures à celle des diamants naturels, de 4500 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les électrons et 3800 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les trous [46,47] ont été mesurées sur des monocristaux épitaxiés par CVD.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

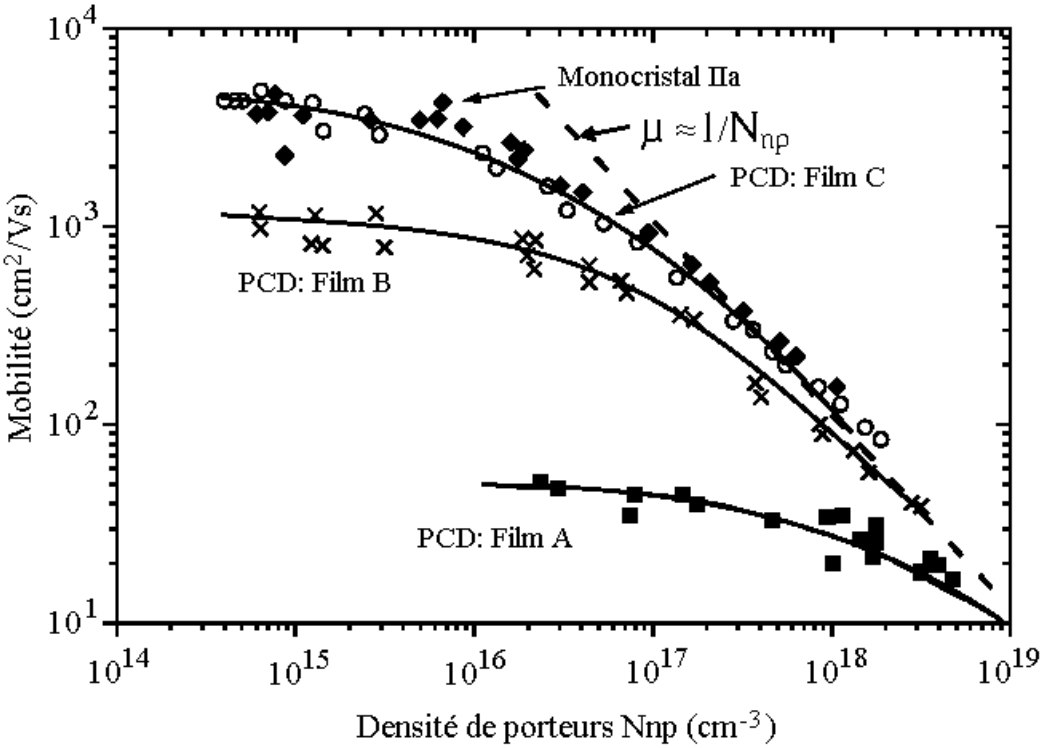


Figure 12 : Mobilité combinée des électrons et des trous mesurée par photoconctivité transitoire sur un diamant naturel de type IIa et différents films polycristallins (PCD) d'après [45]

Le diamant possède également d'autres propriétés électroniques remarquables comme des champs de claquage et des vitesses de saturation très élevés (respectivement 10^7 V.cm^{-1} et $2{,}7.10^7$ cm.s^{-1} pour les électrons), ainsi qu'une faible constante diélectrique par rapport aux autres semi-conducteurs (5,5). Il présente donc des potentialités exceptionnelles dans les applications de l'électronique à forte puissance, haute fréquence et haute température. Le problème majeur reste de réussir à doper de manière fiable et reproductible le diamant (en particulier le dopage de type n) sans dégrader la qualité des films. Le dopage du diamant et ses applications en électronique active seront détaillés plus loin.

Le diamant est également utilisé comme détecteur de rayonnement UV (insensible à la lumière visible) et comme détecteur de particules de hautes énergies (α, β, neutrons). Il présente certains avantages par rapport aux chambres d'ionisation ou aux jonctions semi-conductrices : son large gap et sa résistivité électrique assure un bruit thermique très faible et donc une sensibilité excellente, la bonne mobilité des porteurs et le champ de claquage important permettent une grande distance de collection. Sa résistance à la corrosion et aux radiations lui assurent une bonne durée de vie en milieu agressif.

Les surfaces de diamant hydrogénées possèdent une affinité électronique négative, c'est à dire que contrairement à la plupart des matériaux, le travail de sortie des électrons est négatif, ce qui motive son utilisation pour les cathodes froides et l'émission électronique dans les écrans plats par exemple. Les composés basés sur les propriétés d'émission électronique du diamant consommeraient très peu d'énergie et seraient donc très efficaces. Cependant, le dopage avec des donneurs peu profonds n'a pas encore été réalisé, ce qui empêche la présence d'électrons dans la bande de conduction à température ambiante.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

4.4. Propriétés optiques

Le diamant est transparent sur une vaste région du spectre électromagnétique (voir figure 13), de l'ultraviolet (225 nm / 5,48 eV) à l'infrarouge « lointain » (500 µm / 2,5 meV). Dans une structure diamant parfaite, le seul mode de vibration optiquement actif est celui triplement dégénéré au centre de la zone de Brillouin. Il représente le mode de vibration de la plus haute fréquence pouvant se propager dans le réseau du diamant et donne un signal Raman intense à 1332 cm^{-1}. Il n'induit pas de changement de moment dipolaire dans la structure et ne permet donc pas l'absorption de photon. Cependant, la présence d'impuretés (N, B...) rompt la symétrie de la structure et autorise son couplage avec le rayonnement électromagnétique [40,41]. Le diamant présente principalement quelques bandes d'absorption intrinsèques dans la région deux et trois phonons (3,76 à 6 µm et 2,5 à 3,76 µm).

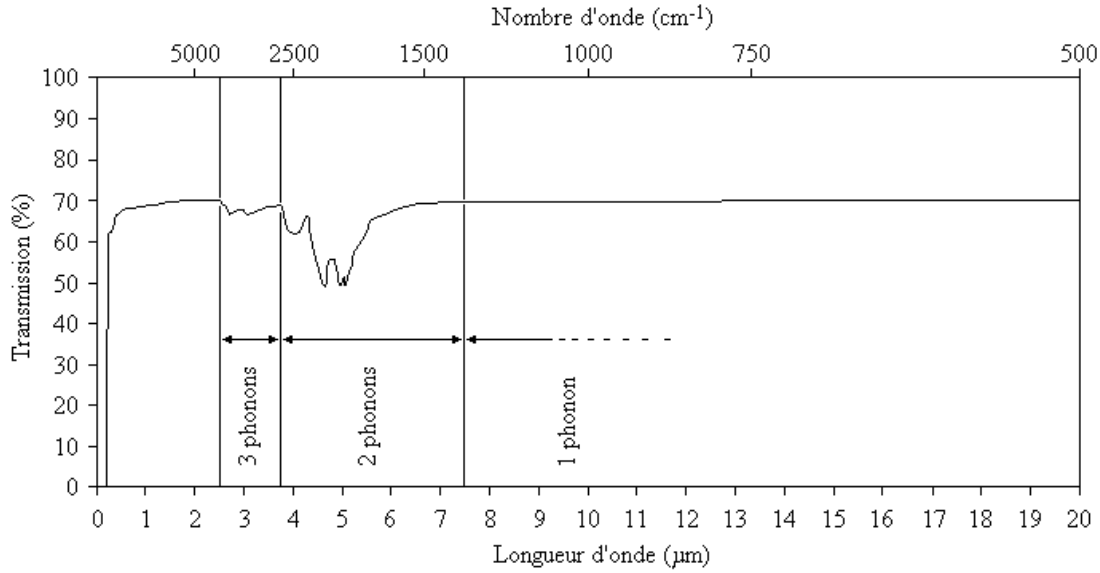


Figure 13 : spectre de transmission d'un diamant de type IIa (~0,4 mm d'épaisseur) d'après [39].

Cette transparence, couplée à ses excellentes propriétés thermiques, en font un matériau idéal pour réaliser des fenêtres optiques infrarouges opérant dans des environnements agressifs. Les matériaux IR conventionnels tels que ZnSe sont moins absorbants que le diamant mais sont fragiles et évacuent mal la chaleur. Ils peuvent donc se déformer et affecter le parallélisme des faisceaux optiques. La difficulté réside dans la nécessité de faire croître des films de forte épaisseur (200-2000 µm) qui restent peu absorbants (grande pureté), avec des surfaces parallèles et soigneusement polies pour limiter les problèmes de diffusion et de dispersion. De tels films sont commercialisés : ils présentent une excellente transmission (71 %, limitée par la réflectivité) et sont utilisés comme fenêtres pour les lasers infrarouge de haute puissance. Le diamant est également très peu absorbant dans le domaine des fréquences micro-ondes et des rayons X. Il remplace déjà avantageusement les fenêtres de transmission du rayonnement X synchrotron en béryllium, et pourrait être utilisé dans les futures techniques de lithographie (RX).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

5. Croissance de films de diamant à basse pression

5.1. Principe général

Le terme dépôt chimique en phase vapeur implique qu'une réaction chimique ait lieu en phase gazeuse, dont les produits provoquent un dépôt de matière sur la surface d'un solide. Bien que les nombreuses techniques mises au point pour la synthèse de diamant diffèrent dans le détail, elles ont un certain nombre de points communs (voir figure 14).

Le premier est l'utilisation d'un mélange gazeux qui comporte à la fois des espèces carbonées nécessaires à la formation de diamant et des espèces qui permettront d'attaquer préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant. Le précurseur carboné peut être généré à partir d'un hydrocarbure (CH_4, C_2H_6, C_2H_2…), d'un oxyde de carbone (CO, CO_2), ou encore de différents alcools, éthers et cétones. Pour attaquer le graphite, on utilise généralement l'hydrogène atomique mais d'autres espèces comme l'oxygène atomique ou moléculaire, les fluorures ou les radicaux hydroxyles sont également efficaces. Le mélange gazeux le plus couramment utilisé pour la CVD diamant est CH_4/H_2 (environ 1 % de CH_4).

Le second point commun est la nécessité d'activer cette phase gazeuse pour initier les réactions qui produisent les espèces réactives. Cette activation peut être thermique (filaments chauds), chimique (combustion de flammes) ou une décharge électrique (DC, RF ou micro-onde). L'énergie fournie aux espèces gazeuses provoque la fragmentation des molécules en atomes et radicaux réactifs et chauffe le gaz à des températures qui atteignent quelques milliers de Kelvin. Après cette phase d'activation, les fragments réactifs continuent de se mélanger et participent à un jeu complexe de réactions chimiques avant d'interagir avec la surface du substrat. A ce stade, les espèces peuvent s'adsorber, réagir avec la surface ou désorber et retourner dans la phase gaz ou bien encore diffuser le long de la surface avant de rencontrer un site réactionnel approprié.

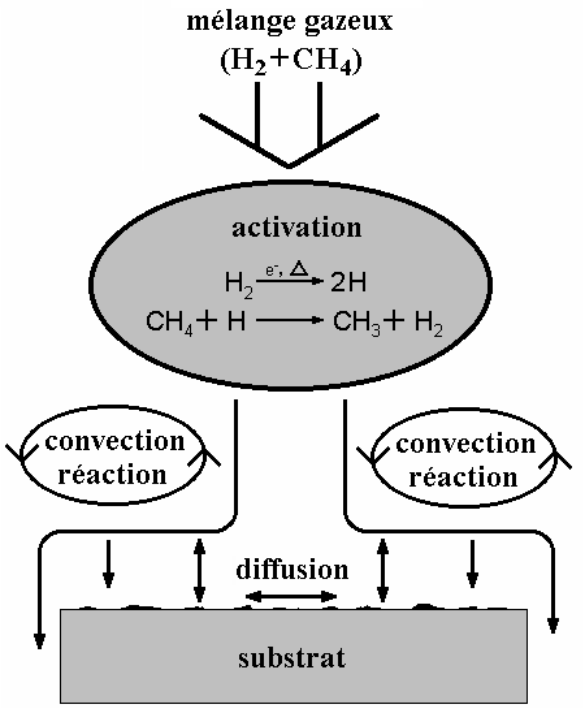


Figure 14 : schéma des étapes et des processus ayant lieu durant le dépôt de diamant par CVD [48].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le troisième point commun est la nécessité de maintenir la surface en croissance à des températures généralement supérieures à 500°C pour ne pas favoriser le dépôt de carbone amorphe et inférieures à 1400°C pour empêcher la graphitisation du film. La gamme de température généralement utilisée est de 700 à 1000°C et peut nécessiter de chauffer ou de refroidir le substrat par un système indépendant de celui d'activation des gaz.

Depuis une quinzaine années, de nombreuses études sur la chimie en phase gaz ont apporté une bonne compréhension des principaux phénomènes impliqués dans la croissance de diamant. Dans les systèmes classiques qui utilisent un mélange gazeux H_2/CH_4, les principales espèces réactives détectées près de la surface en croissance sont l'hydrogène atomique, le radical méthyle et l'acétylène. Le mécanisme de croissance qui émerge des différentes études met en jeu des réactions successives entre l'hydrogène atomique, les radicaux méthyles et la surface, qui sont détaillées dans le chapitre 2. Pendant la croissance, la surface de diamant est presque entièrement saturée par des atomes d'hydrogène, ce qui limite le nombre de sites où les radicaux méthyles peuvent s'adsorber. Lorsqu'un atome d'hydrogène arrache un atome H de la surface pour former H_2, il crée un site réactif sur la surface. Ce dernier a toutes les chances d'être neutralisé par un hydrogène atomique et de retourner à son état initial, mais occasionnellement, un radical méthyle peut s'y recombiner, ajoutant ainsi un groupement CH_3 sur la surface du cristal. Une réaction consécutive assistée par l'hydrogène atomique permet à ce groupement de s'incorporer au cristal de diamant. Ainsi, le rôle de l'hydrogène atomique est multiple :

- il est l'espèce réactive majoritaire de la phase gazeuse et y contrôle les réactions chimiques.
- il permet d'empêcher la formation de graphite en saturant les liaisons entre les atomes de carbone de surface.
- il active la surface de diamant en générant des liaisons pendantes.
- il dissout le graphite éventuellement formé environ 30 fois plus vite que le diamant.

Il faut noter que ce mécanisme est une description très simplifiée de la croissance de diamant par CVD, les mécanismes exacts dépendent de la chimie de la phase gaz, du réacteur et de la nature de la surface de diamant.

5.2. Les différents types de réacteurs

Cette partie présente de façon non exhaustive différents types de réacteurs développés pour la synthèse de diamant, utilisés en laboratoire et dans l'industrie. Les schémas illustrant la géométrie de ces réacteurs sont présentés sur les figures 15 et 16.

5.2.1. Les réacteurs HFCVD (« Hot-Filament Chemical Vapor Deposition »)

Les premiers réacteurs développés pour la synthèse de films de diamant (Matsumoto et al 1982 [13,49]) utilisaient des filaments chauds pour activer les gaz (figure 15a). Ces systèmes HFCVD sont composés d'une enceinte pompée sous vide pendant l'introduction du mélange gazeux (~100 sccm) afin d'y maintenir une pression de quelques dizaines de Torr (20-30 Torr). Le substrat est placé à quelques millimètres des filaments et est chauffé à une température de 700 à 900°C. Les filaments, réalisés en matériaux réfractaires qui supportent ces températures et ces conditions (W, Ta, Mo ou Re), sont chauffés électriquement à des

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

températures généralement supérieures à 2000°C pour activer les réactions en phase gazeuse et particulièrement la dissociation de H_2. Les systèmes HFCVD sont bon marché et relativement faciles à mettre en œuvre ; ils permettent de produire des films diamant de bonne qualité cristallographique à des vitesses de croissance comprises entre 1 et 5 $\mu m.h^{-1}$ suivant les conditions de dépôt. Cependant ils souffrent d'un certain nombre d'inconvénients majeurs. Il est difficile d'éviter de contaminer le film de diamant avec le matériau du filament (problématique pour les utilisations en microélectronique) et d'obtenir une température uniforme sur le substrat lorsque l'on utilise plusieurs filaments. Les filaments sont particulièrement sensibles à l'oxydation et aux gaz corrosifs, ce qui limite la variété de mélanges gazeux que l'on peut utiliser.

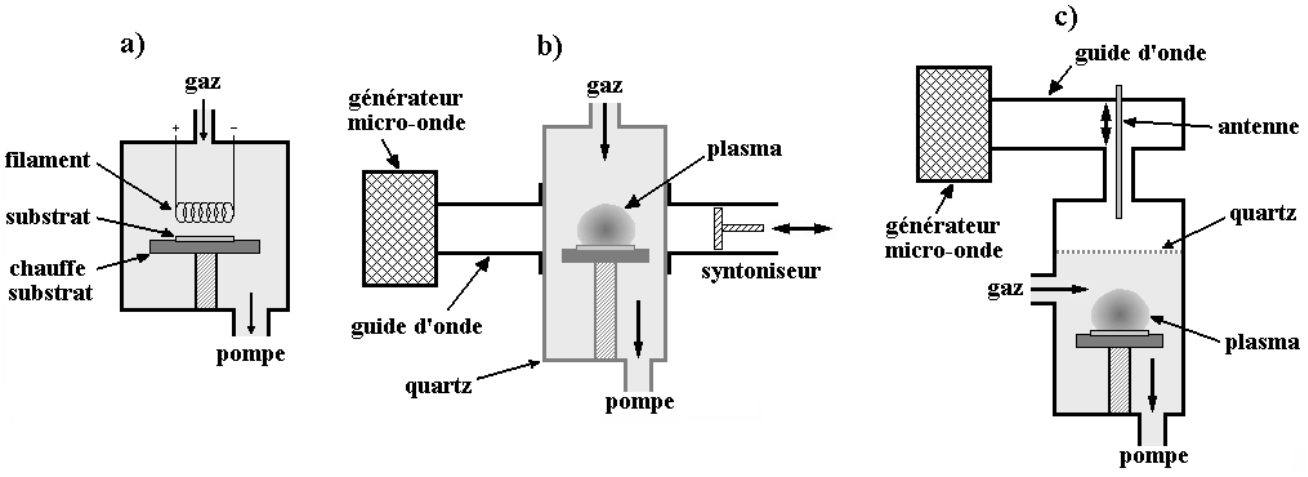


Figure 15 : schéma de différents types de réacteurs utilisés pour la synthèse de diamant de bonne qualité cristallographique : a) HFCVD, b) MWCVD type NIRIM, c) MWCVD type ASTeX

5.2.2. Les réacteurs MWCVD (« MicroWave Chemical Vapor Deposition »)

Les réacteurs MWCVD (figures 15b et 15c) utilisent des conditions opératoires très similaires à celle des réacteurs HFCVD et, bien qu'ils soient plus chers, sont maintenant les plus utilisés pour la croissance de diamant. Dans ces réacteurs, un magnétron génère des micro-ondes à 2,45 GHz, dont l'énergie est couplée aux électrons de la phase gazeuse, qui transfèrent à leur tour l'énergie au gaz via des collisions. Ce mécanisme permet de chauffer et de dissocier les molécules formant ainsi les espèces actives radicalaires et ioniques nécessaires au dépôt de diamant. Le substrat est directement immergé dans la décharge plasma. Aujourd'hui, deux types de réacteurs MWCVD sont couramment utilisés.

Le premier, développé par Kamo et al (National Institute for Research in Inorganic Materials) en 1982 [14], est composé d'un tube de décharge en quartz dans lequel est inséré un guide d'onde rectangulaire qui propage le mode fondamental des micro-ondes. Le système est conçu pour que le champ électrique soit maximal au centre du tube de décharge, créant un plasma stable à cette position. Ces systèmes utilisent généralement des puissances inférieures à 2 kW et permettent des vitesses de croissance similaires aux systèmes HFCVD (1 $\mu m.h^{-1}$). Le principal inconvénient des réacteurs de type NIRIM est que la décharge plasma est proche des parois en quartz ce qui contamine le film en croissance.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Dans le second type de réacteur MWCVD, développés par Bachmann et al [50] et la société ASTeX en 1988, les micro-ondes sont couplées à une enceinte métallique refroidie par eau, en utilisant une antenne qui les transmet à travers une fenêtre en quartz. Ce type de réacteur permet d'éviter les problèmes de pollution (Si, O) rencontrés avec le type NIRIM et d'utiliser des magnétrons plus puissants (jusqu'à 6 kW), permettant des vitesses de dépôt de l'ordre de 10 $\mu m.h^{-1}$.

Les réacteurs MWCVD présentent certains avantages : n'utilisant pas de filaments chauds, ils sont plus propres que les systèmes HFCVD, et permettent l'emploi d'une grande variété de mélanges gazeux, notamment des mélanges à base d'oxygène ou d'halogènes (chlore, fluor). De plus, la décharge plasma maintient une concentration importante d'ions, ce qui permet de changer les conditions de dépôt en jouant sur le potentiel du substrat.

5.2.3. Les torches plasma

Introduites à la fin des années 80 (Kurihara et al [51]), les torches plasma offrent une alternative attrayante aux systèmes précédemment cités pour la production de diamant à haute vitesse (figure 16a). Dans les torches plasma à arc, des flux de gaz importants (quelques $litres.min^{-1}$) passent à travers une décharge électrique de haute puissance et forme un jet de particules ionisées, d'atomes et de radicaux qui se détend dans une chambre secondaire et frappe le substrat à des vitesses supersoniques. La pression dans la chambre secondaire est comprise entre 100 Torr et 1 atmosphère et la température du plasma atteint 1000 à 5000 K. D'autres technologies sans électrodes émergent comme les torches à couplage inductif radiofréquence et à plasma micro-onde. Ces techniques permettent d'atteindre des vitesses de croissance élevées, typiquement de 100 $\mu m.h^{-1}$, avec un record de 900 $\mu m.h^{-1}$ [52] soit presque supérieur de trois ordres de grandeur à la MWCVD. Les inconvénients majeurs de cette technique sont que la surface couverte par le jet plasma est faible (1 cm^2) et que le refroidissement des substrats est problématique. Les fortes variations de température lors de l'allumage et l'extinction de la torche provoquent des chocs thermiques qui limitent le choix des substrats et peuvent décoller la couche de diamant du substrat.

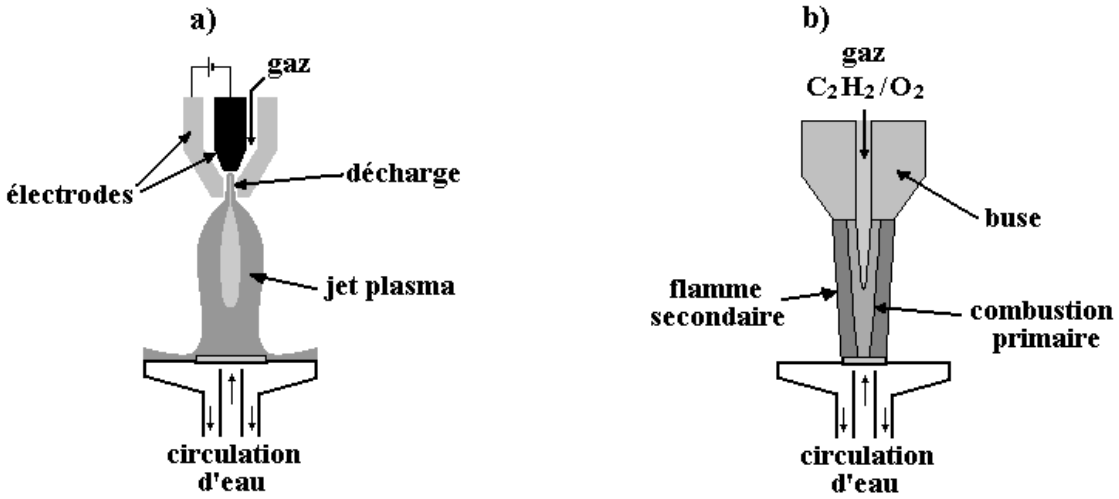


Figure 16 : schéma de différents types de réacteurs utilisés pour la synthèse de diamant à haute vitesse : a) torche plasma, b) torche oxyacétylène.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

5.2.4. Les torches oxyacétylène

Une variante des jets plasmas est la torche oxyacétylène (figure 16b), également appelée méthode à combustion de flamme. Apparu en 1988, ce système très bon marché pouvant opérer à l'air et à pression atmosphérique est pénalisé par le coût de l'acétylène et le faible taux de conversion de ce précurseur en carbone diamant. Dans ces systèmes, la torche opère avec un flux d'acétylène légèrement supérieur à celui de l'oxygène et créée une région dans la flamme riche en espèces carbonées radicalaires (zone de combustion primaire). Si le substrat est placé dans cette région, le dépôt de diamant croit à des vitesses pouvant aller jusqu'à 200 µm/h. Cette technique a les mêmes inconvénients que les torches plasma : la surface qui peut être recouverte est limitée, il est difficile d'obtenir un dépôt homogène et le refroidissement du substrat est problématique.

5.2.5. Remarques

Parmi les systèmes présentés, les réacteurs HFCVD et MWCVD permettent d'obtenir des films de diamant de bonne qualité cristallographique et sont les plus utilisés pour la croissance de films destinés aux applications électroniques. Les torches plasmas et oxyacétylène autorisent des vitesses de croissance élevées, mais les films obtenus sont de moins bonne qualité. Elles sont surtout employées pour les applications qui exploitent les propriétés mécaniques du diamant. Cette liste n'est pas exhaustive et d'autres systèmes sont développés pour la synthèse de diamant. Notons par exemple l'utilisation de plasmas très basse pression stabilisés par résonance électronique cyclotronique (recherche en laboratoire) ou le développement de plasmas radiofréquences (à couplage inductif ou capacitif) et de plasmas micro-onde à 915 MHz pour la synthèse de diamant sur de grandes surfaces.

Ces méthodes de synthèse sont relativement 'violentes' puisqu'elles consistent à immerger le film au sein d'un plasma ou d'un environnement gazeux très réactif et à température très élevée. Ces systèmes présentent plusieurs inconvénients.

En raison des pressions et des méthodes d'activation utilisées, l'analyse de la phase gazeuse est délicate. Dans le cas des réacteurs MWCVD, les analyses par absorption IR sont génées par l'existence même de la décharge électroluminescente. Les spectroscopies d'émission sont limitées aux espèces mono et bi-atomiques et leur sensibilité n'est proportionnelle qu'à la population dans l'état excité et non totale. Les analyses par spectrométrie de masse nécessitent de prélever le gaz par des orifices de faible conductance, ce qui peut modifier la composition des gaz ou la chimie du plasma dans l'environnement de cet orifice.

Il est difficile d'analyser in situ les réactions qui se déroulent sur la surface du substrat et qui permettent la croissance de diamant. L'optimisation des conditions opératoires ne peut se faire qu'après analyse du film épitaxié.

Il n'est pas possible de contrôler les flux des différentes entités chimiques de façon indépendante. Ce problème est particulièrement génant lorsque l'on introduit des éléments supplémentaires (pour le dopage par exemple) qui modifient toute la chimie de l'environnement gazeux, donc les conditions de croissance.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

6. Croissance homoépitaxiale de diamant

Les substrats utilisés en homoépitaxie peuvent être des monocristaux naturels ou synthétisés par la méthode HPHT. Ils sont chers et de trop petites dimensions pour permettre leur utilisation à grande échelle, mais l'homoépitaxie présente de nombreux avantages. Elle permet de s'affranchir des problèmes liés à la nucléation du diamant sur les substrats de nature différente, et d'obtenir des films monocristallins. Le substrat peut être orienté dans des directions cristallographiques bien définies, ce qui permet d'étudier séparément le comportement des différentes faces {100}, {110} et {111}, ainsi que l'effet de leur morphologie atomique (rugosité, présence de marches) et des d'impuretés. Notons également que les films obtenus par homoépitaxie sont aujourd'hui les seuls dont la qualité permette d'exploiter tout le potentiel du diamant en microélectronique.

6.1. Orientations cristallographiques et vitesses de croissance

Les différentes faces cristallographiques du diamant n'ont pas la même structure atomique et n'ont donc pas le même comportement vis à vis des conditions de croissance [53,54]. Les plans diamant {111} contiennent 3 chaînes de liaisons fortes, ce qui suggèrent que la croissance devraient y très lente et la nucléation difficile (croissance 2D). Les plans {110} sont composés d'un seul type de chaîne de laisons, parallèles entre elles. Cet arrangement de 'marches atomiques' suggère que la coissance devrait y être rapide. Quant aux plans {100} qui ne contiennent pas de chaîne de laisons fortes, leur croissance par additions aléatoires d'atomes de carbone devrait être rapide. Néanmoins, les reconstructions de surface sur ces différents plans changent leur comportement vis à vis de la cristallisation.

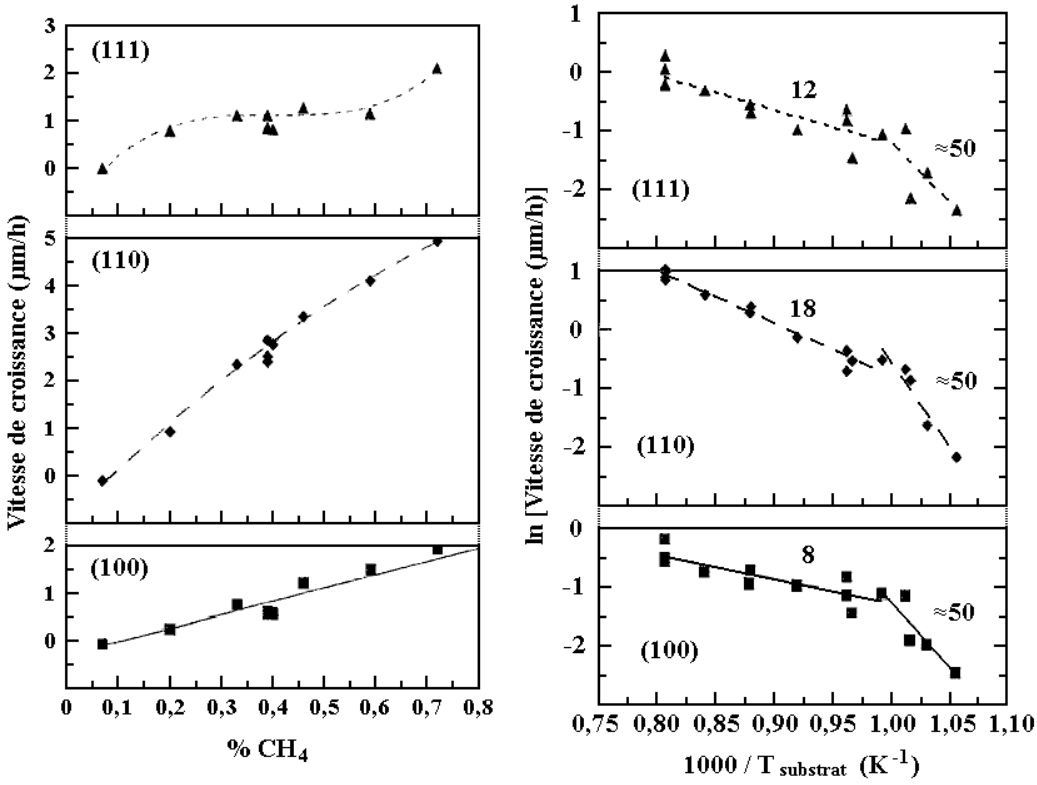


Figure 17 : dépendance de la vitesse de croissance homoépitaxiale en HFCVD (d'après [55]) :
- à gauche : en fonction de la fraction de CH_4 introduit (température du substrat de 970°C)
- à droite : en fonction de la température du substrat (fraction de CH_4 de 0,4 %)
Les énergies d'activation effectives (kcal.mole^{-1}) sont indiquées.

© 2005 Tous droits réservés.

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les vitesses de croissance de différentes faces ont été mesurées en fonction de différents paramètres comme le pourcentage d'hydrocarbure dans le mélange gazeux ou la température du substrat (voir figure 17 [55]). Ces vitesses dépendent du type de réacteur et de tous les paramètres opératoires, elles ne sont donc pas à considérer comme des valeurs absolues mais peuvent servir de guide. On remarque que la vitesse de croissance est bien plus élevée pour les faces {110} que pour les faces {111}, et que celles des faces {100} et {111} sont du même ordre de grandeur. Les monocristaux de diamant sont donc majoritairement couverts par des faces {111} et {100} puisque ce sont celles qui croissent le moins vite. Les vitesses de croissance augmentent avec la température du substrat, ce qui est probablement dû à l'accélération des réactions de surface puisqu'elles n'augmentent pas beaucoup avec le taux de CH_4. Cette variation est plus marquée pour les faces {111} que pour les faces {100}. De ce fait, les monocristaux développent des formes plutôt octaédriques à basse température et cubiques à haute température. De même, l'augmentation de la concentration de CH_4 dans le mélange gazeux tend à modifier la géométrie des cristaux d'une forme cubique à octaédrique. Les surfaces {110} présentent l'intérêt de croître 2 à 3 fois plus vite que les autres faces, ce qui parait particulièrement avantageux si l'on considère la faible vitesse de croissance du diamant (par rapport à l'épitaxie d'autres matériaux). Mais il est souvent plus important d'obtenir des films de la meilleure qualité cristallographique possible (surtout pour les applications électroniques).

6.2 Croissance et défauts sur les faces {111}

Les faces {111} croissent à des vitesses similaires à celles des faces {100} mais leur qualité cristalline est bien inférieure. Ces films contiennent presque toujours du carbone graphite ou amorphe, ainsi qu'une densité importante de fautes d'empilement et plus spécialement des macles (les plans {111} sont les seuls plans de maclage actifs dans le diamant). Les surfaces des films {111} obtenus par homoépitaxie sont souvent rugueuses, composées de nombreux îlots [56]. Ces îlots sont généralement arrondis, mais prennent parfois des formes triangulaires [57] (suivant les conditions de croissance), ce qui montre que la croissance est bidimensionnelle [58]. Leurs côtés sont alors perpendiculaires aux directions $<\bar{1}\,\bar{1}2>$ (c'est à dire $[\bar{1}\,\bar{1}2]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ et $[2\bar{1}\,\bar{1}]$), indiquant que l'avancée des marches est la plus lente dans ces directions [59] (voir figure 18). Ceci est expliqué par le fait qu'elles soient reconstruites de façon similaire aux faces {100} [58].

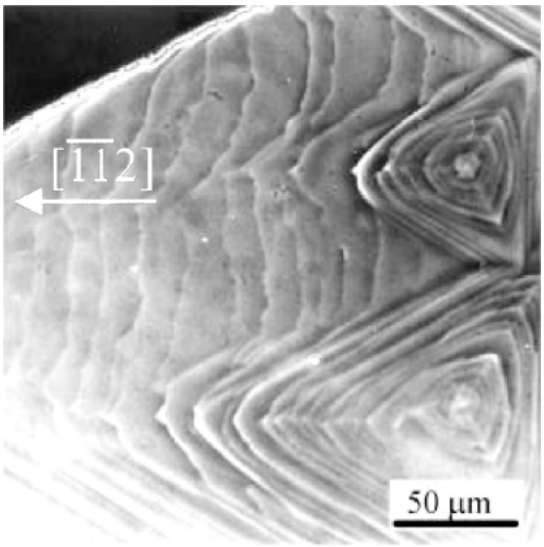


Figure 18 : image obtenue en microscopie optique de deux îlots présents sur une surface (111) d'un diamant naturel, d'après [60].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Ces marches sont souvent générées à partir de défauts comme des dislocations vis émergentes, plutôt que par un mécanisme de nucléation-croissance 2D sur des terrasses [57]. Cette croissance bidimensionnelle par avancée de marches est confirmée par le fait que les vitesses de croissance sur les faces {111} désorientées de quelques degrés soient deux fois supérieures (pour 4°) à celles sur les faces {111} exactes [57].

La croissance 2D devraient produire des films de bonne qualité cristallographique, mais de nombreux îlots sont formés à partir de nuclei ou de divers défauts. Cette croissance 'multi-nucléationnelle' conduit à la formation de nombreuses fautes d'empilement et à l'incorporation de carbone 'non-diamant' au niveau des jonctions entre les îlots [56,61]. De plus, de nombreuses macles sont formées pendant la croissance, certaines prenant naissance sur des défauts présents à la surface du substrat [62]. Au fur et à mesure de la croissance, la surface totale des fautes d'empilement augmente, donc le nombre de liaisons insatisfaites, ce qui conduit à une incorporation importante d'impuretés comme N et H [62]. Les macles provoquent également l'apparition de surfaces d'orientation différentes de celle du substrat [57], ce qui bloque l'avancée des marches atomiques qui se regroupent et forment des micro-facettes. Généralement, pour des couches d'une dizaine de µm d'épaisseur, le film devient micro-facetté mais reste monocristallin ; il devient polycristallin à partir d'environ 50 µm [57].

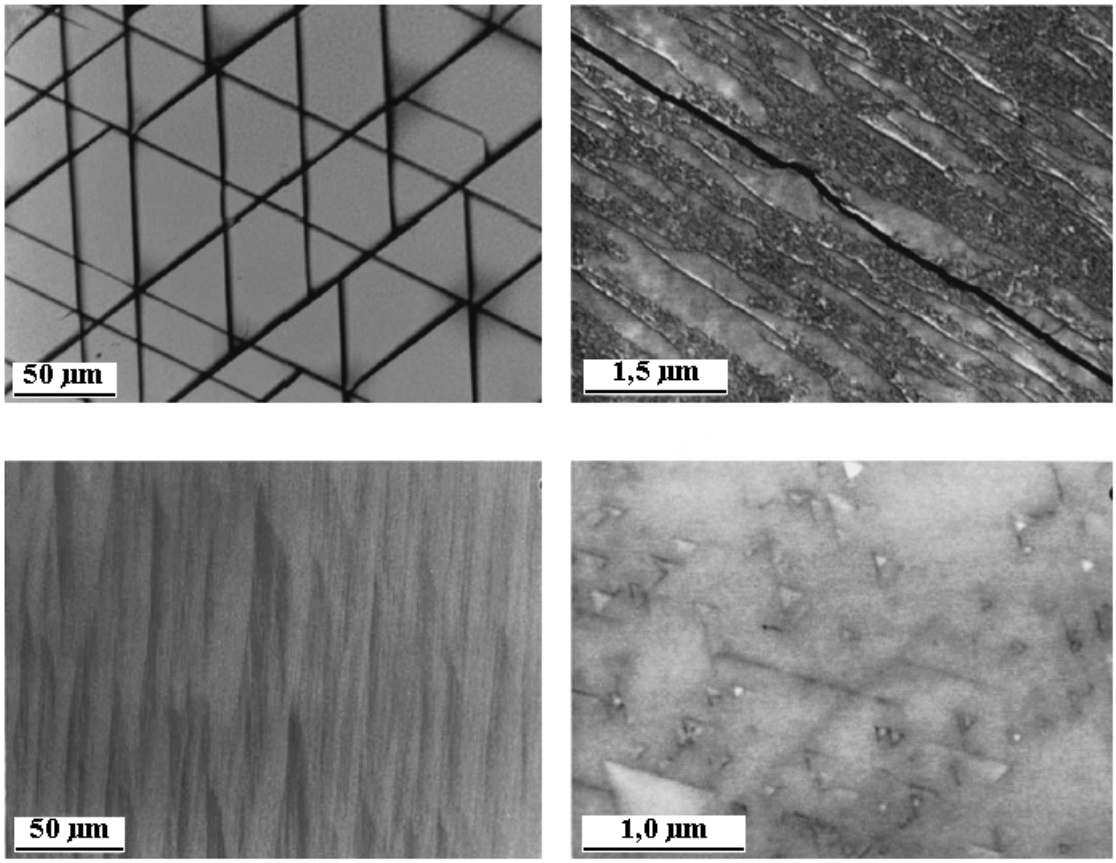


Figure 19 : images en microscopie optique (à gauche) et électronique (à droite) de films de diamant homoépitaxiés sur (111) d'après [63] :
- en haut : film obtenu dans des conditions de croissance 'standards', après fissuration.
- en bas : film obtenu dans des conditions de croissance 'améliorées'.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

La présence de carbone non-diamant et des nombreux défauts induit une différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche [56,64]. Les films {111} sont donc toujours contraints après avoir été refroidis de la température de croissance à la température ambiante [56,64,65]. Si l'épaisseur de ces films atteint quelque µm, la contrainte accumulée est suffisante pour que le film se fissure spontanément et se décolle parfois du substrat (figure 19 en haut). Les fissures sont limitées à l'épaisseur de la couche épitaxiée et ne se propage pas dans le substrat [57]. Le réseau de fissure n'est pas orienté aléatoirement, mais dans les directions faisant intervenir les plans de clivage {111} [57,64].

Il est cependant possible d'épitaxier des films {111} de bonne qualité [61,63,65-68]. Dans le cas ou la nucléation est pratiquement supprimée, la croissance bidimensionnelle est favorisée et il est possible de réduire le nombre de fautes d'empilements et de dislocations, permettant la croissance de diamant de haute qualité [61]. L'ajout d'oxygène dans le mélange gazeux permet de diminuer le nombre d'impuretés incorporées dans le film (Si, H) et de limiter la présence de carbone amorphe, produisant des surfaces planes [63] (figure 19 en bas). La croissance à basse température permet également de minimiser la densité de défauts incorporés et la contrainte des films [67] ; des couches de 35 µm d'épaisseur ont été épitaxiées sans se fissurer [68]. D'un point de vue général, la qualité des films épitaxiés sur les surfaces {111} n'est pas suffisante pour les applications électroniques, mais leur optimisation suscite un regain d'intérêt depuis que le dopage de type n y a été démontré (voir partie dopage).

6.3 Croissance et défauts sur les faces {110}

Les faces {110} ont des vitesses de croissance qui sont 2 à 3 fois plus élevées que celles des faces {100} et {111}, et ce quelles que soient les conditions. Cependant, les films homoépitaxiés sur {110} sont souvent de qualité médiocre, contiennent une forte densité de défauts cristallographiques [56] et ne sont pas stables vis à vis de la formation des autres faces. En fait, les surfaces {110} ne sont pratiquement jamais observées et les films globalement orientés [110] sont rugueux à l'échelle du micromètre [56,57,69,70]. Généralement, après une croissance de quelques micromètres d'épaisseur, ces surfaces développent une rugosité mal définie [56,57] et comportent des creux micrométriques. Après une dizaine de micromètres, des creux macroscopiques apparaissent [57] et la surface se facette avec des plans {100} et {111} [69]. Cependant, des domaines {110} plans à l'échelle atomique sont parfois observés au sommet de cette rugosité [56].

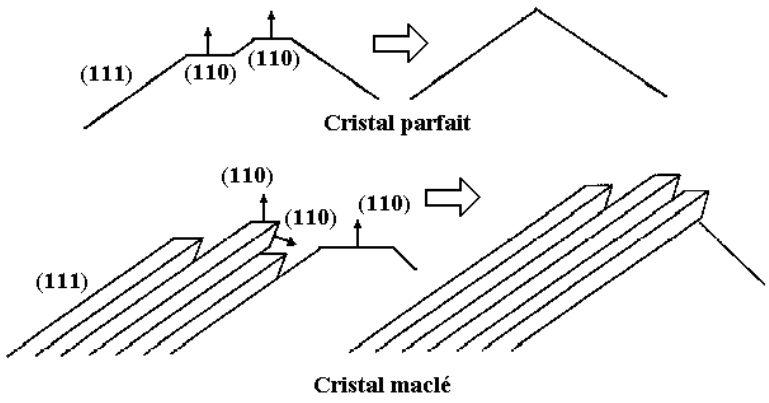


Figure 20 : schéma de principe de la propagation d'une surface (110) sur un cristal diamant multi-maclé d'après [70].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Cette instabilité suggère que l'énergie libre de cette surface est très importante et qu'elle diminue par formation de faces {100} et {111} (malgré l'augmentation de surface [57]). Il parait alors étrange que la vitesse de croissance y reste supérieure à celle des autres faces, puisque cela nécessiterait la nucléation de nouveaux germes. Cette vitesse peut être expliquée par la formation continue de multiples plans de maclage sur les faces {111}, qui permet de propager les défauts à grande vitesse, tout en conservant une orientation globale [110] [70] (figure 20). Pour ces raisons, la croissance homoépitaxiale sur {110} n'est pas très étudiée et ne permet pas d'obtenir des films de qualité suffisante pour la plupart des applications du diamant.

6.4 Croissance et défauts sur les faces {100}

Les croissances homoépitaxiales sur les surfaces {100} produisent certainement les films de meilleure qualité, tant d'un point de vue des défauts cristallographiques que de celui de la présence d'impuretés ou de la rugosité. La croissance bidimensionnelle sur les surfaces {100} d'orientation exacte génère cependant plusieurs types de défauts : des cristallites non-épitaxiales (CNE), des îlots de forme pyramidale à base carrée et des micro-macles pénétrantes.

6.4.1. Cristallites non-epitaxiales

Les CNE représentent le défaut le plus abondant sur les films épitaxiés sur des surfaces {100} d'orientation exacte ou presque [71-73]. Leur présence dégrade les propriétés optiques et électroniques des films [74,75]. Elles sont généralement de taille constante (1 à 2 μm) et présentent des faces {100} et {111} en surface [57,76]. On distingue deux types de CNE. Les premières ne présentent pas de relation épitaxiale avec le film de diamant. Elles prennent naissance sur des grains nanométriques et croissent avec le film [75-77]. Il est possible que ces germes nanométriques nucléent sur des aspérités ou des impuretés de surface. Ces CNE peuvent présenter des morphologies plus ou moins complexes suivant leur degré de maclage (macles d'ordre 1 à 3), ainsi qu'un caractère polycristallin (voir figure 21). Le second type désigne les cristallites qui ont une relation d'épitaxie avec le film. Elles sont souvent dues à la présence d'une dislocation vis émergente, comme en témoigne la présence d'une croissance en spirale [75,76] (voir figure 22). Cette dislocation introduit un joint de macle entre ce type de CNE et le film, ce qui leur donne cette relation d'orientation.

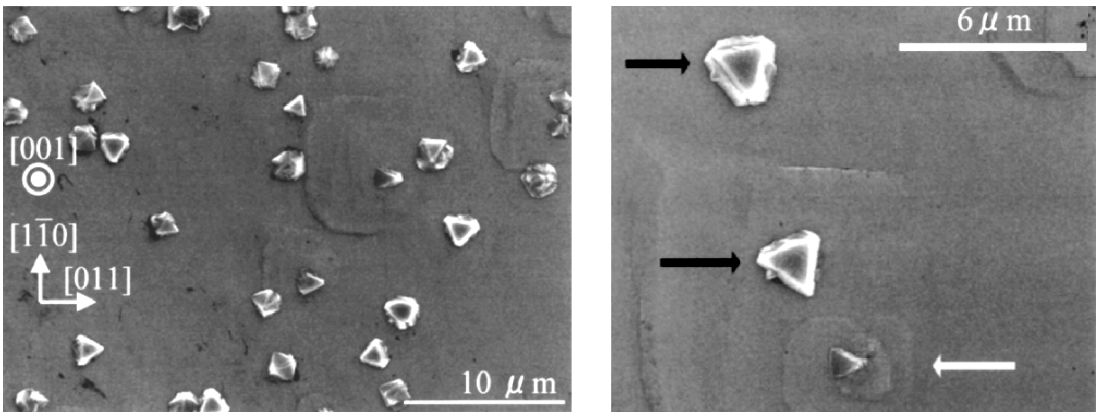


Figure 21 à gauche : cristallites non-épitaxiales (CNE) sur une surface (100) homoépitaxiée par MWCVD d'après [75]. A droite : deux CNE associées à la présence d'un germe nanométrique (flèches noires) et une CNE associée à la présence d'une dislocation vis émergente (flèche blanche) d'après [76].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

6.4.2. Ilots pyramidaux à base carrée

Sur les surfaces (100) d'orientation exacte, la croissance fait souvent apparaître des îlots de forme pyramidale à symétrie carrée [71-73,78], plats et limités par des côtés parallèles aux directions <110> [57,78] (voir figure 22). Ces îlots confirment un mécanisme de croissance par avancées de marches, mais leur présence augmente la rugosité de la surface. En effet, si certains d'entre eux sont issus d'un mécanisme de nucléation-croissance 2D, la plupart sont formés à partir d'une CNE [77] ou d'une dislocation émergente [57]. Ces derniers agissent comme des centres d'émission de marches particulièrement actifs, ce qui provoque le regroupement et l'accumulation de ces marches. En conséquence, la hauteur des ces îlots peut s'élever à plusieurs dizaines de nanomètres, ce qui rugosifie la surface.

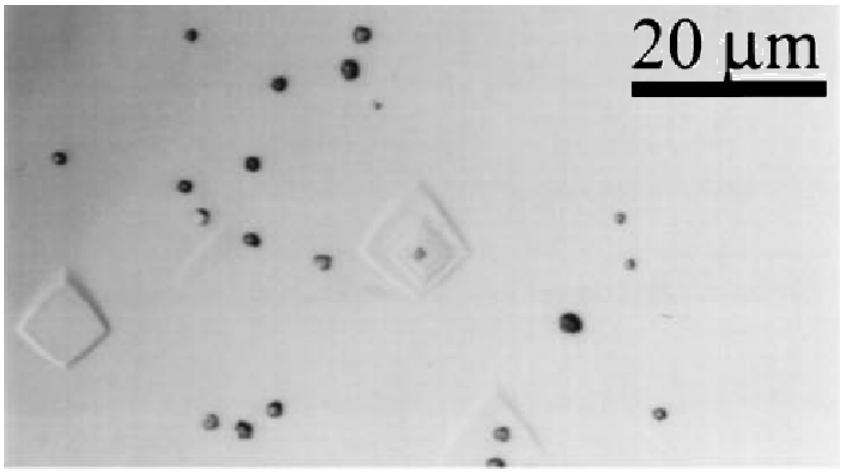


Figure 22 : surface (100) faiblement désorientée (<1,5°) homoépitaxiée à faible concentration de CH_4 (0,3%) ; on peut observer plusieurs CNE ainsi que des îlots de symétrie carré, d'après [79].

6.4.3. Macles pénétrantes

Les films épitaxiés sur les faces {100} présentent souvent des défauts liés à la formation de macles. Dans le diamant où les liaisons covalentes sont dirigées selon les directions <111>, les macles peuvent être considérées comme deux cristaux tournés de 180° l'un par rapport à l'autre, partageant une direction <111> en commun. Dans le diamant, la présence d'une macle modifie très peu les distances entre les atomes de carbone. Leur énergie de formation est donc proche de celle du diamant, ce qui explique que le maclage soit fréquemment observé pendant la croissance. Les macles de contact ne peuvent se former que sur les faces {111}, les macles observées sur {100} sont donc 'pénétrantes'.

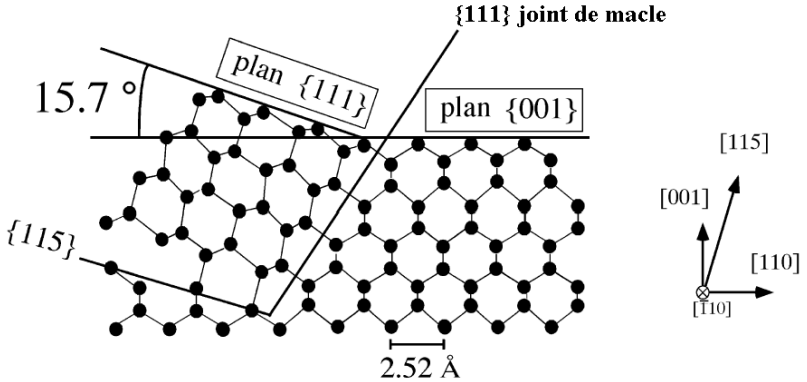


Figure 23 : exemple de maclage affectant les surfaces (100) d'après [83].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les macles ne sont pas forcément dues à la présence de défauts à la surface du substrat et peuvent se former spontanément pendant la croissance par changement de direction de l'empilement [80]. Dans les conditions où les faces {111} croissent plus vite que les faces {100}, des macles pénétrantes peuvent se propager sur les surfaces {100} [80- 82] (cas des CNE). Il n'est pas rare d'observer localement des faces {111} faisant un angle faible (15,8°) avec la surface {100} en croissance [80,83] (voir figure 23). Comme sur les faces {111}, la formation de macles provoque l'incorporation d'impuretés et la présence de carbone amorphe [82]. Leur formation peut cependant être évitée en jouant sur la température du substrat [78] ou la composition du mélange gazeux de façon à ce que les faces (100) croissent plus vite que les faces (111) [81,82] (environ 15 % plus vite).

6.5 Croissance de films de qualité 'électronique' sur {100}

6.5.1 Croissance sur les surfaces (100) désorientées

La formation des îlots peut être évitée si l'on augmente volontairement la densité de marches sur les surfaces {100}, c'est à dire en réalisant des croissances sur des surfaces vicinales, désorientées de quelques degrés suivant les directions <110>. Ce type de surface permet de faciliter la croissance 2D par avancées de marches. Les marches les plus stables étant parallèles aux directions <110>, la désorientation du substrat est généralement choisie dans l'une de ces directions, ce qui permet d'obtenir des marches lisses [57]. Si la surface est désorientée selon plusieurs directions <110>, les marches adoptent un profil en dents de scie, formant un damier dont le tramage est parallèle à ces directions [78] (voir figure 24).

Ce type de croissance permet de supprimer la présence des îlots et de diminuer considérablement le nombre de CNE présentes sur la surface [57]. En effet, si l'angle de désorientation est supérieur à celui que font les faces des îlots pyramidaux avec la surface, l'avancée des marches permet de les recouvrir [57,78]. Les défauts ainsi recouverts font apparaître des lignes perpendiculaires aux marches [57]. La croissance par avancées de marches permet d'épitaxier des films de grande qualité contenant peu de défauts. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus pour des désorientations d'environ 4° [84,57] et des concentrations d'hydrocarbures relativement faibles, autour de 1 % [85,57].

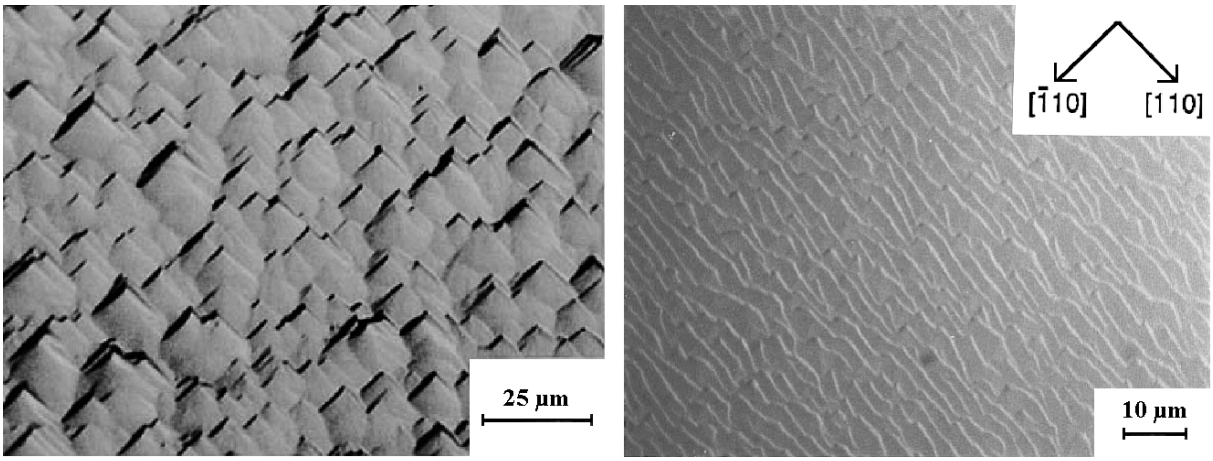


Figure 24 : films de diamant épitaxiés sur des surfaces (100) désorientées de :
- à gauche, de 7° selon [110] et de 8,5° selon [-110], d'après [78].
- à droite, d'environ 1° selon [110], d'après [86].

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Cependant, ce type de croissance pose un autre type de problème. Si l'angle de désorientation est peu important, la faible densité de marches facilite l'apparition des îlots et la formation de CNE [71-73,86,87]. Par contre, si il est suffisant pour empêcher la formation de ces défauts, il provoque souvent l'apparition de marches macroscopiques [71-73,86]. En effet, l'adsorption d'impuretés sur le front de croissance ralentit l'avancée des marches qui se regroupent et forment des marches doubles puis macroscopiques [88,89], pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres de hauteur. Ces surfaces sont donc très rugueuses même si les terrasses sont planes à l'échelle atomique, ce qui est particulièrement gênant pour l'utilisation de ces films en microélectronique.

6.5.2. Croissance sur les surfaces (100) exactes

L'utilisation du diamant en électronique nécessite d'épitaxier des films non seulement exempts de CNE et d'îlots, mais également plans à l'échelle atomique (sans marches macroscopiques). La croissance sur les faces {100} désorientées permet de satisfaire aux deux premières conditions mais difficilement à la troisième. Récemment, des équipes ont montré qu'il était possible de supprimer les défauts (CNE et îlots) sur des surfaces {100} d'orientation exacte (<1,5°) à condition d'utiliser un mélange gazeux contenant un très faible pourcentage d'hydrocarbure (CH_4<0,15 %) [71-73,77,79,90,91]. Ainsi, il existe une plage de conditions expérimentales relativement étroite qui permet d'obtenir une croissance parfaitement épitaxiale, et des films plans à l'échelle atomique sur de grandes surfaces (plusieurs mm^2). Dans ces conditions de croissance, l'hydrogène atomique contrôle la morphologie de la croissance. Il permet dans un premier temps (~1 heure) de lisser la surface, puis la grave et la rugosifie [71,72,77,90]. Il s'agit alors d'utiliser une concentration d'hydrocarbure très faible qui permet la croissance du film tout en laissant l'hydrogène graver les différents défauts qui sont formés. Les films obtenus sont d'excellente qualité cristallographique (pas de CNE ou d'îlots, faible densité de dislocations...), sont plans à l'échelle atomique, et possèdent d'excellentes propriétés électroniques [72] (voir figure 25).

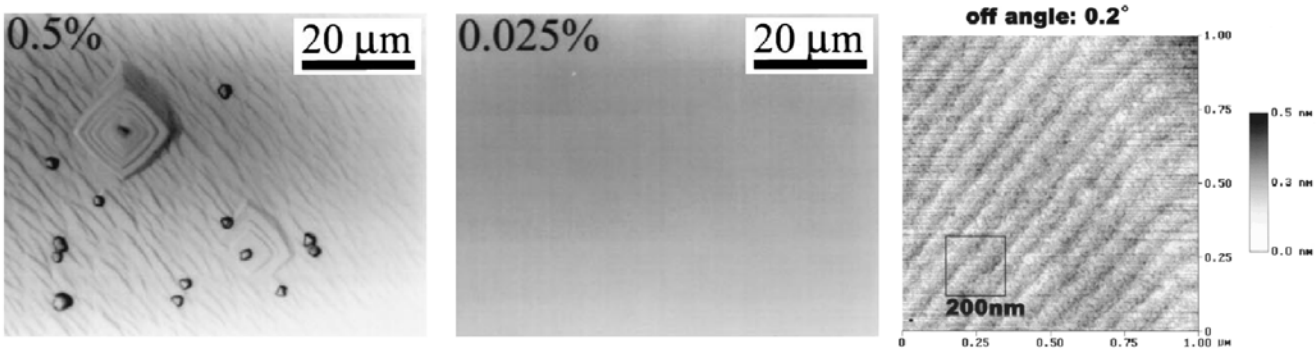


Figure 25 : morphologie de films homoépitaxiés sur des surfaces {100} (désorientation <1,5°) avec des concentrations de CH_4 de 0,5 et 0,025 %, observés en microscopie optique [79]. A droite, image AFM de 1 μm^2 de la surface d'un film homoépitaxié avec 0,025 % de CH_4 sur une surface {100} exacte (désorientation <0,2°), l'échelle de hauteur est de 5 Å [72].

L'inconvénient de ce procédé, qui joue sur la compétition entre gravure et dépôt, est que la vitesse de croissance des films est très lente. Par exemple, le film montré sur la figure 25 à droite a été épitaxié à 20 $nm.h^{-1}$. Il est difficile d'augmenter la vitesse de croissance en conservant la qualité des films. Une plus faible température de croissance permet de limiter le dépôt de carbone 'non-diamant' et d'utiliser un taux d'hydrocarbure autour de 1 % [74], mais diminue également la vitesse de croissance. Il semble que l'utilisation de réacteur à filament

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

chaud limite la formation des CNE et permette d'obtenir des films de bonne qualité à plus haute vitesse (1 % de CH_4 et 500 $nm.h^{-1}$ [92]). L'utilisation de réacteur plasma à haute puissance (3,8 kW [93,94]) permet d'atteindre des vitesses de 2 $\mu m.h^{-1}$ tout en conservant de bonnes propriétés électroniques [94] (inférieures cependant à celles des films présentés figure 25), probablement par des mécanismes de croissance et des précurseurs différents de ceux mis en jeu dans les réacteurs plus couramment utilisés.

7. Hétéroépitaxie et croissances orientées

Même si la croissance de diamant par homoépitaxie permet d'obtenir des films de très bonne qualité cristallographique, la dimension des substrats en diamant est bien trop faible (5x5 mm^2) pour permettre leur utilisation à l'échelle industrielle. Pour les applications électroniques, il est souhaitable d'épitaxier des films de plusieurs centimètres de diamètre (cela facilite et rentabilise les différentes étapes technologiques). La synthèse de ces films n'est possible qu'en utilisant des substrats de nature chimique différente de celle du diamant.

7.1. Choix du substrat

La majorité des croissances de films diamant par CVD reportées à ce jour ont été effectuées sur des substrats monocristallins de silicium, principalement à cause de leur disponibilité et de leur faible coût. Ce n'est en aucun cas le seul substrat possible mais les candidats pour la croissance de diamant doivent répondre à certains critères. Le premier est évidemment d'avoir un point de fusion supérieur à la température à laquelle s'effectue le dépôt. Un autre critère est que le matériau doit avoir un coefficient de dilatation thermique proche de celui du diamant. Dans le cas contraire, le film de diamant subit lors du refroidissement des contraintes en compression pouvant induire une courbure du substrat ou le déchirement voir même la séparation du film avec le substrat. La croissance de diamant reste difficile sur la plupart des matériaux à cause de la différence souvent importante de paramètre de maille entre le diamant et le substrat. Il est souvent nécessaire que le substrat soit capable de former des carbures afin d'améliorer l'adhésion du film en dissipant partiellement les contraintes aux interfaces :

- les matériaux qui ne réagissent pas avec le carbone ou dans lesquels la solubilité du carbone est presque nulle (Cu, Sn, Pb, Ag, Au…) ne forment pas de couche de carbure et les films se détachent rapidement du substrat.
- les matériaux qui réagissent avec le carbone ou dont la solubilité mutuelle avec le carbone est importante (Pt, Pd, Rh, Ni, Fe…) dissolvent les précurseurs carbonés qui arrivent sur la surface et forment des solutions solides. Ceci altère dramatiquement les propriétés du substrat et empêche la nucléation de diamant tant que la surface n'est pas saturée de carbone.
- les matériaux qui forment des carbures de façon modérée, c'est à dire une couche de carbure localisée à l'interface (Si, Mo, W…), permettent la croissance de diamant.

Les problèmes dus à la dilatation thermique ou à la solubilité du carbone peuvent être évités si la croissance de diamant s'effectue à plus faible température. Beaucoup de recherches ont été faites dans ce sens et l'utilisation de mélange gazeux à base de CO_2 ou d'halogènes a permis d'abaisser cette température. Le silicium a un point de fusion suffisamment élevé (1683 K), forme une couche de carbure réduite (quelques nanomètres d'épaisseur) et a un coefficient de dilatation thermique assez faible : il reste un des substrats les plus utilisés pour la synthèse de diamant.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

7.2. Nucléation

Le diamant possède l'énergie de surface la plus élevée de tous les matériaux (5,3 $J.m^{-2}$ pour les faces (111) et 9,2 $J.m^{-2}$ pour les faces (100) [95]), ce qui explique que la nucléation et la croissance des films sur des substrats non-diamant se fait selon le mode Volmer-Weber (figure 26) : après une période d'induction, des germes nucléent sur la surface puis croissent de façon tridimensionnelle, développent leur morphologie et forment un film continu après coalescence.

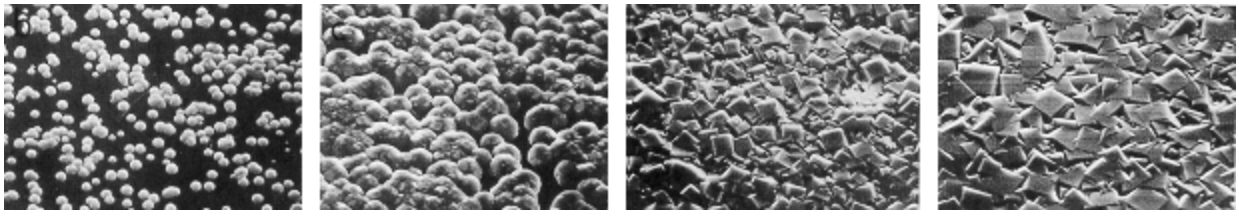


Figure 26 : nucléation, croissance des germes, coalescence des grains et croissance d'un film continu [96].

La nucléation est une étape critique qui influe sur la microstructure et les propriétés finales du film. Une faible densité de nucléation provoque la formation de cavités à l'interface substrat-diamant et augmente la rugosité du film, ce qui diminue son adhérence et altère ses propriétés physiques. Sur les substrats non-diamant comme le silicium, l'énergie de surface du diamant et le désaccord de maille souvent important entre substrat et diamant provoquent une faible densité de nucléation (10^3-10^5 germes.cm^{-2}). De plus, la faible probabilité de collage des précurseurs carbonés et l'effet de l'hydrogène atomique qui dissout le carbone déposé peuvent rendre la période d'induction très longue (plusieurs heures). Plusieurs méthodes consistant à modifier les propriétés de la surface du substrat ou les conditions de dépôt permettent de remédier à ces problèmes [95].

En 1987, Mitsuda et al [97] ont montré que l'on pouvait augmenter la densité de nucléation en rayant la surface du substrat avec de la poudre de diamant. Depuis, cette technique a été largement étudiée. Elle consiste à abraser la surface du substrat avec diverses poudres (diamant, c-BN, TaC, SiC…) de diamètre compris entre 10 nm et 50 µm. En pratique, il s'agit de polir mécaniquement le substrat ou de l'immerger dans une solution contenant de la poudre agitée par ultrasons. Cette méthode simple à mettre en œuvre permet d'atteindre des densités de nucléation de 10^6-10^{10} germes par cm^2. Cette densité est maximale lorsqu'on utilise de la poudre de diamant et dépend alors de la durée du traitement et de la dimension des particules ; elle est inversement proportionnelle à leur taille pour les traitements d'abrasion et proportionnelle dans le cas des traitements avec ultrasons [98]. Les mécanismes permettant d'améliorer la densité de nucléation associés à ces traitements sont multiples. La nucléation peut procéder sur des germes implantés dans la surface du substrat [99] ou sur divers défauts dont la géométrie permet de minimiser l'énergie d'interface entre le germe et le substrat, ou de changer localement les propriétés du substrat (vitesse de carburation, présence d'orbitales pendantes…). Ces traitements sont simples et efficaces mais présentent l'inconvénient de contaminer et d'endommager la surface du substrat.

D'autres techniques non abrasives consistent à recouvrir le substrat avec un matériau carboné (fibres ou clusters de carbone, a-C, ta-C, huile…) ou à déposer une couche métallique de quelques nanomètres d'épaisseur (Fe, Cu, Ti, Mo, Ni…), et permettent d'accroître la densité de nucléation à 10^4-10^{10} germes par cm^2. Certaines peuvent être réalisées in situ, par

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

exemple en augmentant la proportion de méthane dans le mélange gazeux au début du procédé. Le mécanisme est attribué à divers procédés physico-chimiques de surface, notamment en facilitant la saturation en carbone et en changeant la chimie en phase gaz à proximité de la surface. Ces méthodes n'endommagent pas le substrat mais forment souvent une couche de carbone amorphe à l'interface.

En 1990, Yugo et al [100] ont mis au point une technique nommée « Bias Enhanced Nucleation » qui permet d'augmenter considérablement la densité de nucléation sur le silicium (10^{11} germes / cm^2). Elle consiste à maintenir le substrat à un potentiel négatif de 100 à 250 V pour accélérer les ions positifs sur la surface du substrat. Cette technique est particulièrement adaptée à l'électronique car elle endommage moins la surface du substrat que l'abrasion et ne requiert pas le dépôt d'une couche amorphe. Menée in situ, elle est facilement contrôlable en réglant la tension et la durée du traitement. Surtout utilisée dans les réacteurs MWCVD qui contiennent suffisamment d'ions positifs, elle peut être appliquée aux réacteurs HFCVD en portant le filament à un potentiel positif et le substrat à un potentiel négatif afin d'augmenter l'émission thermoélectronique du filament. Cette technique permet d'augmenter le flux d'ions positifs $C_xH_y^+$ sur le substrat et de leur conférer une énergie modérée (80 eV pour – 250 V [101]), ce qui leur permet de s'implanter dans la sub-surface sans causer de dommages excessifs et sans former de couche de transition amorphe. Les mécanismes qui favorisent la nucléation ne sont pas encore bien identifiés, mais cette technique permettrait de réduire les phénomènes de ré-évaporation et de diffusion, et de favoriser la formation de clusters sp^3 en détruisant les liaisons sp^2 plus faibles. Cette méthode permet de lier une relation cristallographique entre le germe de diamant et le substrat et est indispensable à l'hétéroépitaxie sur certains substrats comme le silicium.

7.3. Croissance, contrôle de la morphologie et développement de textures

Durant la croissance, les processus en phase gazeuse contrôlent les concentrations superficielles des espèces à la surface du diamant et la température de surface gouverne leur mobilité superficielle. Ces conditions influent donc sur les caractéristiques globales du film telles que la pureté de la phase diamant, la taille des grains, la morphologie, la présence d'une texture (direction privilégiée des axes de croissance), etc. Toutes les faces cristallographiques du diamant n'ont pas la même réactivité et la cinétique de croissance est bien supérieure sur les plans {110} que sur les plans {100} et {111} (cf. paragraphe VI). La morphologie des grains dépend du rapport entre les vitesses de croissance des faces {100} et {111}. Ce paramètre est noté $\alpha=\sqrt{3}(v_{100}/v_{111})$ et caractérise la forme des cristaux de diamant (figure 27) qui peut aller du cube à l'octaèdre en passant par le cubo-octaèdre.

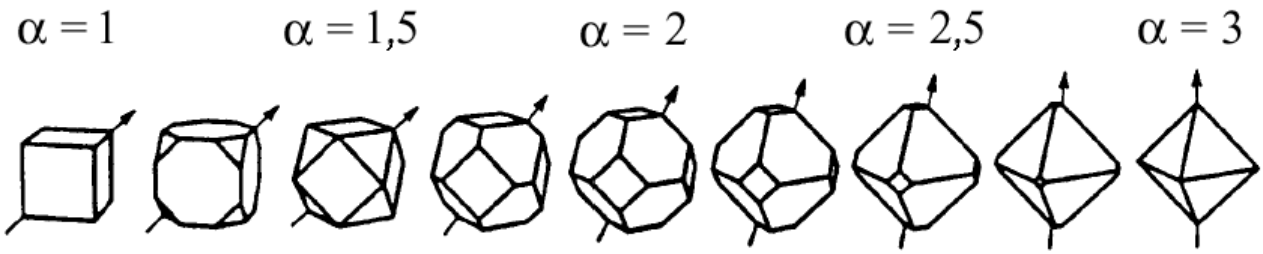


Figure 27 : morphologie de monocristaux de diamant en fonction du paramètre α d'après Clausing et al [102].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les faces dont la vitesse de croissance est la plus lente produisent les surfaces les plus importantes. Sur la figure 27, la direction de croissance la plus rapide est désignée par la flèche qui représente la plus longue dimension du germe. Ainsi, pour une valeur de α=1, la vitesse de croissance est maximale dans la direction <111> et produit des faces {100}.

En contrôlant les conditions de croissance on peut imposer le paramètre α et permettre aux films de présenter une certaine orientation cristalline en surface. En effet, si au début de la croissance les germes ont des orientations aléatoires, certains d'entre eux présentent une orientation telle que la direction de croissance la plus rapide soit perpendiculaire au substrat (pour un coefficient α donné, fixé par les conditions de dépôt). Après coalescence, ces derniers croissent par-dessus les grains d'orientations différentes et sont les seuls à subsister en surface. Ils continuent de croître parallèles entre eux et normalement à la surface, formant des colonnes dirigées dans la direction de croissance. Il en résulte la formation de films dits texturés. Ce type de croissance sélective n'est possible que si les conditions de croissance ne permettent pas de nouvelles nucléations une fois que le film continu est formé et on parle alors de croissance selon le modèle de Van der Drift [103] (figure 28).

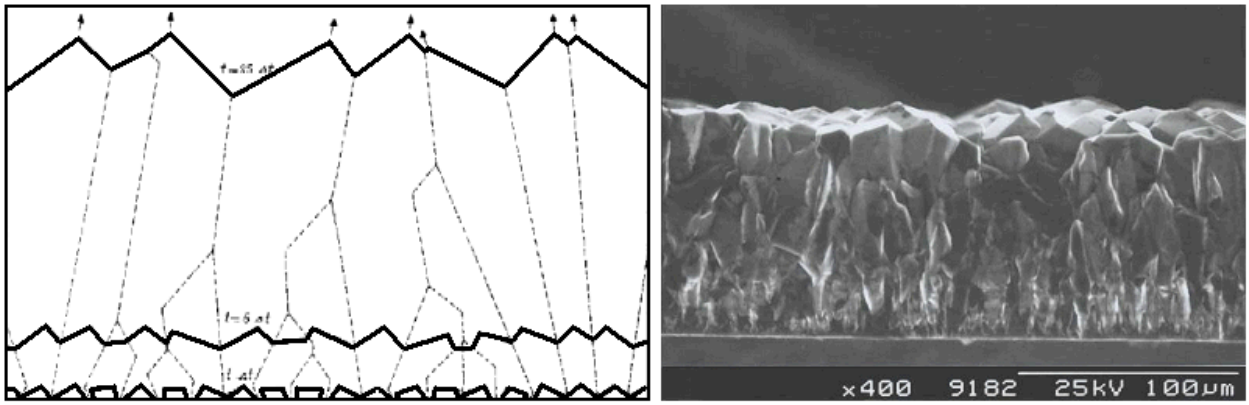


Figure 28 : illustration du modèle de Van der Drift et film diamant montrant une structure en colonnes.

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

Il est donc particulièrement utile de connaître l'évolution du paramètre α en fonction des paramètres de croissance [104,105] afin de maîtriser la texture du film, la morphologie de surface et la formation de macles (figure 29). Généralement, la diminution de la température du substrat (la sursaturation augmente) permet d'augmenter le paramètre α et de passer d'un morphologie cubique à octaédrique. L'augmentation de la concentration en hydrocarbure dans la phase gazeuse produit le même effet. A basse température et forte concentration en hydrocarbures ($\alpha > 3$), on provoque le dépôt de phases non diamant et la qualité cristalline du film se détériore, on parle de films nanocristallins ou ballas. La maîtrise du paramètre α permet également de contrôler la stabilité du film vis à vis des phénomènes de maclage. Par exemple, les faces {100} se détériorent par maclage pour $\alpha < 2$ alors que les faces {111} se détériorent pour $\alpha > 1,5$ [81,106].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

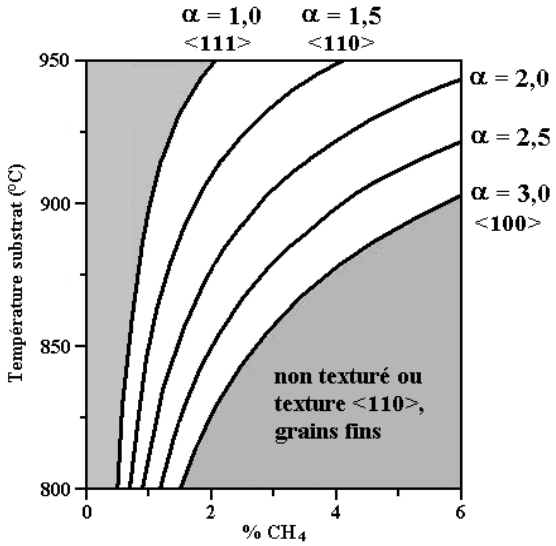


Figure 29 : évolution du paramètre α d'après [104-105].

Généralement, on préfère former des films qui présentent une texture <100> et une morphologie {100} car ces plans contiennent moins de défauts structurels que les plans {111}. Ceci nécessite de commencer la croissance avec un paramètre α proche de 3 afin de sélectionner les germes ayant une direction <100> perpendiculaire au substrat par l'évolution de type Van der Drift, puis de ramener le paramètre α à des valeurs plus faibles afin de développer la morphologie {100} (voir figure 30 à droite).

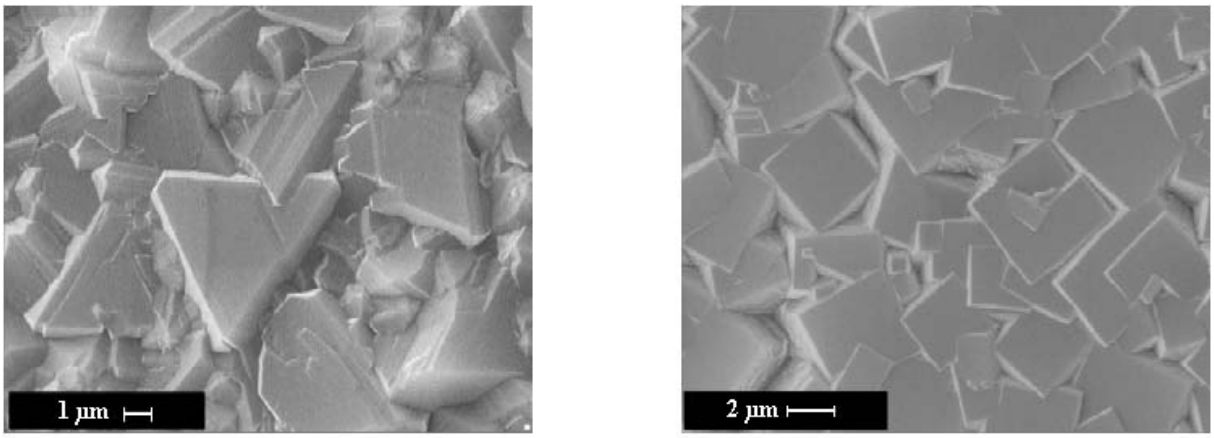


Figure 30 : exemples de films texturés présentant des surfaces (111) et (100) d'après [107]

7.4. Vers l'hétéroépitaxie de films monocristallins

Pour exploiter tout le potentiel du diamant en électronique, il est nécessaire de faire croître de larges films monocristallins, afin d'éliminer la barrière de conduction des joints de grains. C'est pourquoi de nombreuses études ont été menées pour optimiser l'hétéroépitaxie de diamant et améliorer les propriétés de ces films. Idéalement, le substrat doit avoir un paramètre de maille, une énergie de surface et un coefficient de dilatation thermique assez proche de ceux du diamant (respectivement 3,56 Å / 5,3 et 9,2 $J.m^{-2}$ pour les plans {111} et {100} / $0,8x10^{-6}$ K^{-1}). Malheureusement, peu de matériaux répondent à ces critères exception faite du nitrure de bore cubique c-BN qui présente un désaccord de maille de 1,4 % et une

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

énergie de surface de 4,8 $J.m^{-2}$ sur les plans {111}. La nucléation et la croissance épitaxiale de film diamant selon un mode de Frank-van der Merwe (2-D) a été démontrée, notamment sur les faces {111} terminées bore [108]. A l'heure actuelle, les monocristaux de nitrure de bore sont difficiles à produire et leur dimension n'excède pas 3 mm. Ils n'offrent donc aucun avantage par rapport aux substrats diamant.

De nombreuses études d'hétéroépitaxie ont été réalisées sur d'autres substrats répondant plus ou moins aux critères précédemment cités : graphite, BeO, Si, β-SiC, Ni, Co… Certains d'entre eux présentent des inconvénients : BeO par exemple, même s'il montre une bonne potentialité pour réaliser de l'hétéroépitaxie monocristalline [109], est extrêmement toxique et difficile à manipuler. Le nickel [110] et le cobalt [111] présentent un faible désaccord de maille (1,1 et 0,6 %) mais l'importante solubilité du carbone dans ces matériaux pose des problèmes de nucléation. C'est pourquoi les recherches en hétéroépitaxie ont été menées sur le silicium et son carbure ; malgré un désaccord de maille important (respectivement 34 % et 18 %), la croissance « hétéroépitaxiale » de films diamant a été rendue possible grâce à une nucléation orientée par la méthode B.E.N. suivie d'une croissance texturée selon le modèle de Van der Drift (voir figure 31).

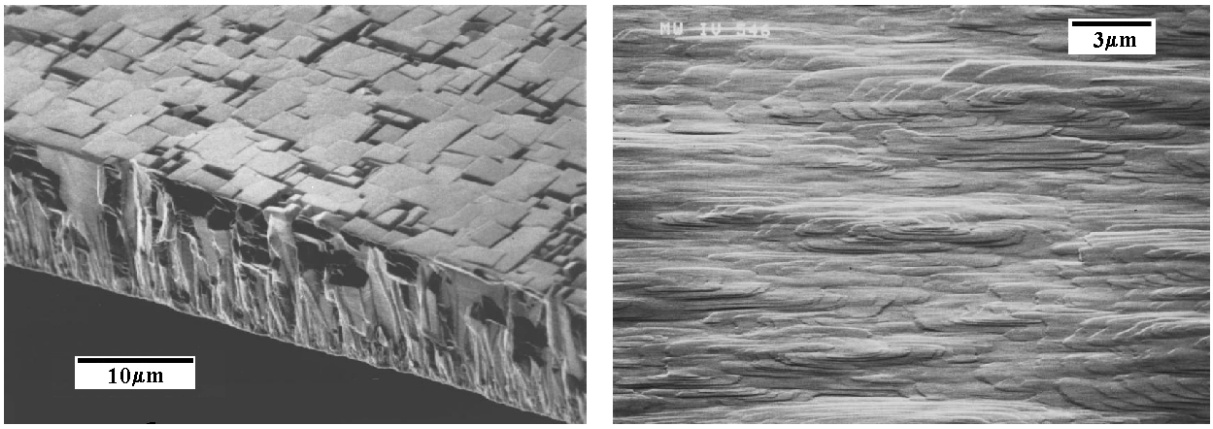


Figure 31 : films diamant obtenus suite à une nucléation orientée par la méthode BEN suivie d'une croissance sélective des grains ayant une direction [100] perpendiculaire au substrat (α=3) puis à un développement des faces {100} des grains orientés (α≈2,5). A gauche, film sur substrat silicium montrant une dispersion d'orientation de ~ 2° d'après [112], à droite, film sur substrat β-SiC montrant une dispersion d'orientation de ~ 0,9° et une forte coalescence des grains d'après [113].

Généralement, la croissance orientée de diamant sur substrat silicium procède sur une couche intermédiaire de carbure de silicium et développe une relation d'épitaxie diamant {100} <110> // β-SiC {100} <110> [114]. Néanmoins il a été montré récemment que le diamant peut également nucléer directement sur le silicium avec une relation diamant {100} <110> // Si {100} <110> [115,116]. Le désaccord de maille important et la nature covalente des liaisons produisent des réseaux de dislocations à l'interface germe-substrat. Sur SiC, des réseaux de dislocations de type 60° ont été observés [117], ils permettent d'accommoder la contrainte mais provoquent également une rotation polaire et azimutale des germes par rapport à l'orientation exacte de l'hétéroépitaxie (dispersion sur ~9°). Les recherches menées pour optimiser les conditions de nucléation par la méthode BEN ont permis d'augmenter la proportion de germes orientés et de diminuer la distribution de leur orientation (inférieure à 4° [118]). Combinée à l'optimisation de l'évolution de la croissance Van der Drift, la déviation d'orientation a pu être réduite à environ 2° sur Si [112] et à moins de 1° sur SiC [113]. Les films obtenus sont hautement orientés et texturés mais contiennent encore des joints de grains de faible désorientation qui empêchent la coalescence totale du film.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Récemment, des résultats prometteurs ont été obtenus sur des surfaces de platine {111} [119-120]. Le platine a un paramètre de maille de 3,923 Å mais son coefficient de dilatation thermique est très différent de celui du diamant et ne forme pas de carbure. La nucléation nécessite donc un traitement de surface abrasif. Des germes présentant une relation d'épitaxie diamant {111} <111> / Pt {111} <111> avec une désorientation beaucoup plus faible que sur Si ou SiC ont été observés [119] et permettent la coalescence spontanée des grains. Des études sur des surfaces d'iridium {100} déposées sur $SrTiO_3$ [121] ou Al_2O_3 [122] ont également montré que ce matériau pourrait conduire à une hétéroépitaxie monocristalline. L'iridium possède un paramètre de maille proche de celui du diamant (3,840 Å) mais ne forme pas de carbure. Une nucléation par la méthode BEN permet d'établir une relation épitaxiale diamant {100} <100> // Ir {100} <100> avec des désorientations polaires et azimutales inférieures à 1° [123,124]. Une croissance texturée de quelques dizaines de μm permet de dissoudre les joints de grains en bandes de défauts de longueur finie et d'obtenir un film monocristallin [124].

8. Dopage et propriétés électroniques du diamant

8.1. Remarques préliminaires

L'utilisation du diamant dans les composants électroniques actifs nécessite que l'on puisse doper ce matériau avec des donneurs (dopage de type n) et des accepteurs (dopage de type p) sur une large gamme de concentration. Les diamants naturels présentent deux types d'impuretés permettant de modifier leur conductivité électrique : l'azote en position substitutionnelle qui induit un dopage de type n (diamants de type Ib et IIa) et le bore en position substitutionnelle qui induit un dopage de type p (diamant de type IIb). Le dopage des diamants synthétiques présente certaines difficultés.

La structure très compacte du diamant et la rigidité du réseau rendent difficile l'introduction d'impuretés plus grosses que le carbone, ce qui signifie que les dopants n du silicium comme le phosphore ou l'arsenic ne sont pas facilement introduits dans le diamant. Pendant la synthèse CVD, l'ajout de dopants modifie toute la chimie en phase gaz ainsi que les réactions à la surface du diamant. Cela peut dégrader la qualité cristallographique des films et rend l'optimisation des conditions de croissance délicate. Par exemple, l'introduction d'azote augmente la vitesse de croissance des faces {100} donc le paramètre α, alors que le bore produit l'effet inverse. La structure des films dépend donc fortement de l'introduction de faibles quantités de composés étrangés.

Le dopage par implantation ionique permet de forcer l'introduction de dopants, quelles que soient leur taille ou leur solubilité, dans le réseau compact et métastable du diamant. Mais c'est un procédé assez violent qui s'accompagne toujours de ruptures de liaisons et de la création de défauts, principalement des lacunes et des atomes de carbone interstitiels [125]. Pour le diamant, il existe une concentration de défauts limite au delà de laquelle les recuits thermiques post-implantation provoquent une graphitisation du film plutôt que l'activation des dopants [126]. Ces procédés s'améliorent, par exemple avec les méthodes CIRA [127] (cold-implantation-rapid-annealing, implantation à froid et recuit rapide) et les procédés LODDI [128] (low-damage-drive-in, création d'une couche riche en lacunes, implantation et diffusion des dopants). Pour l'instant ces procédés complexes permettent d'obtenir des films avec de très faibles compensations (<5%), mais peu de dopants sont activés (<10 %) et la mobilité des porteurs est faible [129].

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

8.2. Dopage de type p

8.2.1 Dopage au bore

Actuellement, le bore est le seul dopant qui peut être introduit de façon reproductible et en quantité suffisante pour être utilisé en électronique. Son incorporation pendant la croissance par CVD est effectuée en ajoutant un composé boré (B_2H_6, $B(CH_3)_3$, $B(C_2H_5)_3$…) au mélange gazeux, l'espèce active étant probablement BH_2 [130]. L'addition modérée de bore (B/C < 500 ppm) permet d'améliorer la morphologie des films mais des concentrations supérieures à B/C ≈ 5000 ppm dégradent leur cristallographie. Le bore s'incorpore plus facilement sur les faces {111} et {110} que sur les faces {100}, mais les meilleurs résultats en termes de mobilité et de compensation sont obtenus sur ces dernières. La concentration de bore peut être variée de 10^{16} à 10^{21} cm^{-3}, et son incorporation augmente linéairement le paramètre de maille du diamant en accord avec son rayon atomique plus important [131]. Malgré la présence d'hydrogène atomique dans les procédés de croissance par CVD, le bore n'est pas passivé par l'hydrogène. Des études sur la diffusion de l'hydrogène dans des diamants dopés ont montré que le bore n'était passivé en paires B-H qu'à des températures inférieures à 500°C. A plus haute température, les liaisons B-H se dissocient et le bore redevient un accepteur actif. En conséquence, aucune passivation n'est observée dans les conditions de croissance (T>700°C [132]).

En position substitutionnelle, le bore induit un niveau à 0,37 eV au dessus de la bande de valence du diamant [133]. Les diamants dopés au bore, naturels ou synthétiques, sont toujours partiellement compensés par des donneurs profonds (azote et défauts structurels). La conductivité extrinsèque d'un semi-conducteur dopé non dégénéré peut être décrite par l'expression simplifiée [134-138] :

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k\,T}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k\,T}\right) + \sigma_3 \exp\left(-\frac{E_3}{k\,T}\right)$$

où σ_1, σ_2 et σ_3 sont des constantes et E_1, E_2 et E_3 sont les énergies d'activation associées à différents mécanismes de conduction.

Le premier terme désigne la conduction par mouvements de trous dans la bande de valence. L'énergie d'activation E_1 est approximativement égale à l'énergie d'ionisation de l'accepteur, soit Ei=0,37 eV pour le bore (voir figure 32 échantillon 1). Cette énergie d'activation est élevée et le bore n'est que partiellement activé à température ambiante (0,2 %), l'activation complète étant obtenue à partir de 600°C. Cependant, cette énergie d'activation diminue quand la concentration d'accepteurs augmente. A partir d'environ $[B]\approx 5.10^{17}$ cm^{-3}, ces niveaux forment une bande d'impuretés [139,140]. Cette bande s'élargit pour des concentrations supérieures [141-143], en restant centrée à 0,37 eV au dessus de la bande de valence [144]. L'activation complète du bore est obtenue à température ambiante pour des concentrations supérieures à 10^{19} cm^{-3}. La bande d'impuretés 'fusionne' avec la bande de valence à partir d'environ $[B]\approx 2\text{-}3.10^{20}$ cm^{-3} [141,145-148] (transition de Mott) et la conduction devient métallique (figure 32 échantillon 7). Cette réduction de l'énergie d'activation, qui permet un degré d'activation du bore élevé à température ambiante, est importante pour les applications électroniques.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

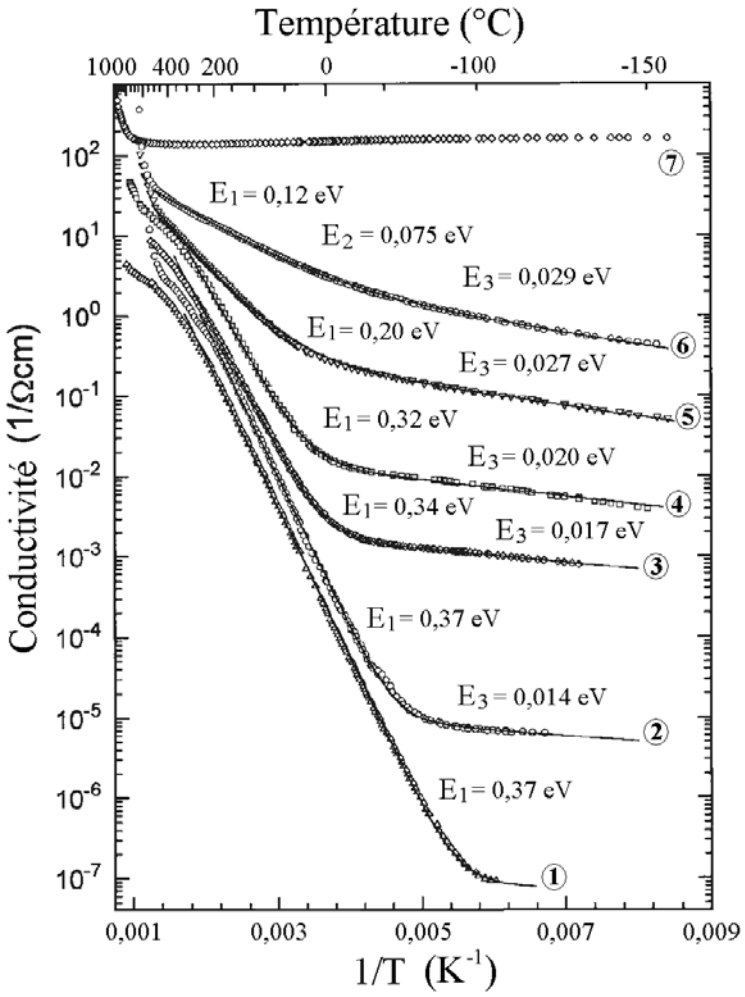


Figure 32 : Conductivité électrique de différents diamants dopés au bore homoépitaxiés par CVD en fonction de la température. Les concentrations en bore croissent de l'échantillon 1 à 7. (1) : 7-15.10^{17} cm^{-3} / (2) : non mesuré / (3) : 3-9.10^{18} cm^{-3} / (4) : 1,2.10^{19} cm^{-3} / (5) : 4-5.10^{19} cm^{-3} / (6) : 1,2.10^{20} cm^{-3} / (7) : 3.10^{20} cm^{-3}, d'après [146].

Etant donné que cette énergie d'ionisation est élevée, il y a peu de trous dans la bande de valence à température ambiante. La conduction des diamants dopés au bore est souvent dominée par le transfert direct des trous entre les impuretés [134-136,141,142,149] (sans passer par la bande de valence).

Le deuxième terme décrit la conduction dans une bande d'impuretés formée par l'interaction des accepteurs proches. La mobilité associée à cette conduction est souvent bien supérieure à celle du mécanisme 3 (voir ci-après) mais reste inférieure à celle du mécanisme 1. Ce type de conduction est rarement observé (figure 32 échantillon 6), seulement pour de faibles compensations, une forte concentration d'accepteurs non-ionisés et des températures comprises typiquement entre l'ambiante et quelques centaines de degrés [135,136,139]. Le mouvement des trous a lieu sur les accepteurs neutres et est thermiquement activé avec une énergie liée au processus $A^\circ + A^\circ > A^+ + A^-$.

Le troisième terme décrit la conduction par sauts des trous entre des sites accepteurs occupés et inoccupés (figure 32 échantillons 2 à 6). Cette conduction est rendue possible grâce au recouvrement fini des fonctions d'ondes des accepteurs adjacents et les trous sautent entre les sites par effet tunnel. Ce mécanisme nécessite une compensation partielle [134-136], et

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

la mobilité qui lui est associée est très faible (effet tunnel). Dans le cas de la conduction par sauts entre plus proches voisins, l'énergie d'activation E_3 est beaucoup plus faible que E_1 et varie légèrement avec le taux de compensation. Ce type de conduction est couramment observé à température ambiante pour des concentrations > 10^{19} cm^{-3} [137,140,143,145]. La conduction par sauts entre des accepteurs non adjacents est possible [134-136,140-142,150] et dans ce cas l'énergie d'activation dépend de la température en $T^{-1/4}$.

Les diamants homoépitaxiés par CVD montrent aujourd'hui des taux de compensation (Nd/Na < 10 %) et des mobilités proches des meilleurs diamant naturels IIb (figure 33 à droite). Aujourd'hui, des mobilités supérieures à 1800 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ sont obtenues de façon reproductible pour des densités de trous inférieures à 10^{15} cm^{-3} [151]. Pour de plus hautes densités de trous, la mobilité décroît par diffusion sur les impuretés ionisées, suivant une variation en 1/Na (figure 33 à gauche). La présence de joints de grains diminue fortement cette mobilité qui chute à des valeurs de 10 à 50 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les films polycristallins et à des valeurs de 70 et 300 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour les films hautement orientés.

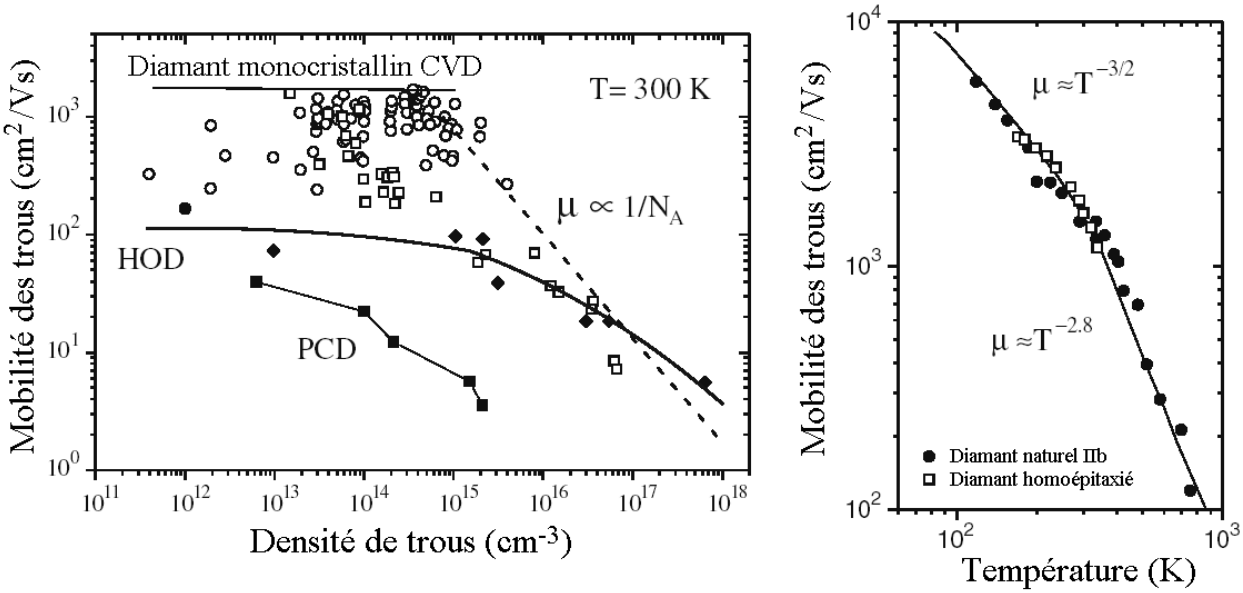


Figure 33 : à gauche, mobilité dans les diamants monocristallins dopés au bore et dans les films plycristallins (PCD) et polycristallins hautement orientés (HOD). La ligne en pointillés illustre la variation attendue par diffusion sur les impuretés ionisées. A droite, mobilité en fonction de la température d'un diamant naturel de type IIb et d'un diamant homoépitaxié par CVD (N_A=6.10^{17} cm^{-3}), d'après [44].

Dans les diamants faiblement dopés (cas de tous les diamants naturels), la mobilité varie en $T^{-1,5}$ pour des températures < 400 K et est dominée par la diffusion par les phonons acoustiques [152]. A partir de 400 K, elle décroit en $T^{-2,8}$ à cause de l'addition des effets de diffusion par les phonons optiques (figure 33 à droite). Dans les diamants homoépitaxiés par CVD contenant une concentration supérieure de bore, la mobilité à basse température (< 300 K) semble dominée par la diffusion sur les impuretés ionisées et suit une loi en $T^{0,8}$ à $T^{1,6}$. Pour de plus hautes températures elle varie en $T^{-1,5}$ à $T^{-2,4}$ [134].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

8.2.2 Conductivité des surfaces hydrogénées

Les surfaces de diamant hydrogénées présentent également une conduction de type p activée à température ambiante. Les traitements sous plasma hydrogène augmentent la concentration en hydrogène dans le diamant d'environ deux ordres de grandeur sur une vingtaine de nanomètres de profondeur [153,154]. Ces surfaces montrent une concentration de trous indépendante de la température d'environ 10^{12}-10^{13} cm^{-2} et des mobilités généralement comprises entre 10 et 150 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante. L'origine de cette conduction n'est pas très claire à l'heure actuelle. Des modèles proposent que l'hydrogène de la sub-surface ou que la saturation des liaisons de surface par l'hydrogène induisent des niveaux accepteurs peu profonds qui fixent le niveau de Fermi au maximum de la bande de valence [155-156]. Ces modèles ne semblent pas en mesure d'expliquer les différentes constatations expérimentales, contrairement à un mécanisme proposé plus récemment, basé sur un mécanisme de transfert de dopage induit par la présence d'adsorbats [157-159], qui est maintenant assez largement accepté.

Dans ce modèle électrochimique, l'hydrogénation de la surface du diamant place le maximum de bande de valence juste au-dessus du potentiel chimique μe des électrons dans une couche aqueuse légèrement acide, physisorbée en surface. Le transfert des électrons est provoqué par la différence entre le niveau de Fermi du diamant et ce potentiel μe, jusqu'à ce qu'ils s'égalisent (figure 34). Cet échange est gouverné par la réaction électrochimique : $2\ H_3O^+ + 2\ e^- \leftrightarrows H_2 + 2\ H_2O$. La couche d'eau légèrement acide se forme par contact avec l'humidité de l'air et dissolution du dioxyde de carbone : $H_2O + CO_2 \leftrightarrows H_2CO_3$ (diacide faible). Une fois que la conduction de surface est établie, l'accumulation des trous est stable vis à vis de la désorption d'eau mais disparaît si les anions désorbent (à environ 300°C).

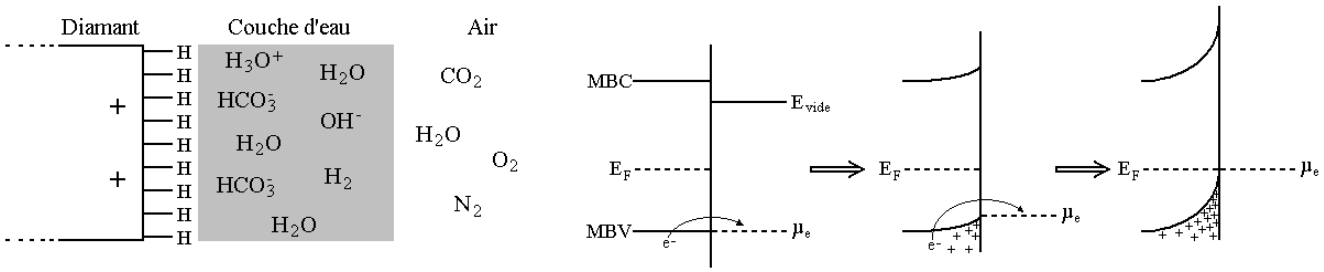


Figure 34 : à gauche : schéma d'une surface de diamant hydrogénée en contact avec une couche d'eau formée dans l'air. A droite, évolution de la courbure de bande pendant le transfert d'électrons à l'interface diamant-couche d'eau, d'après [158].

La présence d'azote abaisse la densité de trous formée par ce processus (compensation) mais des concentrations de trous supérieures à 10^{13} cm^{-2} [160] et des mobilités supérieures à 800 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ [74] peuvent être obtenues sur les échantillons épitaxiés dans des conditions optimales (voir paragraphe VI.5.). Ce type de conduction est utilisé pour réaliser différents composants électroniques et permet de pallier les problèmes liés à l'activation des niveaux relativement profonds induits par le bore. Cependant, la conductivité de ces surfaces peut varier avec le pH de l'environnement ou la pression partielle d'hydrogène, et son utilisation doit se faire avec prudence.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

8.3. Dopage de type n

Les éléments susceptibles d'agir comme donneurs dans le diamant [161] sont : les éléments du groupe I (Li et Na) en sites interstitiels, les éléments du groupe V (N, P et As) et du groupe VI (O et S) simplement ionisés en sites substitutionnels.

8.3.1. Dopage à l'azote

L'azote est l'impureté la plus courante dans les diamants naturels (voir II.3.) et s'incorpore facilement durant la croissance. L'azote en position substitutionnelle (diamant de type IIa) induit un niveau d'énergie à 1,7 eV en dessous de la bande de conduction et les agrégats de type A (diamants de type IaA) induisent un niveau donneur encore plus profond, à 4,0 eV sous la bande de conduction. Les diamants de type IIa contenant peu d'azote ($< 10^{18}$ cm^{-3}) ont montré des mobilités électroniques estimées à 2800 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante [162]. Les diamants naturels de type Ia présentent des mobilités comprises entre 500 et 2000 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à température ambiante. Malheureusement, le niveau de l'azote est trop profond pour générer des porteurs en concentration suffisante pour les applications électroniques.

8.3.2. Dopage au phosphore

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées pour réaliser un dopage n peu profond. Des études théoriques avaient prédit une énergie d'ionisation de 0,2 eV pour le phosphore substitutionnel [163]. Le dopage n au phosphore a été démontré pour la première fois par Koizumi et al [164] en ajoutant de la phosphine (PH_3) au mélange gazeux. L'espèce active formée est probablement H-C-P [130]. L'introduction de phosphore dans le mélange gazeux augmente légèrement la vitesse de croissance, mais son incorporation déforme le réseau et produit des défauts de croissance. Il est nécessaire de diminuer la concentration de méthane et d'augmenter la température du substrat pour faciliter l'incorporation du phosphore et conserver une bonne qualité cristallographique, ce qui diminue considérablement les vitesses de croissance [165].

Les premiers films homoépitaxiés par MWCVD au NIRIM sur des substrats diamants {100} et {111} étaient peu rugueux et de bonne qualité cristallographique [166]. Sur les faces {100}, des concentrations homogènes de phosphore de 3 à 8.10^{18} cm^{-3} ont été obtenues mais aucune conduction de type n n'a pu être confirmée par effet Hall. Il s'incorpore plus facilement sur les faces {111} ($[P] \approx 1.10^{20}$ cm^{-3} pour un rapport en phase gaz de $P/C=5.10^{-3}$), mais ces films contiennent une quantité non négligeable de carbone sp^2. L'étude des ces premiers diamants {111} dopés au phosphore par la méthode des photocourants constants a permis de détecter deux niveaux de défauts dans le gap [167].

- l'un à une excitation optique de 0,55 eV, attribué à l'activation électrique de P.
- l'autre à 0,8 eV, uniquement observé dans les films de faible conduction, attribué plus tard à un effet de compensation ou à un centre de neutralisation [168].

Sur les faces {100}, l'incorporation de phosphore n'induit pas de conductivité de type n. Récemment, des mesures optiques ont mis en évidence un niveau de défaut à 0,85 eV ayant probablement la même origine que sur les faces {111} de haute résistivité [169].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Aujourd'hui, des films dopés n peuvent être épitaxiés de façon reproductible sur les faces {111} avec des mobilités d'environ 100 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour des concentrations de $[P] \approx 6.10^{18}$ cm^{-3} [170]. Le meilleur échantillon a montré une mobilité de 240 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour $[P] \approx 3.10^{18}$ cm^{-3}. La mobilité électronique varie en $T^{-0,7}$ de la température ambiante à 1000 K, ce qui implique qu'un autre phénomène que la diffusion par phonons limite la mobilité. En résumé, le phosphore est difficile à incorporer dans le diamant pendant la croissance CVD, il induit un niveau encore plus profond que celui du bore et uniquement sur les faces {111} qui contiennent généralement une concentration de défauts élevée ainsi que du carbone amorphe.

8.3.3. Dopage au soufre

Le dopage au soufre est actuellement étudié. Des calculs ab initio récents [171] ont prédit des niveaux situés à 1,2 eV et 1,1 eV sous le minimum de la bande de conduction pour le soufre substitutionnel tri et tétra-coordonné. Les niveaux associés à divers défauts complexes (S-N S-B-S, V-S_2-N_2, V-SN_3) devraient être peu profonds, entre 0,4 et 0,5 eV sous le minimum de la bande de conduction, mais leurs énergies de formation sont élevées et l'efficacité de dopage associée devrait être faible. Les premiers essais de dopage au soufre en MWCVD ont mis en évidence que l'addition de H_2S en faible quantité améliorait la cristallinité des films et permettait l'incorporation du soufre. Des études ultérieures ayant montré que ces films étaient contaminés par du bore, l'activité électronique du soufre est restée incertaine [172].

Des études plus récentes démontrent que l'addition de H_2S dans la phase gaz ne permet pas d'incorporer le soufre en quantité appréciable [173], mais augmente la vitesse de croissance. Cette augmentation, étudiée en HFCVD, peut être expliquée par la formation de liaisons C-S sur le filament, suivie de la réaction C-S $\rightarrow$ H_2S + C sur le substrat qui permet un apport supplémentaire de carbone [174]. L'ajout de quantités importantes de soufre dans la phase gaz (concentrations de soufre égales à celles du carbone) ne dégrade pas la morphologie des films mais l'incorporation du soufre reste extrêmement faible ($< 10^{-6}$) [175]. Elle peut être améliorée par l'ajout de CO ou de Si et des films contenant $[S] \approx 9.10^{19}$ cm^{-3} ont été épitaxiés. Cependant, ces résultats ne sont pas reproductibles et ces films montrent une faible conductivité avec une énergie d'activation de 1 à 1,5 eV mais pas de comportement lié au dopage. Des essais avec d'autres précurseurs comme SF_6 ont permis d'incorporer environ $[S] \approx 2\text{-}3.10^{17}$ cm^{-3}, mais cette concentration étant proche de la concentration de défauts résiduels, ces films ne montrent pas toujours de conduction de type n [176].

8.3.4. Autres dopants et remarques

Des calculs théoriques indiquent que des atomes petits comme le lithium ou le sodium en positions interstitielles pourraient former des niveaux donneurs peu profonds [177]. L'implantation de lithium n'a pas permis de mettre en évidence de comportement de type n [178]. De même, des essais de dopage par diffusion du lithium sous champ électrique n'ont pas permis d'activer la conduction dans le diamant [179]. Le problème du dopage n du diamant reste entier et les recherches se tournent maintenant vers les dopants complexes ou métastables

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'introduction de dopants par implantation ionique, en utilisant des recuits à basse température, permet de les bloquer dans des configurations métastables et de générer des niveaux donneurs peu profonds [180]. Par exemple, l'oxygène qui ne s'incorpore pas pendant les croissances CVD et qui devrait générer un niveau au milieu de la bande interdite (en position substitutionnelle [181]), permet d'induire de la conduction de type n avec une énergie d'activation de 0,32 eV [182,183]. Des résultats similaires sont obtenus avec l'implantation du soufre et de l'azote [184] (énergie d'activation de 0,29 eV). Cependant, les recuits à basse température (<500°C) laissent une importante concentration de défauts d'irradiation dans le materiau (principalement des lacunes) qui piégent les électrons et ces diamants se comportent comme des semiconducteurs fortement compensés.

Des films diamant dopés n, conducteurs à température ambiante, ont été réalisés très récemment [185]. Ce comportement est obtenu par diffusion du deuterium dans une couche de diamant dopé au bore, la formation de complexes entre le bore et le deuterium change la conductivité de type p en type n, avec une énergie d'activation relativement faible de 0,23 eV. Des conductivités de 2 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ et des mobilités électroniques de quelques centaines de $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ont été mesurées à température ambiante (10^{16} porteurs cm^{-3}).

8.4. Les premiers composants électroniques

Sur le diamant, la hauteur des barrières Schottky dépend surtout de l'affinité électronique de la surface. Sur les surfaces oxygénées, le niveau de Fermi est fixé par les états électroniques de surface, et on observe des hauteurs comprises entre 0,8 et 2,2 eV [187]. Cette dispersion dans les valeurs expérimentales est due à la qualité des films de diamant plutôt qu'à la nature du métal [186]. Sur les surfaces hydrogénées la hauteur des barrières dépend de l'électronégativité du métal [188]. Par exemple, Au et Pt forment des contacts presque ohmiques alors que l'aluminium donne des hauteurs de barrière de 0,8 à 1,6 eV suivant la qualité des films [189,190]. La réalisation de contacts ohmiques sur les diamants dopés au bore est relativement facile puisque l'on peut atteindre des concentrations de [B]>10^{21} cm^{-3}. De plus, le recuit des contacts formant des carbures à l'interface permet d'obtenir des résistances inférieures à 10^{-7} $\Omega.cm^2$ (Al/Si [187]). Sur les diamants dopés n à l'azote, la formation de carbure n'a pas le même effet [191] et les résistivités de ces contacts restent très élevées (>10^3 $\Omega.cm^2$).

Les diodes réalisées sur des surfaces oxydées de diamants dopés au bore montrent des coefficients d'idéalité de n=1,1 à température ambiante [192], qui s'améliorent à plus haute température. La plupart d'entre elles fonctionnent jusqu'à 500°C, mais l'utilisation de barrières de diffusion en (W:Si)N a permis des températures d'utilisation jusqu'à 1000°C [193]. Récemment, des films de diamants homoépitaxiés en CVD avec une faible concentration de bore (<10^{16} cm^{-3}) ont permis de réaliser des diodes présentant des tensions de claquage extrêmement élevées, supérieures à 6 kV [194]. Sur les surfaces hydrogénées, les diodes Schottky sont généralement réalisées avec l'aluminium [195]. Sur les meilleurs films, la jonction entre la surface conductrice hydrogénée et l'aluminium donne des barrières Schottky de 1,5 à 1,6 eV et les diodes présentent des coefficients d'idéalité de 1,01 à 400 K [190]. Etant donnée la stabilité des couches conductrices hydrogénées, elles ne peuvent fonctionner qu'à des températures inférieures à 300°C.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le dopage n peu profond n'étant pas maîtrisé, les composants diamant sont restreints aux composants unipolaires dopés p. Pour que les transistors FET (Field Effect Transistor) fonctionnent à température ambiante avec de fortes densités de courant, il faut que la couche dopée contiennent des concentrations de bore importantes, afin de réduire son énergie d'activation. Le dopage de type δ est actuellement optimisé [196]. Les premières structures réalisées sont loin des conditions optimales [196,197] mais les résultats obtenus permettent de prédir des densités de puissance extrèmement élevées, de l'ordre de 30 $W.mm^{-1}$. Actuellement, les meilleurs performances sont obtenues sur les FET réalisés en utilisant la conductivité des surfaces hydrogénées [198]. Ces FET montrent des courants de fuite très faibles et des tensions de claquage très élevées [189]. Généralement réalisés avec des contacts ohmiques en or et Schottky en aluminium, ils fonctionnent dans la gamme de fréquence des GHz et devraient supporter des densités de puissance de 10 $W.mm^{-1}$ [195]. Quelques jonctions p-n ont été réalisées avec des couches dopées au bore et à l'azote et ont permis la réalisation de composant bipolaire, mais leur fonctionnement est limité au mode courant continu avec de faibles courants et à basse température [199]. Ces premières réalisations laissent présager que des composants opérant dans les fréquences GHz avec des gains très importants pourront être obtenus quand le dopage n peu profond sera maîtrisé.

9. Conclusion

Le diamant est un matériau qui possède de nombreuses propriétés exceptionnelles, aussi bien mécaniques, qu'optiques, thermiques ou électroniques. De part sa nature métastable, le diamant est particulièrement difficile à synthétiser. Malgré les recherches et les avancées réalisées dans ce domaine, la croissance à basse pression de films de haute qualité cristallographique reste lente et coûteuse. Pour utiliser toute la potentialité du diamant dans le domaine de l'électronique à haute température et haute puissance, deux améliorations sont indispensables :

- la croissance de films monocristallins de grande dimension,
- le dopage avec des donneurs formant des niveaux moins profonds que ceux de N.

Les réacteurs développés pour la recherche dans ces domaines (principalement HFCVD et MWCVD) présentent certains inconvénients inhérents à l'utilisation d'un environnement gazeux hautement collisionnel et énergétique. Les réacteurs opérant en régime moléculaire pourraient pallier à ces problèmes et permettraient entre autre :

- d'utiliser des techniques d'analyse de surface pendant la croissance,
- de choisir le ou les précurseurs chimiques et de modifier leurs flux de façon indépendante,
- de faire réagir sur la surface des composés chimiques instables dans les conditions CVD,
- de s'affranchir des problèmes de pollution et de rémanence (effets mémoires particulièrement gênants lorsque l'on change de dopants).

Peu de travaux ont été rapportés sur la synthèse de diamant à très basse pression. La mise en oeuvre de l'EJM pour la synthèse de diamant nécessite d'étudier de manière plus approfondie les processus élémentaires permettant la croissance dans les systèmes CVD et fait l'objet du chapitre 2.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

10. Références bibliographiques

[1] A. L. Lavoisier, « Sur la destruction du diamant par le feu », *Mémoires de l'Académie des Sciences*, (1772) 564

[2] S. Tennant, « On the nature of diamond », Philosophical Transactions of The Royal Society of London, 87 (1797) 123

[3] J. B. Hannay, Proceedings of the Royal Society 30 (1880) 188 et 450

[4] H. Moissan, « Nouvelles expériences sur la reproduction du diamant », Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris) 118 (1894) 320

[5] H. Liander, E. Lundblad, « Artificial Diamonds », ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Västerås, Sweden) Journal, May-June 1955

[6] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, « Man-made diamonds », Nature 176 (1955) 51

[7] F. D. Rossini, R. S. Jessup, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 21 (1938) 491

[8] W. G. Eversole, U.S. Patent 3,030,187 et 3,030,188 – Apr. 17, 1962

[9] B. V. Spitsyn, B. V. Derjaguin, USSR Patent 339134, May 5, (1980), author's certificate July 10 (1956)

[10] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, « Filamentary diamond crystals », Journal of Crystal Growth 2(6) (1968) 380

[11] J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, « Growth of diamond seed crystals by vapor deposition », Journal of Applied Physics 39 (1968) 2915

[12] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », Journal of Crystal Growth 52(1) (1981) 219

[13] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, « Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas », Journal of Materials Science 17 (1982) 3108

[14] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, « Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma », Journal of Crystal Growth 62(3) (1983) 642

[15] Y. Saito, S. Matsuda, S. Nogita, « Synthesis of diamond by decomposition of methane in microwave plasma », Journal of Materials Science Letters 5 (1986) 565

[16] P. Scharff, « New carbon materials for research and technology », Carbon 36(5-6) (1998) 481

[17] R. B. Heimann, S. E. Evsyukov, Y. Koga, « Carbon allotropes : a suggested scheme based on valence orbital hybridation », Carbon, Letters to the Editor, (1997) 1654

[18] I. L. Spain, « Electronic Transport Properties of Graphite, Carbons, and Related Materials », Chemistry and Physics of Carbon, 16 (1981) 119

[19] W. Jacob, W. Möller, « On the structure of thin hydrocarbon films », Applied Physics Letters 63(13) (1993) 1771

[20] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129

[21] A. Grill, « Diamond-like carbon : state of the art », Diamond and Related Materials 8 (1999) 428

[22] A. H. Lettington, « Applications of Diamond-like carbon thin films », Carbon 36(5-6) (1998) 555

[23] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, « The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon ; updated through 1994 », Carbon 34(2) (1996) 141

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[24] B. V. Lebedev, L. Y. Tsvetkova, K. B. Zhogova, « Thermodynamics of allotropic modifications of carbon : Synthetic diamond, graphite, fullerene C60 and carbyne », Thermochimica Acta 299 (1997) 127

[25] S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka, « Effect of the preceding heat treatment on hydrogen chemisorption of diamond powders », Carbon 19(3) (1981) 232

[26] T. Ando, N. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, « Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser raman spectroscopy », Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 89 (1993) 1783

[27] H. Yamazaki, A. Uchiyama, « Graphite formation on natural diamond (111) surfaces by electron irradiation and heat treatment », Surface Science 287-288 (1993) 308

[28] T. Evans, « Proc. of the First International Congress on Diamond in Industry », Paris, (1962) 275

[29] G. Jungnickel, C. D. Latham, M. I. Heggie, Th. Frauenheim, « On the graphitisation of diamond surfaces : the importance of twins », Diamond and Related Materials 5 (1996) 102

[30] A. Hoffman, P. J. K. Paterson, S. Prawer, « Comparison of the effect of argon and hydrogen ion bombardment on the diamond (100) surface as studied by AES and EELS », Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B52(1) (1990) 63

[31] A. A. Gippius, R. A. Khmelnitskiy, V. A. Dravin, S. D. Tkachenko, « Formation and characterization of graphitized layers in ion-implanted diamond », Diamond and Related Materials 8 (1999) 1631

[32] O. P. Bugaets, A. A. Smekhnov, S. P. Kuzenkov, « Electron spectroscopies of the surfaces of diamond and cubic boron nitride », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 68 (1994) 713

[33] P. J. C. Wigg, P. W. May, D. Smith, « Stiffness measurements of diamond fibre reinforced plastic composites », Diamond and Related Materials 12 (2003) 1766

[34] H. Nakahata, A. Hachigo, S. Shikata, N. Fujimori, « High frequency surface acoustic wave filter using ZnO/diamond structure » IEEE Ultrason. Symp. Proceedings p 377 (1992)

[35] H Nakahata, S Fujii, K Higaki, A Hachigo, H Kitabayashi, S Shikata, N Fujimori, « Diamond-based surface acoustic wave devices », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S96

[36] N. Fujimori, « Recent progress and application of synthesized diamond : present status and future of vapor phase deposition of diamond » Journal of the Ceramic Society of Japan, 99(10) (1991) 1063

[37] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, « Ab-initio force-constante approach to phonon-dispersion relations in diamond and graphite », Europhysics Letters 32 (1995) 729

[38] J. R. Olson, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, A. Zoltan, T. R. Anthony, W. F. Banholzer, « Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200 K and the isotope effect », Physical Review B 47(22) (1993) 14850

[39] T. R. Anthony, W. F. Banholzer, J. F. Fleischer, L. Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, R. W. Pryor, « Thermal diffusivity of isotopically enriched ^{12}C diamond », Physical Review B 42(2) (1990) 1104

[40] C. A. Klein, T. M. Hartnett, C. J. Robinson, « Critical-point phonon frequencies of diamond », Physical Review B 45(22) (1992) 12854

[41] M. Lax, E. Burstein, « Infared lattice absorption in ionic and homopolar crystals », Physical Review 97(1) (1955) 39

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[42] J. R. Chelikowsky, S. T. Louie, « First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids : Application to diamond », Physical Review B29(6) (1984) 3470
[43] J. W. Vandersande, L. D. Zoltan, « Using High Temperature Electrical Resistivity Measurments to Determine the Quality of Diamond Films », Diamond and Related Materials, 4 (1995) 641
[44] C. E. Nebel, « Electronic properties of CVD diamond », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S1
[45] M. A. Plano, M. I. Landstrasse, L. S. Pan, S. Han, D. R. Kania, S. McWilliams, J. W. Ager, « Polycristalline CVD diamond films with high electrical mobility », Science 260 (1993) 1310
[46] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, G. A. Scarsbrook, « High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond » Science 297 (2002) 1670
[47] J. Isberg, J. Hammersberg, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, « Single crystal diamond for electronic applications », Diamond and Related Materials (2004) in Press
[48] J. E. Butler, R. L. Woodin, « Thin film diamond growth mechanisms », Philosophical Transactions of the Royal Society of London A342 (1993) 209
[49] S. Matsumoto, S. Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, « Vapor deposition of diamond particles from methane », Japanese Journal of Applied Physics 21 (1982) L183
[50] P. K. Bachmann, W. Drawl, D. Knight, R. Weimer, R. F. Messier, « Diamond and Diamond-like Materials », MRS Symposium Proceedings, Vol EA-15 (1988) 99
[51] K. Kurihara, K. Sasaki, M. Kawarada, N. Koshino, « High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition », Applied Physics Letters 52(6) (1988) 437
[52] N. Ohtake, M. Yoshikawa, « Diamond film preparation by arc discharge plasma jet chemical vapor deposition in the methane atmosphere », Journal of the Electrochemical Society 137(2) (1990) 717
[53] P. Hartman, W. G. Perdok, « On the relations between structure and morphology of crystals. I », Acta Crystallographica 8 (1955) 49
[54] P. Hartman, W. G. Perdok, « On the relations between structure and morphology of crystals. II », Acta Crystallographica 8 (1955) 521
[55] C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, M. P. D'Evelyn, « Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films », Applied Physics Letters 61(12) (1992) 1393
[56] L. F. Sutcu, C. J. Chu, M. S. Thompson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, M. P. D'Evelyn, « Atomic force microscopy of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films », Journal of Applied Physics 71(12) (1992) 5930
[57] W. J. P. Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, L. J. Giling, « Anisotropy in monocristalline CVD diamond growth III. Surface morphology of hot filament grown films deposited on planar substrates », Journal of Crystal Growth 148 (1995) 365
[58] K. Okada, S. Komatsu, T. Ishigaki, S. Matsumoto, « Surface and step reconstructions on {100} and {111} planes of diamonds prepared by combustion-flame deposition », Journal of Applied Physics 71(10) (1992) 4920
[59] T. Tsuno, T. Tomikawa, S. Shikata, « Diamond homoepitaxial growth on (111) substrate investigated by scanning tunneling microscope », Journal of Applied Physics 75(3) (1994) 1526
[60] E. van Veenendaal, F. K. de Theije, J. van Suchtelen, W. J. P. van Enckevort, « Simulation of step petterns on natural diamond {111} surfaces », Diamond and Related Materials 11 (2002) 145

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[61] K. Hirabayashi, S. Amanuma, Y. Hirose, « Surface structures of high-quality diamond crystals synthsized by the oxy-acetylene flame method », Applied Physics Letters 60(5) (1992) 574

[62] M. Kasu, T. Makimoto, W. Ebert, E. Kohn, « Formation of staking faults containing microtwins in (111) chemical-vapor-deposited diamond homoepitaxial layers », Applied Physics Letters 83(17) (2003) 3465

[63] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, S. Hishita, H. Haneda, T. Ando, « Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition », Applied Physics Letters 73(18) (1998) 2675

[64] A. Tajani, M. Mermoux, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, S. Koizumi, « Strains and cracks in undoped and phosphorus-doped {111} homoepitaxial diamond films », Physica Status Solidi A 199(1) (2003) 87

[65] M. Mermoux, B. Marcus, A. Crisci, A. Tajani, E. Gheeraert, E. Bustarret, « Internal stresses in {111} homoepitaxial CVD diamond », Diamond and Related Materials 13 (2004) 329

[66] E. Kondoh, K. Tanaka, T. Ohta, « Homoepitaxial growth of diamond by an advanced hot-filament chemical vapor deposition method », Journal of Applied Physics 74(3) (1993) 2030

[67] M. Mermoux, A. Tajani, B. Marcus, E. Bustarret, E. Gheeraert, M. Nesladek, S. Koizumi, « Characterization of <111> diamond thin film by micro-Raman spectroscopy », Diamond and Related Materials 2003 in press.

[68] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. P. Loh, H. Haneda, T. Ando, « Hydrogen incorporation control in high quality homoepitaxial diamond (111) growth », Diamond and Related Materials 8 (1999) 1291

[69] E. Kondoh, K. Tanaka, T. Ohta, « Homoepitaxial growth of diamond by an advanced hot-filament chemical vapor deposition method », Journal of Applied Physics 74(3) (1993) 2030

[70] J. F. DeNatale, A. B. Harker, J. F. Flintoff, « Microstructure and orientation effects in diamond thin films », Journal of Applied Physics 69(9) (1991) 6456

[71] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeuchi, « Device-grade homoepitaxial diamond film growth », Journal of Crysal Growth 237-239 (2002) 1269

[72] H. Okushi, « High quality homoepitaxial CVD diamond for electronic devices », Diamond and Related Materials 10 (2001) 281

[73] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode in various misorientation angles of diamond substrates », Diamond and Related Materials 9 (2000) 231

[74] M. Kasu, N. Kobayashi, « High mobility and high crystalline-quality chemical-vapor-deposition grown homoepitaxial diamond », Diamond and Related Materials 12 (2003) 413

[75] H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, « Structure of unepitaxial cristallites in a homoepitaxial diamond film », Diamond and Related Materials 10 (2001) 2096

[76] H. Sawada, H. Ichinose, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, « Cross-sectional TEM study of unepitaxial crystallites in a homoepitaxial diamond film », Diamond and Related Materials 10 (2001) 2030

[77] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Defets in device grade homoepitaxial diamond thin films grown with ultra-low CH_4/H_2 conditions by microwave-plasma chemical vapor deposition », Physica Status Solidi A 174 (1999) 101

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[78] N. Lee, A. Badzian, « Effect of misorientation angles on the surface morphologies of (001) homoepitaxial diamond thin films », Applied Physics Letters 66(17) (1995) 2203

[79] H. Watanabe, D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi, « Homoepitaxial diamond film with an atomically flat surface over a large area », Diamond and Related Materials 8 (1999) 1272

[80] M. P. Everson, M. A. Tamor, D. Scholl, B. R. Stoner, S. R. Sahaida, J. P. Bade, « Positive identification of the ubiquitous triangular defect on the (100) faces of vapour-grown diamond », Journal of Applied Physics 75(1) (1994) 169

[81] C. -S. Yan, Y. K. Vohra, « Multiple twinning and nitrogen defect center in chemical vapor deposited homoepitaxial diamond », Diamond and Related Materials 8 (1999) 2022

[82] Y. K. Vohra, A. Israel, S. A. Catledge, « Resonance Raman and photoluminescence investigations of micro-twins in homoepitaxially grown chemical vapor deposited diamond », Applied Physics Letters 71(3) (1997) 321

[83] T. Takami, K. Suzuki, I. Kusunoki, I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, T. Ando, « Diamond thin film grown homoepitaxially on diamond (001) substrate by microwave plasma CVD method studied by reflection high-energy electron diffraction and atomic force microscopy », Surface Science 440 (1999) 103

[84] T. Tsuno, T. Tomikawa, S. Shikata, T. Imai, N. Fujimori, « Diamond (001) single-domain 2x1 surface grown by chemical vapor deposition », Applied Physics Letters 64(5) (1994) 572

[85] N. Lee, A. Badzian, « Effect of methane concentrations on surface morphologies and surface structures of (100) homoepitaxial diamond thin films », Applied Physics Letters 67(14) (1995) 2011

[86] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Homoepitaxial diamond films with large terraces », Applied Physics Letters 68(9) (1996) 1220

[87] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Stepped growth and etching of (001) diamond », Diamond and Related Materials 5 (1996) 1002

[88] F. K. de Theije, J. J. Schermer, W. J. P. van Enckevort, « Effects of nitrogen impurities on the CVD growth of diamond : step bunching in theory and experiment », Diamond and Related Materials 9 (2000) 1439

[89] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, « Diamond films epitaxially grown by step-flow mode », Journal of Crystal Growth 183 (1998) 338

[90] S. Ri, H. Yoshida, S. Yamanaka, H. Watanabe, D. Takeuchi, H. Okushi, « Misorientationangle dependence of surface morphology in homoepitaxial diamond film growth at a low CH_4/H_2 ratio », Journal of Crystal Growth 235 (2002) 300

[91] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Sawada, H. Ichinose, H. Okushi, K. Kajimura, « High quality homoepitaxial diamond thin film synthesis with high growth rate by a two-step growth method », Diamond and Related Materials 8 (1999) 1046

[92] M. Stammler, H. Eisenbeiss, J. Ristein, J. Neubauer, M. Göbbels, L. Ley, « Growth of high-quality homoepitaxial diamond films by HF-CVD », Diamond and Related Materials 11 (2002) 504

[93] T. Teraji, S. Mitani, T. Ito, « High rate growth and luminescence properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films », Physica Status Solidi A 198(2) (2003) 395

[94] T. Teraji, S. Mitani, C. Wang, T. Ito, « Growth of high-quality homoepitaxial CVD diamond films at high growth rate », Journal of Crystal Growth 235 (2002) 287

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[95] H. Liu, D. S. Dandy, « Studies on nucleation process in diamond CVD : an overview of recent developments », Diamond and Related Materials 4 (1995) 1173
[96] M. Yoshikawa, Diamond Films and Technologies, 1 (1991) 1.
[97] K. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, « The growth of diamonds in microwave plasma under low pressure », Journal of Materials Science 22 (1987) 1557
[98] P. Ascarelli, S. Fontana, « Dissimilar grit-size dependence of the diamond nucleation density on substrate surface pretreatments », Applied Surface Science 64(4) (1993) 307
[99] M. Ihara, H. Komiyama, T. Okubo, « Correlation between nucleation site density and residual diamond dust density in diamond film deposition », Applied Physics Letters 65(9) (1994) 1192
[100] S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, « Effects of electric field on the growth of diamond by microwave CVD », Vacuum 41 (1990) L364
[101] J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. Jung, H. Ehrhardt, « Mechanism of bias-enhanced nucleation of diamond on Si », Applied Physics Letters 66(24) (1995) 3287
[102] R. E. Clausing, L. L. Heatherly, E. D. Specht, G. M. Begun, Z. L. Wang, « Textures and morphologies of chemical vapor deposited (CVD) diamond », Diamond and Related Materials, 1 (1992) 411
[103] A. Van der Drift, Philips Res. Repts., 22 (1967) 267-288
[104] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, « Chemical vapor deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films », Diamond and Related Materials 2(2-4) (1993) 158
[105] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, « Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology », Diamond and Related Materials 3(4-6) (1994) 373
[106] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjaguin, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », Journal of Crystal Growth 52 (1981) 219
[107] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, « CVD diamond films : from growth to applications », Current Applied Physics 1 (2001) 479
[108] T. Inuzuka, S. Koizumi, K. Suzuki, « Epitaxial growth of diamond thin films on foreign substrates », Diamond and Related Materials, 1 (1992) 175
[109] A. Argoitia, J. C. Angus, L. Wang, X. 1. Ning, P. Pirouz, « Diamond grown on single-crystal beryllium oxide », Journal of Applied Physics 73(9) (1993) 4305
[110] W. Zhu, P. C. Yang, J. T. Glass, « Oriented diamond films grown on nickel substrates », Applied Physics Letters 63(12) (1993) 1640
[111] W. Liu, D. A. Tucker, P. Yang, J. T. Glass, « Nucleation of oriented diamond particles on cobalt substrates », Journal of Applied Physics 78(2) (1995) 1291
[112] X. Jiang, K. Schiffmann, C. P. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, K. Urban, W. Jäger, « Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001) », Journal of Applied Physics 83(5) (1998) 2511
[113] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, H. Nagasawa, « Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide », Journal of Applied Physics 81(8) (1997) 3490
[114] B. R. Stoner, J. T. Glass, « Textured diamond growth on (100) β-SiC via microwave plasma chemical vapor deposition », Applied Physics Letters, 60(6) (1992) 698
[115] X. Jiang, C. P. Klages, « Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon », Diamond and Related Materials, 2 (1993) 1112
[116] X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H. J. Füsser, « Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates », Applied Physics Letters 62(26) (1993) 3438

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[117] W. Zhu, X. H. Wang, B. R. Stoner, G. H. M. Ma, H. S. Kong, M. W. H. Braun, J. T. Glass, « Diamond and b-SiC heteroepitaxial interfaces : A theorical and experimental study », Physical Review B 47 (1993) 6529
[118] M. Schreck, K.-H. Thürer, R. Klarmann, B. Stritzker, « Influence of the nucleation process on the azimuthal misorientation of heteroepitaxial diamond films on Si (001) », Journal of Applied Physics 81(7) (1997) 3096
[119] T. Tachibana, Y. Yokota, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kobashi, Y. Shintani, « Heteroepitaxial diamond growth on platinum (111) by the Shintani process », Diamond and Related Materials 5 (1996) 197
[120] Y. Hayashi, Y. Matsushita, T. Soga, M. Umeno, T. Jimbo, « The formation of a (111) texture of the diamond film on $Pt/TiO_2/SiO_x/Si$ substrate by microwave plasma chemical vapor deposition », Diamond and Related Materials 11 (2002) 499
[121] M. Schreck, H. Roll, B. Stritzker, « $Diamond/Ir/SrTiO_3$: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films », Applied Physics Letters 74(5) (1999) 650
[122] C.Bednarski, Z.Dai, A. P.Li, B.Golding, « Studies of heteroepitaxial growth of diamond », Diamond and Related Materials 12 (2003) 241
[123] M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, « Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers : Experimental results and numerical simulations », Journal of Applied Physics 91(2) (2002) 676
[124] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. K. N. Lindner, B. Stritzker, « Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth : A route for the realization of single-crystal diamond films », Applied Physics Letters 78(2) (2001) 192
[125] J. F. Prins, « Ion implantation of diamond for electronic applications », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S27
[126] C. Uzan-Saguy, C. Cytermann, R. Brener, V. Richter, M. Shaanan, R. Kalish, « Damage threshold for ion-beam induced graphitization of diamond », Applied Physic Letters 67(9) (1995) 1194
[127] J. F. Prins, « Activation of boron-dopant atoms in ion-implanted diamonds », Physical Review B 38(8) (1988) 5576
[128] J. F. Prins, « Doping of diamond by the diffusion of interstitial atoms into layers containing a low density of vacancies » Diamond and Related Materials 7 (1998) 545
[129] F. Fontaine, C. Uzan-Saguy, B. Philosoph, R. Kalish, « Boron implantation / in situ annealing procedure for optimal p-type properties of diamond », Applied Physics Letters 68(16) (1996) 2264
[130] R. Haubner, S. Bohr, B. Lux, « Comparison of P, N and B additions during CVD diamond deposition » Diamond and Related Materials 8 (1999) 171
[131] F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, A. Deneuville, E. Gheeraert, F. Laugier, M. Burdin, G. Rolland, « The effect of boron doping on the lattice parameter of homoepitaxial diamond films », Diamond and Related Materials 7 (1998) 869
[132] J. Chevallier, A. Lusson, D. Ballutaud, B. Theys, F. Jomard, A. Deneuville, M. Bernard, E. Gheeraert, E. Bustarret, « Hydrogen-acceptor interactions in diamond », Diamond and Related Materials 10 (2001) 399
[133] A. T. Collins, A. W. S. Williams, « The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond », Journal of Physics C : Solid State Physics 4(13) (1971) 1789
[134] E. P. Visser, G. J. Bauhuis, G. Janssen, W. Vollenberg, W. J. P. van Enckevort, L. J. Giling, « Electrical conduction in homoepitaxial, boron-doped diamond films », Journal of Physics : Condensed Matter 4 (1992) 7365

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[135] A. W. S. Williams, E. C. Lightowlers, A. T. Collins, « Impurity conduction in synthetic semiconducting diamond », Journal of Physics C : Solid State Physics 3 (1970) 1727
[136] D. M. Malta, J. A. von Windheim, H. A. Wynands, B. A. Fox, « Comparison of the electrical properties of simultaneously deposited homoepitaxial and polycristalline diamond films », Journal of Applied Physics 77(4) (1995) 1536
[137] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D. S. Holmes, S. Klose, H. J. Flecht, « The diamond Irvin curve », Diamond and Related Materials 6 (1997) 308
[138] K. Thonke, « The boron acceptor in diamond », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S20
[139] T. Inushima, A. Ogasawara, T. Shiraishi, S. Ohya, S. Karasawa, H. Shiomi, « On the properties of impurity bands generated in P-type homoepitaxial diamond », Diamond and Related Materials 7 (1998) 874
[140] T. Inushima, T. Matsushita, S. Ohya, H. Shiomi, « Hopping conduction via the excited states of boron in p-type diamond », Diamond and Related Materials 9 (2000) 1066-1070
[141] M. Werner, 0. Dorsch, H. U. Baerwind, E. Obermeier, L. Haase, W. Seifert, A. Ringhandt, C. Johnston, S. Romani, H. Bishop, P. R. Chalker, « Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films », Applied Physics Letters 64(5) (1994) 595
[142] B. Massarani, J. C. Bourgoin, R. M. Chrenko, « Hopping conduction in semiconducting diamond », Phisical Review B 17(4) (1978) 1758
[143] M. Werner, R. Locher, « Growth and Application of undoped and doped diamond films », Reports on Progress in Physics 61 (1998) 1665
[144] E. Gheeraert, A. Deneuville, J. Mambou, « Boron-related infra-red absorption in homoepitaxial diamond films » Diamond and Related Materials 7 (1998) 1509
[145] J. P. Lagrange, A Deneuville, E. Gheeraert, « Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films », Diamond and Related Materials 7 (1998) 1390
[146] T. H. Borst, O. Weis, « Boron-doped homoepitaxial diamond layers: fabrication, characterization, and electronic applications », Physica Status Solidi a 154 (1996) 423
[147] F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, A. Deneuville, E. Gheeraert, F. Laugier, M. Burdin, G. Rolland, « The effect of boron doping on the lattice parameter of homoepitaxial diamond films », Diamond and Related Materials 7 (1998) 869
[148] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuville, « Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra », Diamond and Related Materials 9 (2000) 295
[149] K. Nishimura, K. Das, J. T. Glass, « Material and electrical characterization of polycrystalline boron-doped diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition », Journal of Applied Physics 69(5) (1991) 3142
[150] T. Sato, K. Ohashi, H. Sugai, T. Sumi, K. Haruna, H. Maeta, N. Matsumoto, H. Otsuka, « Transport of heavily boron-doped synthetic semiconductor diamond in the hopping regime », Physical Review B 61(2000) 12970
[151] S. Yamanaka, D. Takeuchi, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura, « Low-compensated boron-doped homoepitaxial diamond films », Diamond and Related Materials 9 (2000) 956
[152] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, S. F. Koslov, « Hole-drift velocity in natural diamond », Physical Review B 23(6) (1981) 3050

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[153] R. Samlenski, J. Schmälzlin, R. Brenn, C. Wild, W. Muller-Sebert, P. Koidl, « Characterization of homoepitaxial diamond films by nuclear methods », Diamond and Related Materials 4 (1995) 503
[154] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, « Investigation of the effect of hydrogen on electrical and optical properties in chemical vapor deposited on homoepitaxial diamond films », Journal of Applied Physics 81(2) (1997) 744
[155] K. Hayashi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sekiguchi, « Hydrogen-related gap states in the near surface of chemical vapor deposited homoepitaxial diamond films », Diamond and Related Materials 6 (1997) 303
[156] H. Kawarada, H. Sasaki, A. Sato, « Scanning-tunneling-microscope observation of the homoepitaxial diamond (001) 2x1 reconstruction observed under atmospheric pressure », Physical Review B 52(15) (1995) 11351.
[157] R. Sung Gi, T. Mizumasa, Y. Akiba, Y. Hirose, T. Kurosu, M. Iida, « Formation mechanism of p-type surface conductive layer on deposited diamond films », Japanse Journal of Applied Physics 34 (1995) 5550
[158] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, L. Ley, « Origin of surface conductivity in diamond », Physical Review Letters 85(16) (2000) 3472
[159] O. A. Williams, R. B. Jackman, « Surface conductivity on hydrogen terminated diamond », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S34
[160] J. Ristein, M. Riedel, M. Stammler, B. F. Mantel, L. Ley, « Surface conductivity of nitrogen-doped diamond », Diamond and Related Materials 11 (2002) 359
[161] R. Kalish, « The search for donors in diamond », Diamond and Related Materials 10 (2001) 1749
[162] P. Denham, E. C. Lightowlers, P. J. Dean, « Ultraviolet intrinsic and extrinsic photoconductivity of natural diamond°», Physical Review 161(3) (1967) 762
[163] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, « Nitrogen and potentiel n-type dopants in diamond°», Physical Review Letters 66(15) (1991) 2010
[164] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, T. Inuzuka, « Growth and characterization of phosphorous doped {111} homoepitaxial diamond thin films », Applied Physics Letters 71(8) (1997) 1065
[165] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, « Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films », Diamond and Related Materials 7 (1998) 540
[166] T. Saito, M. Kameta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Hayashi, T. Asano, A. Kawahara, « Morphology and semiconducting properties of homoepitaxially grown phosphorus-doped (100) and (111) diamond films by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition using triethylphosphine as a dopant source », Journal of Crystal Growth 191 (1998) 723
[167] M. Nesladek, K. Meykens, K Haenen, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, « Photocurrent and optical absorption spectroscopic study of n-type phosphorus-doped CVD diamond », Diamond and Related Materials 8 (1999) 882
[168] K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, E. Gheeraert, « Temperature dependent spectroscopic study of the electronic structure of phosphorus in n-type CVD diamond films », Diamond and Related Materials 9 (2000) 952
[169] K. Haenen, K. Meykens, M. Nesladek, G. Knuyt, L. M. Stals, T. Teraji, S. Koizumi, E. Gheeraert, « Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films », Diamond and Related Materials 10 (2001) 439

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[170] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, « Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond », Diamond and Related Materials 9 (2000) 935
[171] T. Miyazaki, H. Okushi, « A theoretical study of a sulfur impurity in diamond », Diamond and Related Materials 10 (2001) 449
[172] M. Nishitani-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, T. Ando, « Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties », Diamond and Related Materials 9 (2000) 941
[173] E. Gheeraert, N.Casanova, A. Tajani, A. Deneuville, E. Bustarret, J. A. Garrido, C. E. Nebel, M. Stutzmann, « n-Type doping of diamond by sulfur and phosphorus », Diamond and Related Materials 11 (2002) 289
[174] R. Haubner, D. Sommer, « Hot-filament diamond deposition with sulfur addition », Diamond and Related Materials 12 (2003) 298
[175] H.Sternschulte, M. Schreck, B. Stritzker, A. Bergmaier, G. Dollinger, « Growth and properties of CVD diamond films grown under H_2S addition », Diamond and Related Materials 12 (2003) 318
[176] S. Fujii, S. Hino, T. Kobayashi, « Improved surface morphology of sulfur-doped homoepitaxial diamond films by plasma CVD method with SF_6 Grading–Doping profile », Applied Surface Science 216 (2003) 596
[177] S. A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, « Nitrogen and potentiel n-type dopants in diamond°», Physical Review Letters 66(15) (1991) 2010
[178] R. Job, M. Werner, A. Denisenko, A. Zaitsev, W. R. Fahrner, « Electrical properties of lithium-implanted layers on synthetic diamond°», Diamond and Related Materials 5 (1996) 757
[179] J. Te Nijenhuis, G. Z. Cao, P. C. H. J. Smits, W. J. P. van Enckevort, L. J. Gilling, P. F. A. Alkemade, M. Nesladek, Z. Remes, « Incorporation of lithium in single crystal diamond: diffusion profiles and optical and electrical properties », Diamond and Related Materials 6 (1997) 1726
[180] J. F. Prins, « Ion implantation of diamond for electronic applications », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S27
[181] A. B. Anderson, E. J. Grantscharova, J. C. Angus, « Molecular-orbital theory of monoatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond », Physical Review B 54(20) (1996) 14341
[182] J. F. Prins, « n-type semiconducting diamond by means of oxygen-ion implantation », Physical Review B 61(11) (2000) 7191
[183] J. F. Prins, « The nature of radiation damage in diamond: activation of oxygen donors », Diamond and Related Materials 9 (2000) 1275
[184] J. F. Prins, « Nitrogen-related n-type conduction with low thermal activation in diamond », Semiconductor Science and Technology 16 (2001) L50
[185] Z. Teukam, J. Chevallier, C. Saguy, R. Kalish, D. Ballutaud, M. Barbé, F. Jomard, A. Tromson-Carli, C. Cytermann, J. E. Butler, M. Bernard, C. Baron, A. Deneuville, « Shallow donors with high n-type electrical conductivity in homoepitaxial deuterated boron-doped diamond layers », Nature Materials 2 (2003) 482
[186] C. A. Mead, W. G. Spitzer, « Fermi level position at metal-semiconductor interfaces », Physical Review 134(3A) (1964) A713
[187] M. Werner, « Diamond metallization for device applications », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S41.
[188] M. Aoki, H. Kawarada, « Electrical properties of metal/diamond interfaces utilizing hydrogen-terminated surfaces of homoepitaxial diamonds », Japanese Journal of Applied Physics 33 (1994) L708.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[189] A Aleksov, A Denisenko, M Kunze, A Vescan, A Bergmaier, G Dollinger, W Ebert, E Kohn, « Diamond diodes and transistors », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S59
[190] D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Watanabe, H. Okushi, K. Kajimura, « Spatial uniformity of Schottky contacts between aluminium and hydrogenated homoepitaxial diamond films », Applied Surface Science 159-160 (2000) 572
[191] T. Teraji, S. Koizumi, H. Kanda, « Ohmic contacts for phosphorus-doped n-type diamond », Physica Status Solidi A181 (2000) 129
[192] S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, S. Kawata, K. Hayashi, D. Takeushi, H. Okushi, K. Kajimura, « Junction properties of homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode », Journal of Applied Physics 84(11) (1998) 6095
[193] A. Vescan, I. Daumiller, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, « Very high temperature operation of diamond Schottky diode », IEEE Electron Device Letters 18(11) (1997) 556
[194] J. E. Butler, M. W. Geis, K. E. Krohn, J. Lawless, S. Deneault, T. M. Lyszczarz, D. Flechtner, R. Wright, « Exceptionally high voltage Schottky diamond diodes and low boron doping », Semiconductor Science and Technology 18 (2003) S67
[195] H. J. Looi, L. Y. S. Pang, M. D. Whitfield, J. S. Foord, R. B. Jackman, « Progress towards high power thin film diamond transistors », Diamond and Related Materials 8 (1999) 966
[196] M. Kunze, A. Vescan, G. Dollinger, A. Bergmaier, E. Kohn, « δ-dopind in diamond », Carbon 37 (1999) 787
[197] A. Alekov, A. Vescan, M. Kunze, P. Gluche, W. Ebert, E. Kohn, A. Bergmaier, G. Dollinger, « Diamond junction FETs based on δ-doped channels », Diamond and Related Materials 8 (1999) 941
[198] K. Tsugawa, K. Kitatani, H. Noda, A. Hokazono, K. Hirose, M. Tajima, H. Kawarada, « High-performance diamond surface-channel fiel-effect transistors and their operation mechanism », Diamond and Related Materials 8 (1999) 927
[199] A. Aleksov, A. Denisenko, E. Kohn, « Prospects of bipolar diamond devices », Solid-State Electronics 44 (2000) 369

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre II

Processus élémentaires dans la synthèse de diamant à basse pression

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Cette partie présente les différents processus ayant lieu pendant la synthèse de films de diamant par CVD. La finalité de ce chapitre est d'évaluer les conditions nécessaires à cette croissance et d'exposer les différents mécanismes mis en jeu afin de déterminer si ce procédé peut être transféré dans des systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJM).

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'environnement chimique en phase gazeuse, présenter la nature des différentes espèces chimiques qui le composent et quantifier leurs flux sur la surface du substrat. Puis nous allons exposer certains aspects de la réactivité des surfaces diamant vis-à-vis de l'hydrogène et de différents hydrocarbures, et présenter les mécanismes de croissance qui ont été postulés. Enfin, nous allons exposer quelques exemples de synthèses en régime moléculaire présentées dans la littérature.

Les résultats exposés dans ce chapitre sont généralement issus de mesures ou de simulations sur les systèmes HFCVD, mais la plupart sont valables pour les systèmes MWCVD basse pression. Ces deux méthodes de synthèse produisent des films de diamant à des vitesses similaires, à partir d'un environnement chimique relativement semblable. L'activation thermique par filament chaud présente l'avantage de faciliter les diagnostiques in situ. En effet, elle génère un environnement gazeux relativement froid, faiblement ionisé, avec peu d'émissions et de champs électromagnétiques. De plus ce mode d'activation est similaire à ceux que nous pourrons utiliser dans des systèmes d'épitaxie par jets moléculaires.

1. Dynamique des réacteurs CVD basse pression

1.1. Conditions typiques de fonctionnement

Les conditions opératoires standards utilisées dans les réacteurs à filaments chauds sont résumées dans le tableau 1. Les filaments utilisés peuvent varier par leur nature chimique (W, Ta, Re, Mo) et leur géométrie (longueur et diamètre du filament, nombre et diamètre des spires). Leur température est généralement mesurée par pyrométrie optique. Le substrat est parfois porté à quelques centaines de degrés Celsius par un chauffe substrat. L'apport supplémentaire de chaleur provenant du filament l'amène à des températures d'environ 900°C, mesurées à l'aide d'un thermocouple. Le flux et la composition du mélange gazeux sont ajustés avec des débitmètres massiques et ce mélange est introduit à proximité du filament. La pression dans l'enceinte est ajustée en jouant sur le débit de pompage.

Paramètres	Gamme de valeurs	Valeurs usuelles
Pression (Torr)	5-200	**20**
Débit de gaz (sccm)	20-500	**100**
Température substrat (K)	900-1500	**1200**
Distance filament-substrat (mm)	1-20	**5**
Température du filament (K)	1800-2900	**2300-2600**
Source de carbone	CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, R-OH…	**CH_4**
Mélange gazeux	0,1-7 % C_xH_y et 0-3 % O_2 dans H_2	**1 % CH_4 dans H_2**
Vitesse de croissance ($\mu m.h^{-1}$)	0-5	**0,5**

Tableau 1 : conditions opératoires utilisées dans les réacteurs HFCVD

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

1.2. Transport de masse et d'énergie

Dans le chapitre précédent, nous avions déjà souligné l'importance de l'hydrogène atomique sur la vitesse de croissance et la qualité des films de diamant. Dans les systèmes HFCVD et MWCVD, l'hydrogène atomique est la principale espèce active de la phase gazeuse et domine non seulement les réactions hétérogènes à la surface du film de diamant, mais également les réactions chimiques en phase gaz et donc l'activation du précurseur carboné. Dans un premier temps, il est important de comprendre la dynamique des réacteurs HFCVD, c'est à dire comment les espèces chimiques et l'énergie sont transportées du filament au substrat, et l'influence de la pression et des débits sur l'écoulement des gaz et les réactions chimiques entre les différentes espèces.

1.2.1. Ecoulement des fluides et transport de masse

Les synthèses de diamant par HFCVD et MWCVD ont lieu dans un vide primaire et la vitesse de pompage de l'enceinte est très faible : pour un débit gazeux de 100 sccm (≈0,17 $Pa.m^3.s^{-1}$) et une pression de 20 Torr (≈2666 Pa), elle n'est que de $S=Q/P\approx 6.10^{-5}$ $m^3.s^{-1}$. Selon la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen des molécules λ est exprimé par :

$$\lambda = \frac{K_B\, T}{\pi \sqrt{2}\, \sigma^2\, P} \qquad \text{(II.1)}$$

où σ est le diamètre des molécules (pour H_2 $\sigma\approx 2{,}74.10^{-10}$ m) et K_B est la constante de Boltzmann. Pour une pression P=20 Torr, le libre parcours moyen des molécules H_2 est d'environ 5.10^{-6} m à T=300 K et de 3.10^{-5} m à T=2000 K. λ est donc très inférieur aux dimensions caractéristiques des réacteurs HFCVD et on peut considérer que le mélange gazeux s'y comporte comme un fluide continu.

La quantité de matière transportée du filament au substrat dépend du régime d'écoulement du fluide, de la présence de turbulences ou de cellules de convection. Dans les réacteurs HFCVD typiques, le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses qui agissent sur l'écoulement des gaz est très inférieur à 1 [1]. Ceci indique que le régime d'écoulement est laminaire (par opposition à un régime d'écoulement turbulent), c'est à dire que le fluide s'écoule en filets parallèles le long des parois. La température élevée du filament par rapport au reste du réacteur peut induire des cellules de convection (mouvements de convection naturelle). Pour des distances caractéristiques d'environ 1 cm, le rapport entre les flux de quantité de mouvement par convection naturelle et par diffusion est très inférieur à 1. L'écoulement entre le substrat et le filament n'est donc pas perturbé par la présence de cellules de convection. Ce n'est pas le cas à l'échelle des dimensions du réacteur (~25 cm), où leur formation ne peut être évitée que si le flux provoque une convection forcée suffisante, ce qui n'est généralement pas le cas. Suivant les types de réacteurs, le transfert de masse peut s'effectuer majoritairement par convection ou par diffusion moléculaire. Dans les systèmes HFCVD, le rapport entre les temps caractéristiques de transport par convection et par diffusion est généralement inférieur à 10^{-3} pour la plupart des espèces chimiques. Ceci indique que les flux de masse s'effectuent principalement par diffusion. En effet, les vitesses de diffusion ($V=D/L\approx 1000$ $cm.s^{-1}$ pour L=1 cm) sont supérieures d'environ trois ordres de grandeur aux vitesses des flux induits par convection forcée ou naturelle [2,3] (1-10 cm/s). En conséquence, le transport des espèces est indépendant de la vitesse des gaz [1] et leurs profils de concentration sont déterminés par la diffusion [2,4] (donc indépendants des profils de vitesses et de la vitesse moyenne d'écoulement).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

1.2.2. Transport de chaleur

Les faibles débits gazeux utilisés ont également des conséquences sur le transport thermique. Le rapport entre les flux thermiques provoqués par convection forcée et par conduction et le rapport entre ceux provoqués par convection naturelle et par conduction valent respectivement ~10^{-2} et ~10^{-3}. Ceci signifie que le transfert thermique entre le filament et le substrat s'effectue essentiellement par conduction ; en conséquence, le profil de température des gaz est à peu près linéaire [2]. La faible pression dans le réacteur fait que le transfert thermique du filament au substrat par rayonnement est important : le rapport entre les flux thermiques par radiation et par conduction est proche de l'unité. Le substrat agit également comme un centre de recombinaison de l'hydrogène atomique. En fait, le transfert thermique par dissociation de H_2 sur le filament et recombinaison sur la surface en croissance est souvent le principal mécanisme de transfert de chaleur.

Ces diverses constatations signifient que les transferts d'énergie entre le filament et le substrat se font essentiellement par conduction thermique, par radiation et par dissociation-recombinaison de l'hydrogène. Ces trois processus contribuent à chauffer significativement le substrat, dans des proportions qui dépendent des réacteurs et des conditions opératoires.

1.2.3. Conclusion

Les réacteurs HFCVD opèrent dans un régime presque 'statique' et le transport des espèces gazeuses entre le filament et le substrat y est dominé par diffusion. Le libre parcours moyen de quelques micromètres laisse présager qu'une chimie assez complexe a lieu entre le filament et le substrat. Ce comportement contraste fortement avec les systèmes opérant en régime moléculaire où la vitesse de pompage (supérieure d'environ 4 ordres de grandeur) ne permet pas aux gaz de recirculer entre les zones d'activation et le substrat. Dans ces systèmes d'EJM, les transferts thermiques par radiation et conduction sont diminués, ce qui permet de mieux contrôler la température du substrat, indépendamment des sources d'activation et de l'environnement chimique.

1.3. Température de la phase gaz

La figure 1 présente des résultats typiques de mesures du profil de température des gaz entre le filament et le substrat. On constate généralement une différence de température entre le filament chaud et le gaz à sa proximité immédiate d'environ 500 K [4-7]. Cette différence diminue quand la température du filament augmente [8], ce qui montre que le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique avec la surface du filament. Cette discontinuité est expliquée par une rupture dans la conduction d'énergie sur une distance équivalant à quelques libres parcours moyens, où le modèle de diffusion n'est pas valide. Cette faible accommodation thermique est due au temps de résidence trop court des espèces sur la surface du filament, qui la quittent avec une température inférieure [8]. Entre le filament et le substrat, la température des gaz diminue progressivement comme le prévoit la conduction. Le substrat agit comme dissipateur thermique, ses pertes par radiation et par conduction vers la face arrière le maintiennent à des températures inférieures à la phase gaz de 100 à 500 K [4-7]. La faible pression limite les vitesses de neutralisation des espèces actives (notamment des radicaux) et ce profil de température permet à la phase gaz d'être sursaturée en espèces actives à mesure qu'elles diffusent vers le substrat.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Auteurs	Température substrat	Température filament	Pression	Débit de gaz	Mélange gazeux	Mesure
Harris et al [5]	pas de substrat	2600 K	20 Torr	100 sccm	0,3 % CH_4 - H_2	Thermocouple
Smith et al [9]	pas de substrat	2360 K	20 Torr	100 sccm	100 % H_2	Doppler sur H_2
Chen et al [6]	1120 K	2820 K	20 Torr	100 sccm	1 % CH_4 - H_2	CARS* sur H_2
Connell et al [7]	1123 K	2373 K	35 Torr	100 sccm	0,5 % CH_4 - H_2	CARS sur H_2
Zumbach et al [4]	800 K	2400 K	22,5 Torr	100 sccm	0,5 % CH_4 - H_2	CARS sur H_2

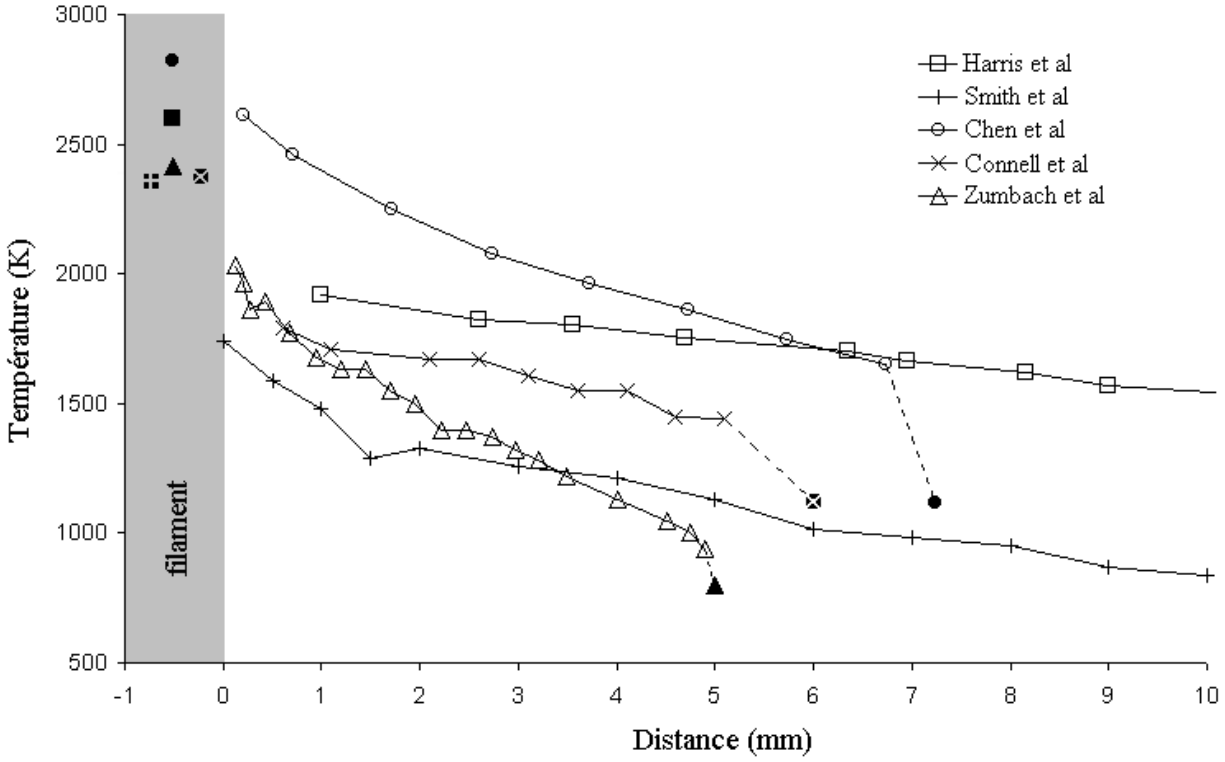


Figure 1 : profils de température de la phase gaz en fonction de la distance depuis le filament. Les symboles pleins représentent les températures du filament (mesure pyrométrique) et du substrat (mesure thermocouple). (CARS : 'Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy')*

2. Génération et transport de l'hydrogène atomique

2.1. Génération de l'hydrogène atomique

La concentration d'hydrogène atomique à la surface du substrat est un paramètre critique qui influe sur la vitesse de croissance et la qualité du film de diamant. Dans les réacteurs HFCVD, l'hydrogène atomique est produit par réaction hétérogène sur la surface du filament :

$$H_2 \leftrightarrows H + H \qquad \text{(II.2)}$$

Cette dissociation thermique se fait par transfert direct d'énergie de vibration entre la surface du filament et les molécules d'hydrogène, et est fortement endothermique (elle requiert environ 440 kJ.mole^{-1} soit 4,6 eV.molécule^{-1}). La concentration maximale en

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

hydrogène atomique se situe à proximité immédiate du filament et y atteint presque la valeur prédite par l'équilibre thermodynamique de la réaction (II.2) à la température des gaz. En considérant que l'activité des gaz est donnée par le rapport de leur pression partielle à la pression standard, on peut écrire :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^{0}}{R\,T}\right) = \frac{P_H^2}{P_{H_2}\,P_0} \qquad \text{(II.3)}$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction (2.2) à laquelle est associée une variation d'enthalpie libre standard $\Delta G°$, P_H et P_{H2} sont les pressions partielles de H et de H_2 et P_0 est la pression standard (1 bar). En notant X_H la fraction molaire de H à l'équilibre et P_T la pression totale, on obtient :

$$X_H = \frac{\left(P_0^2 + 4\,P_T\,P_0\,K^{-1}\right)^{1/2} - P_0}{2\,P_T\,K^{-1}} \qquad \text{(II.4)}$$

La fraction molaire de l'hydrogène atomique à l'équilibre thermodynamique varie en $P_T^{-0,5}$ et sa concentration varie donc en $P_T^{0,5}$. La figure 2 présente la fraction molaire de H à l'équilibre en fonction de la température, pour différentes pressions ; elle peut être utilisée pour avoir une estimation de la concentration de H près du filament.

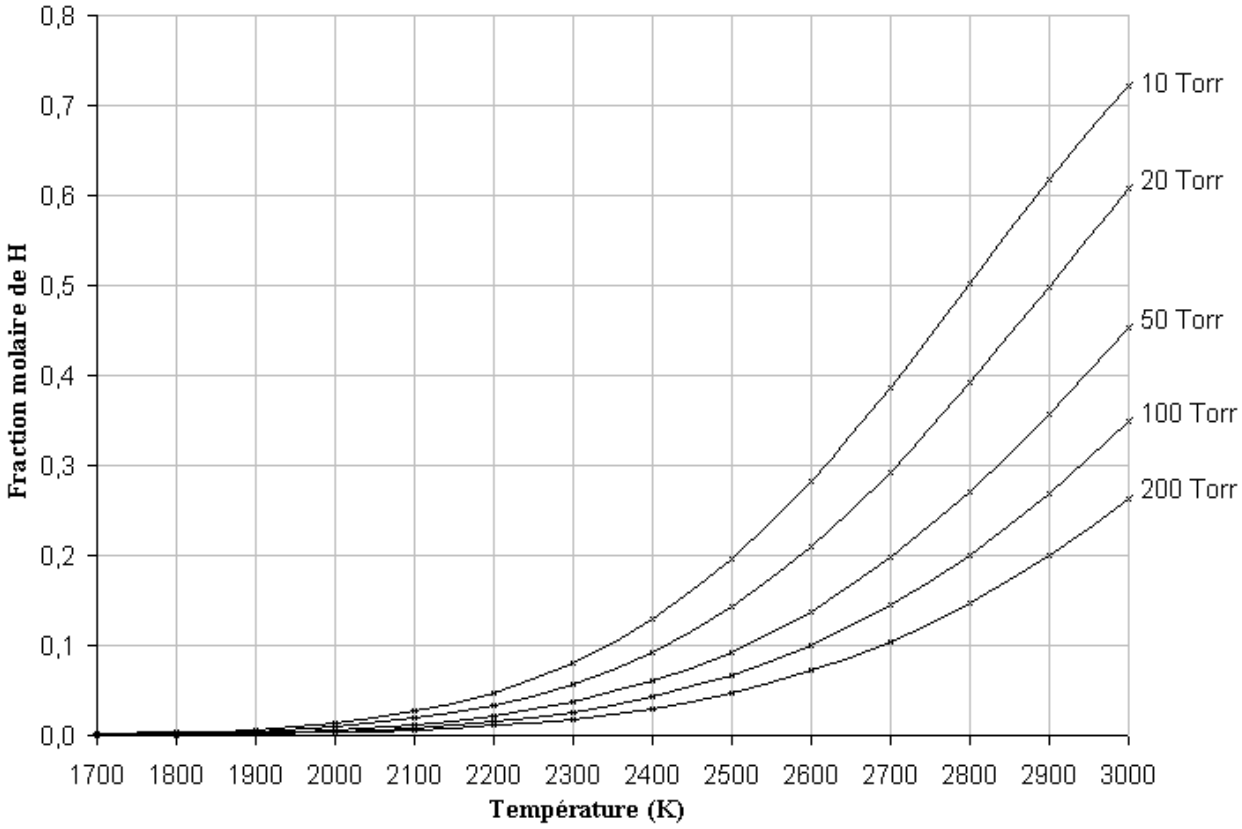


Figure 2 : fraction molaire de H en fonction de la température, calculée pour différentes pressions (à partir des valeurs d'enthalpie et d'entropie standards données par [10])

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Dans les conditions typiques de 20 Torr et d'une température de filament de 2600 K, on obtient X_H=0,21 soit une concentration de H de $2{,}6.10^{-2}$ mole.m^{-3} ou $1{,}5.10^{16}$ cm^{-3}. Certains auteurs ont mesuré de façon quantitative la concentration de H dans les conditions de croissance (résultats récapitulés dans la figure 3). Schäfer et al [11] ont constaté qu'elle variait entre 12 et 50 % de la valeur thermodynamique (calculée à la température du filament) en fonction de la pression. Chen et al [6] ont obtenu une fraction molaire d'hydrogène atomique à proximité du filament de 43 %, ce qui est en accord avec la valeur thermodynamique à la température du filament mais supérieur à celle prédite à la température du gaz. Les mesures de Connell et al [7] correspondent à environ 60 % de l'équilibre thermodynamique. Ces mesures à proximité du filament sont délicates, mais elles montrent que la concentration d'hydrogène atomique y atteint approximativement la valeur prédite par l'équilibre thermodynamique à la température du gaz.

La concentration en hydrogène atomique près du filament varie avec la température de ce dernier comme le prédit la thermodynamique [11,12]. Cependant, elle sature dès que la pression atteint environ 7 Torr [11]. Le fait que la concentration de H devienne indépendante de la pression [2] est contraire aux prédictions thermodynamiques, qui donnent une augmentation en $P^{0,5}$. Il a également été montré que cette concentration dépend du diamètre du filament [11], donc de la cinétique des réactions hétérogènes. Ces constatations prouvent que la dissociation de H_2 est catalysée par la surface du filament. L'énergie d'activation apparente de la réaction (2.2) n'est que de 100 à 150 kJ.mole^{-1}, alors qu'elle atteint environ 330 kJ.mole^{-1} lorsque l'action catalytique du filament est supprimée [4,13].

Ceci explique que la production d'hydrogène chute dramatiquement lorsque l'on ajoute un pourcentage d'hydrocarbure trop important dans le mélange gazeux. S'il est supérieur à la solubilité du carbone dans l'hydrogène, du carbone précipite sur la surface du filament et supprime son action catalytique. Schäfer et al [11] ont montré que l'addition de 5 % de CH_4 diminue la concentration de H près du filament de 30 %. Hsu [14] a constaté que la fraction molaire de H reste constante pour des concentrations de CH_4 inférieures à 1 %, puis chute de plus d'un ordre de grandeur quand la concentration de CH_4 passe à 7,2 %. De même, Celii et al [15] ont constaté que l'action catalytique du filament diminue au-delà de 3 % de CH_4.

En résumé, pour de faibles concentrations en hydrocarbures, le filament catalyse la dissociation de H_2 et permet d'établir partiellement l'équilibre thermodynamique de la réaction $H + H \leftrightarrows H_2$.

2.2. Transport et profil de concentration de l'hydrogène atomique

Les mesures quantitatives des profils de concentration de l'hydrogène atomique sont récapitulées dans la figure 3 et sont comparées à la concentration d'équilibre thermodynamique pour la température de la phase gaz. Une fois généré sur la surface du filament, l'hydrogène atomique diffuse rapidement vers le substrat. Alors que la température des gaz diminue fortement (cf. figure 1), on constate que sa concentration varie peu et devient rapidement supérieure à celle prédite par l'équilibre thermodynamique. Ceci signifie que la phase gaz est sursaturée en hydrogène atomique près du substrat, ce qui n'est possible que si les réactions de recombinaisons homogènes sont trop lentes pour rétablir l'équilibre thermodynamique.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Auteurs	Température du substrat	Température du filament	Pression	Débit de gaz	Composition du mélange	Mesure
Schäfer et al [11]	Pas de substrat	2620 K	22,5 Torr	-	100 % H_2	TALIF*
Chen et al [6]	1120 K	2820 K	20 Torr	100 sccm	1 % CH_4 - H_2	CARS
Connell et al [7]	1123 K	2373 K	23 Torr	100 sccm	0,5 % CH_4 - H_2	THG**

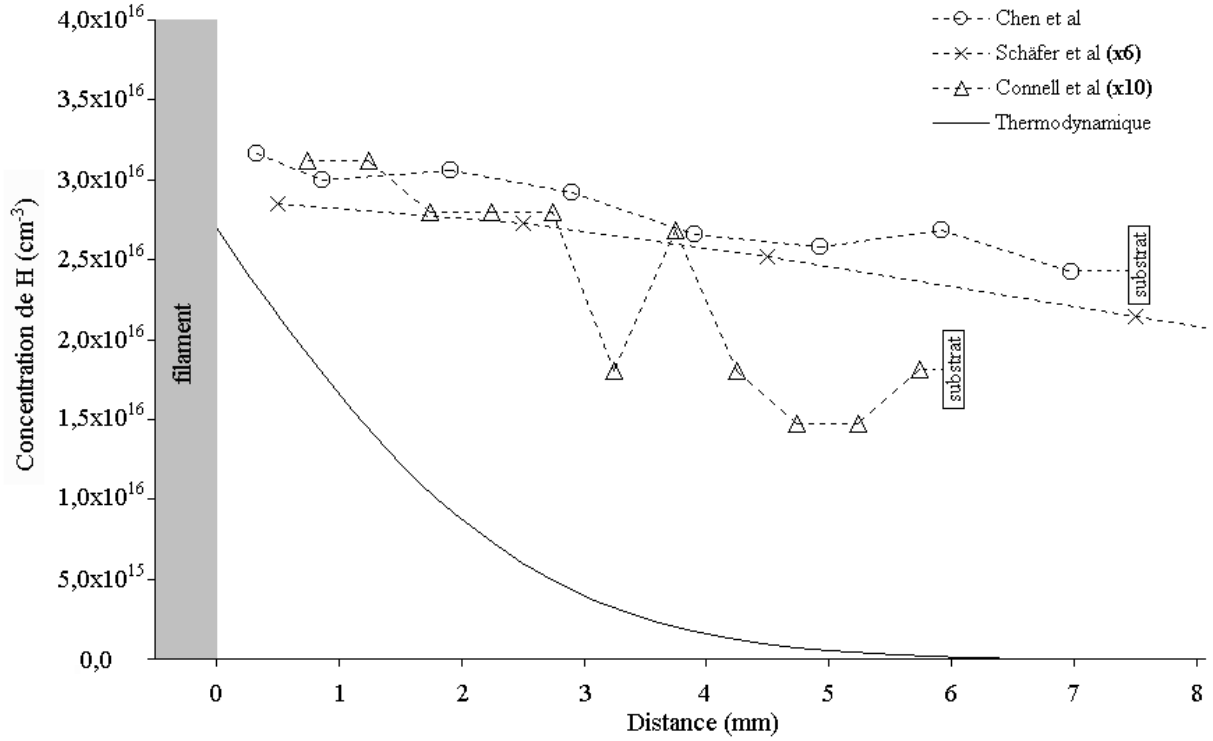


Figure 3 : Mesures du profil de concentration de H en fonction de la distance au filament. La courbe d'équilibre thermodynamique est calculée pour une pression de 20 Torr et une température décroissant linéairement de 2800 K au niveau du filament à 1000 K à 10 mm du filament. Notez que les valeurs de Schäfer et al sont multipliées par 6 et celles de Connell et al par 10. (TALIF : 'two-photon laser induced fluorescence' / THG**: 'third harmonic generation').*

2.2.1. Recombinaisons homogènes de H

Considérons les principales réactions de recombinaison homogène de l'hydrogène atomique :

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \quad (II.5)$$

$$H + CH_3 + M \rightarrow CH_4 + M \quad (II.6)$$

$$H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2 \quad (II.7)$$

$$H + C_2H_2 + M \rightarrow C_2H_3 + M \quad (II.8)$$

$$H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H_2 \quad (II.9)$$

La réaction (II.5) nécessite la présence d'un troisième corps M (principalement H_2) pour dissiper l'énergie de recombinaison et dépend donc de la pression. A des pressions de 20 Torr, le temps caractéristique de cette réaction est d'environ 1 s [2,5], ce qui permet à H de diffuser sur une distance perpendiculaire au substrat d'environ $\sqrt{D_H\, t} \approx 30$ cm (coefficient de diffusion : $D_{H\ (cm^2/s)} \approx 2{,}5.10^4 / P_{(Torr)}$ à 1500 K [1]). En conséquence, la réaction de recombinaison (II.5) est trop lente pour influer significativement sur le profil de concentration

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

de l'hydrogène atomique entre le filament et le substrat. A plus haute pression, cette réaction peut induire des pertes significatives et le flux de H sur le substrat passe par un maximum, pour des pressions d'environ 10 à 30 Torr [16].

L'hydrogène atomique peut aussi être consommé par les hydrocarbures. Les réactions (II.6) à (II.9) illustrent les mécanismes de disparition de H par réactions avec les hydrocarbures majoritaires CH_4 et C_2H_2 (voir paragraphe suivant). Les réactions (II.7) et (II.9) sont nettement plus rapides puisqu'elles ne nécessitent pas de troisième corps. Cependant, leurs temps caractéristiques associés restent de quelques dizaines de millisecondes à 20 Torr, ce qui autorise des longueurs moyennes de diffusion pour H de l'ordre du centimètre [2,6,7,18]. De nombreuses mesures et simulations ont montré que le profil de concentration de H est essentiellement déterminé par la diffusion et que les réactions chimiques homogènes sont trop lentes pour influer significativement sur ce profil [1,2,6,7,13,15,17,18].

2.2.2. Recombinaisons hétérogènes de H

Sur la surface de diamant, l'hydrogène atomique est consommé par les réactions hétérogènes suivantes :

$$C_d\text{-}H + H \rightarrow C_d^{\bullet} + H_2 \qquad \text{(II.10)}$$
$$C_d^{\bullet} + H \rightarrow C_d\text{-}H \qquad \text{(II.11)}$$
$$H \rightarrow 1/2\ H_2 \qquad \text{(II.12)}$$

C_d-H et $C_d^{\bullet}$ désignent un atome de carbone de la surface diamant hydrogéné ou radicalaire. La perte de H sur la surface de diamant peut se faire par recombinaison avec un hydrogène de surface (II.10), par recombinaison avec une orbitale pendante (II.11) ou par recombinaison avec un hydrogène physisorbé sur la surface (II.12). Le coefficient de recombinaison de H sur le diamant γ_H a été mesuré et vaut typiquement ~0,15 pour des températures de substrat de 1200 K (voir paragraphe 5.2.2). Le diamant agit donc efficacement comme piège à hydrogène, ce qui explique que la recombinaison de l'hydrogène atomique contribue significativement au transfert d'énergie entre le filament et le substrat. Les simulations montrent que le profil de concentration de H est très sensible à la valeur de γ_H [13] et qu'il dépend essentiellement de ces pertes par recombinaisons hétérogènes. La diffusion de H est principalement due au gradient de concentration généré par ces pertes, la diffusion due au gradient thermique étant négligeable [6]. Le profil de concentration de H peut donc être calculé en égalant le flux d'hydrogène atomique par diffusion aux pertes par recombinaisons hétérogènes sur la surface [7] ou, de manière équivalente, à la vitesse de production nette de H par le filament (environ 80 % de la puissance dissipée par le filament sert à dissocier H_2 [6]). La puissance fournie au filament peut donc être directement utilisée pour déterminer le flux d'hydrogène atomique sur le substrat [16].

2.3. Flux d'hydrogène atomique

La concentration d'hydrogène atomique présente à la surface du substrat varie essentiellement en fonction de la température du filament et de la distance filament-substrat. Les fractions molaires mesurées à la surface du substrat dans les conditions typiques de croissance s'étendent de 0,2-2 % (mesures par prélèvements [4,14,19]) à 10-20 % (mesures optiques [6,7]).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Selon la théorie cinétique des gaz, le nombre de molécules venant frapper une paroi est donné par :

$$J = \frac{N V_M}{4} = \frac{N}{4}\sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \qquad (II.13)$$

où N est la densité moléculaire, V_M la vitesse moyenne et M est la masse molaire. Pour une température de la phase gaz égale à celle du substrat (1200 K), la vitesse moyenne de H est d'environ 5000 $m.s^{-1}$. Si l'on considère les fractions molaires de H citées précédemment (0,2 à 20 %), on obtient des flux de :

$$J_{(H)} = 4.10^{19} - 4.10^{21}\ cm^{-2}.s^{-1}$$

Dans le cas des systèmes d'épitaxie à jets moléculaires, ces valeurs équivaudraient à des flux d'hydrogène atomique compris entre 10^2 et 10^4 sccm dirigés sur une surface de 1 cm^2. Ces valeurs sont totalement inaccessibles en régime moléculaire et paraissent très élevées si on les compare aux faibles vitesses de croissance du diamant. Tous les atomes d'hydrogène entrant en collision avec la surface n'y réagissent pas. En considérant un coefficient de recombinaison de 0,15 et une densité atomique de $1,6.10^{15}$ cm^{-2} (surfaces diamant {100}), ces flux correspondent à environ 4.10^3 - 4.10^5 recombinaisons par site par seconde. En comparaison, une vitesse de croissance de 1 $\mu m.h^{-1}$ correspond à l'addition de 3,1 atomes de carbone par site par seconde. Ceci suggère que la croissance se fait en large excès d'hydrogène atomique.

3. Chimie des hydrocarbures

3.1. Composition du mélange gazeux

Des croissances de films diamant ont été réalisées en utilisant différents mélanges gazeux. Ces mélanges sont composés d'un précurseur carboné qui peut être un hydrocarbure (CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2...), un alcool, une cétone ou encore un oxyde de carbone, dilué dans l'hydrogène (auquel on ajoute parfois de l'oxygène ou des halogènes).

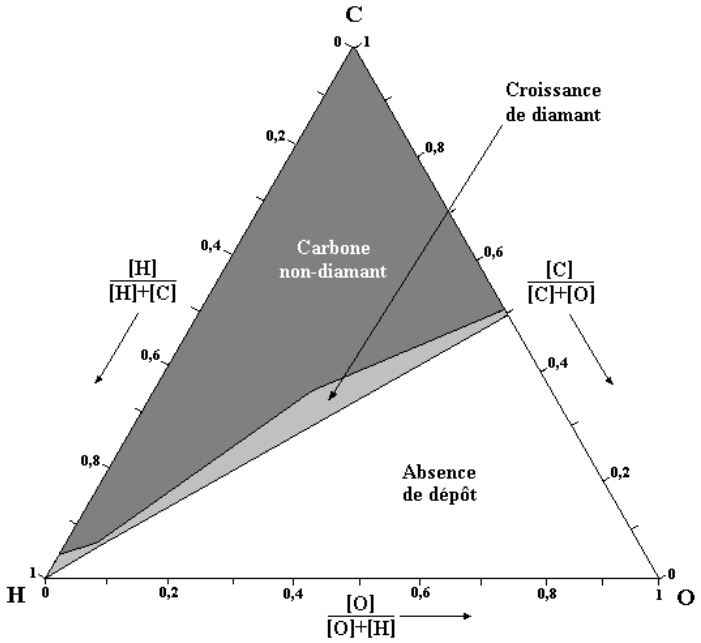


Figure 4 : diagramme ternaire C:H:O (simplifié) pour le dépôt de diamant CVD, basé sur la composition du mélange gazeux, d'après [21]

© 2005 Tous droits réservés.

La première constatation est que la croissance de diamant est indépendante du précurseur utilisé [20], et que seule la composition globale C:H:O gouverne le dépôt de diamant. Bachmann et al [21] ont récapitulé plus de 70 résultats expérimentaux pour des mélanges gazeux et des réacteurs différents afin d'établir ce diagramme (figure 4). Ils montrent ainsi que la synthèse de diamant de bonne qualité n'est possible que dans une gamme de composition C:H:O très étroite, étendue le long de la ligne C/O = 1.

Les mélanges ne contenant pas d'oxygène, couramment utilisés en HFCVD, sont situés en bas à gauche dans le diagramme. Pour ces mélanges H/C, les premières mesures ont montré que la phase gaz est majoritairement composée de CH_4, C_2H_2, CH_3 et C_2H_4 que le précurseur soit CH_4, C_2H_2, C_2H_4 ou C_2H_6 [22,23]. Si ce diagramme ne donne pas d'indication sur les espèces chimiques présentes en phase gaz, ces résultats indiquent que les réactions chimiques y sont très rapides et que les précurseurs carbonés sont convertis en fragments réactifs plus petits.

Dans le cas de l'utilisation de CH_4 par exemple, la conversion en acétylène nécessite plusieurs séquences réactionnelles impliquant l'hydrogène atomique. Ces résultats suggèrent donc que les réactions chimiques sont en quasi-équilibre thermodynamique. Les fractions molaires des espèces à l'équilibre thermodynamique pour un mélange gazeux contenant 1 % de CH_4 dans H_2 à une pression de 20 Torr sont présentées figure 5. Pour des températures inférieures à 1400 K, CH_4 est l'hydrocarbure majoritaire. Quand la température augmente, le méthane est converti en d'autres hydrocarbures comme l'acétylène et les radicaux méthyles. Au-dessus de 1400 K, C_2H_2 devient l'hydrocarbure majoritaire alors que la concentration des radicaux méthyles lui est inférieure de trois ordres de grandeur.

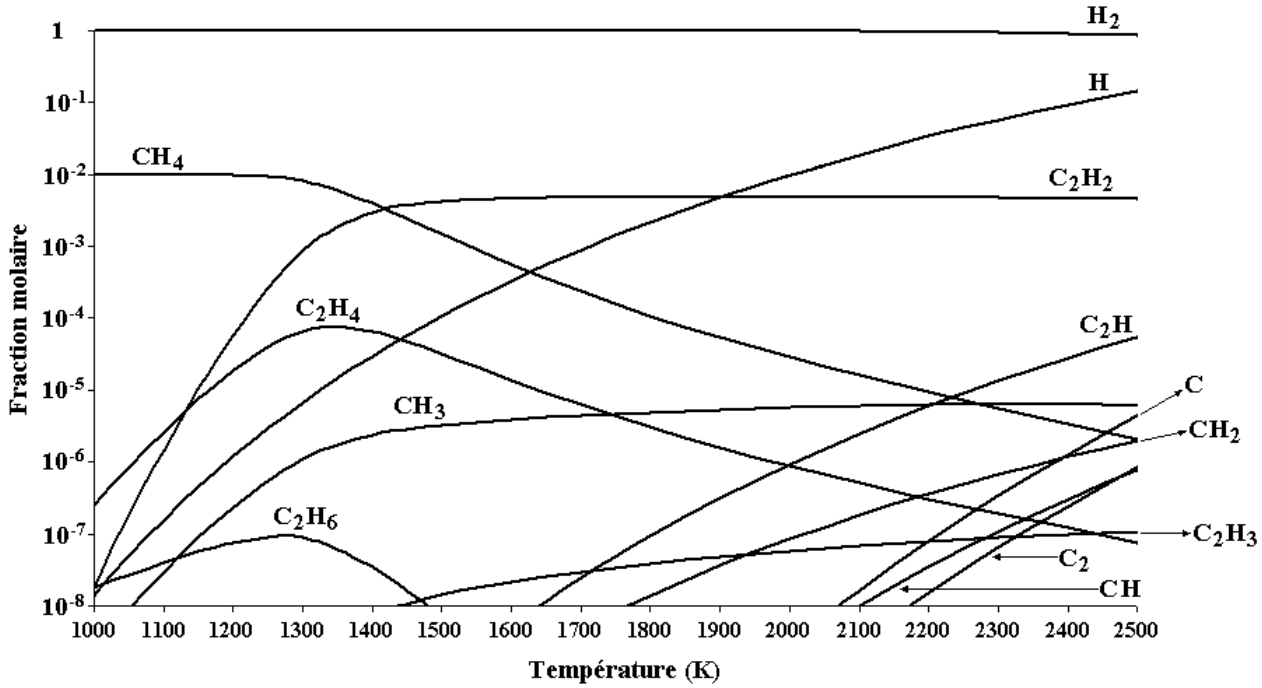


Figure 5 : fractions molaires à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température de la phase gaz. Le mélange gazeux initial est composé de 1 % de CH_4 dans H_2, la fraction molaire des espèces considérées (H, H_2, CH_x x=0-4 et C_2H_y y=0-6) est calculée dans des conditions isobares à 20 Torr (paramètres thermodynamiques données par [10]).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans les réacteurs HFCVD, le gradient de température, le temps de résidence fini des espèces et la sursaturation en hydrogène atomique font que l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint : cette composition d'équilibre ne donne qu'une approximation grossière de l'environnement chimique présent en CVD. Certaines espèces n'existent pas en concentration suffisante pour être détectées dans les systèmes CVD, mais les mesures quantitatives de CH_4, C_2H_2, CH_3 et C_2H_4, associées à des modélisations cinétiques prenant en compte les transports de masse et d'énergie par diffusion et convection, ont permis une bonne compréhension de l'environnement chimique [2,4,29,32,34-38]. La chimie des hydrocarbures diffère de celle de l'hydrogène en ce sens que leur activation n'a pas lieu sur le filament et que leur temps de vie est beaucoup plus court que celui de l'hydrogène atomique. En effet, si le profil de concentration de l'hydrogène atomique est peu perturbé par la présence des hydrocarbures, la concentration des différents C_xH_y dépend de l'environnement chimique local et plus particulièrement de la concentration en hydrogène atomique.

3.2. Chimie des espèces CH_x

La première réaction d'activation est la génération de radicaux méthyles par l'hydrogène atomique selon les réactions :

$$CH_4 + H \leftrightarrows CH_3 + H_2 \qquad \text{(II.14)}$$
$$CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M \qquad \text{(II.15)}$$

La réaction (II.14) est rapide dans les deux sens alors que la réaction (II.15) est lente (à basse pression) et négligeable. Pour des concentrations d'hydrogène atomique de quelques %, les CH_3 sont les radicaux majoritaires et leur concentration a été mesurée par différentes techniques [24-27] (voir figure 6).

La concentration de CH_3 augmente avec la température du filament et sature à partir d'environ 2300-2500 K [26,28-30]. La concentration d'hydrogène atomique augmente avec la température du gaz au voisinage du filament comme le prédit l'équilibre thermodynamique. La concentration de CH_3 suit donc celle de H jusqu'à déplétion de CH_4 ou jusqu'à ce que la concentration de H favorise la production de CH_x x=0-2. De même, la concentration de CH_3 augmente linéairement avec le pourcentage de CH_4 du mélange gazeux tant que la production de H n'est pas altérée par l'empoisonnement du filament (< 2 % de CH_4).

Le profil de concentration de CH_3 ne dépend pas de la direction du flux gazeux et sa distribution adopte une symétrie cylindrique autour du filament [25]. Sa concentration reste constante ou présente un léger maximum à environ 4 mm du filament [25,26,30] et devient indétectable à partir d'environ 20 mm, où la température des gaz est voisine de 1000 K [25]. Ce profil diffère de celui de H (décroissance monotone), ce qui confirme que CH_3 n'est pas généré sur la surface du filament. Le pic de concentration de CH_3 est expliqué par le fait que la diffusion thermique a tendance à séparer les composants du mélange gazeux, les éléments les plus légers restant près du filament et les plus lourds diffusant vers les parties froides du réacteur (effet Sorret). En conséquence, la concentration de H est maximale près du filament alors que celle de CH_4 y est minimale, et le profil de CH_3 passe par un maximum.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Auteurs	Substrat	Filament	Pression	Débit de gaz	Composition du mélange	Mesure
Zalicki et al [25]	Pas de substrat	W - 2400 K	20 Torr	100 sccm	0,6 % CH_4 - H_2	C.R.D.S.*
Wahl et al [26]	1200 K - 7 mm	W - 2300 K	20 Torr	100 sccm	0,5 % CH_4 - H_2	C.R.D.S.
Childs et al [27]	1130 K - 15 mm	W - 2500 K	20 Torr	100 sccm	1 % CH_4 - H_2	V.U.V.**
Lommatzsch et al [31]	1200 K - 7 mm	W - 2500 K	20 Torr	100 sccm	1 % CH_4 - H_2	C.R.D.S.

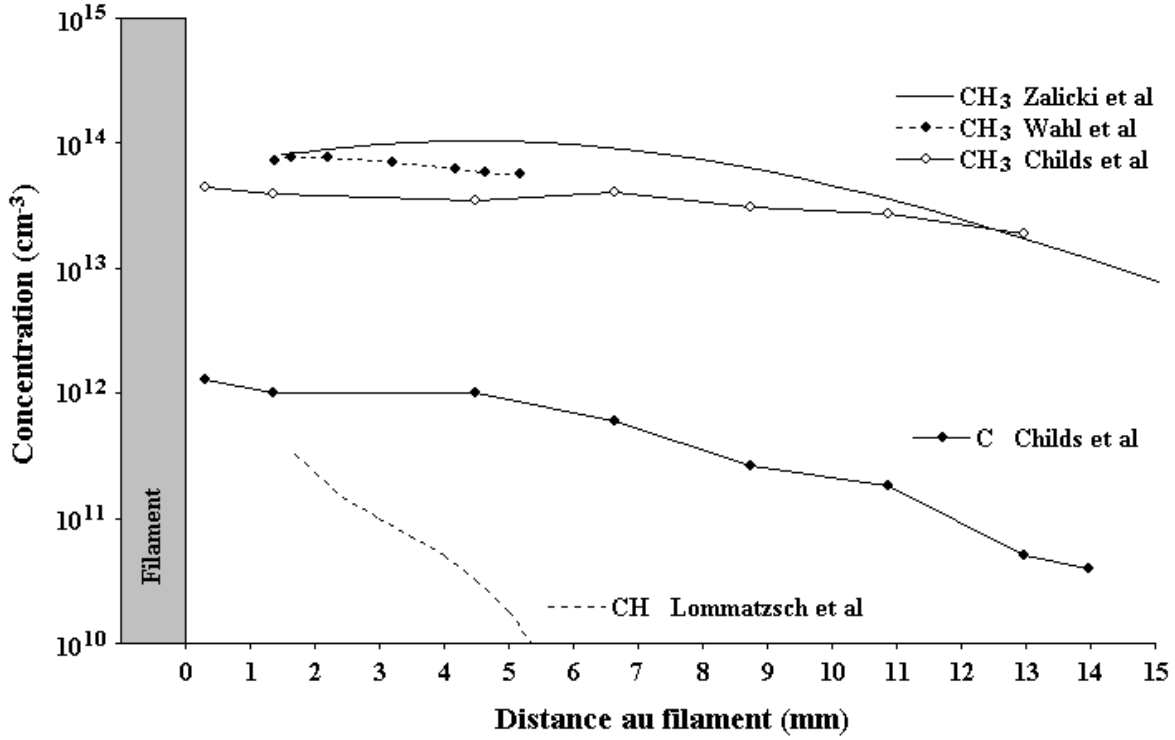


Figure 6 : différents profils de concentrations mesurés en HFCVD dans les conditions typiques de croissance. (CRDS : 'cavity ring down spectroscopy' / VUV** : 'absorption in the vacuum ultraviolet')*

La concentration de CH_3 détectée en phase gaz augmente également avec la température du substrat [26,29]. Or, la concentration d'hydrogène atomique près de la surface diminue puisque le coefficient de recombinaison de l'hydrogène augmente avec la température du substrat (voir 5.2.2.). En conséquence, on pourrait s'attendre à ce que la concentration des radicaux méthyles diminue également. Ce comportement peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température des gaz déplace l'équilibre de la réaction (II.14) vers la formation de CH_3, ou que les radicaux méthyles sont rapidement convertis à basse température en méthane ou en éthane sur la surface ou en phase gaz [29].

Plusieurs études ont montré que la quantité [23,24,32] et le profil de concentration [30,33] de CH_3 sont pratiquement identiques que le précurseur soit CH_4, C_2H_2 ou un autre C_2H_x. Cependant, les modélisations cinétiques donnent un très bon accord avec les mesures expérimentales dans le cas où le précurseur est CH_4, mais ne prévoient pas de formation de CH_x lors de l'utilisation d'un précurseur C_2H_x [32]. En effet, la cinétique de conversion des C_2H_x en CH_x dans les conditions de température et de concentration d'hydrogène atomique présentes en CVD, est très lente. L'hypothèse la plus souvent admise [34] est la décomposition thermique de C_2H_2 en carbone amorphe ou en graphite sur les parois du réacteur, suivie de l'attaque par l'hydrogène atomique produisant majoritairement des espèces CH_x. Cependant, le profil de concentration de CH_3 produit à partir de C_2H_2 suggère que sa formation a lieu en

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

phase gaz. Les modélisations récentes [24,33,35] montrent que C_2H_2 peut être converti en CH_x x=0-4 via la formation de C_2H_5 dans les régions froides du réacteur (600-900 K). Les recombinaisons à trois corps permettant la production de CH_4 à partir des CH_x sont également rapides dans les régions froides et CH_4 peut diffuser près du filament.

Ces deux derniers points montrent que la modélisation du profil de concentration de CH_3 et de sa variation en fonction des paramètres opératoires est délicate et complexe, même si sa chimie globale est bien comprise. Les profils de concentration de C et de CH ont également été mesurés (voir figure 6). CH est produit en phase gaz à des vitesses maximales près du filament et sa concentration décroît de façon monotone [31]. Sur des zones très proches du filament, ce profil est affecté par une production hétérogène provenant de l'évaporation du carbone ou de la dissociation des C_2H_x sur la surface du filament. Les concentrations absolues de CH [31] et de C [37] sont en accord avec celles prédites par l'équilibre partiel entre les CH_x et la concentration d'hydrogène atomique présente.

En conclusion, ces études démontrent que, contrairement à l'hydrogène atomique, les différents CH_x qui arrivent sur le substrat ne diffusent pas depuis le filament mais sont générés en phase gaz près du substrat. Les réactions suivantes :

$$CH_x + H \leftrightarrows CH_{x-1} + H_2 \quad x=1\text{-}4 \qquad \text{(II.16)}$$

possèdent des énergies d'activation assez faibles. Etant donnée la fréquence de collision élevée aux pressions CVD, elles sont en équilibre partiel entre le filament et le substrat (sauf à des distances inférieures à ~1 mm). Les simulations montrent que pour un rapport H/H_2~0,01 les réactions entre CH_x x=0-3 sont équilibrées en 20 µs. L'équilibre entre CH_4 et CH_3 est le plus long à établir, environ 300 µs [27]. Les CH_3 peuvent donc diffuser librement sur des distances d'environ 1 mm avant d'être consommés suivant la réaction inverse de (II.14) [2]. Les fractions molaires des différents CH_x en fonction de X_H sont présentées sur la figure 7.

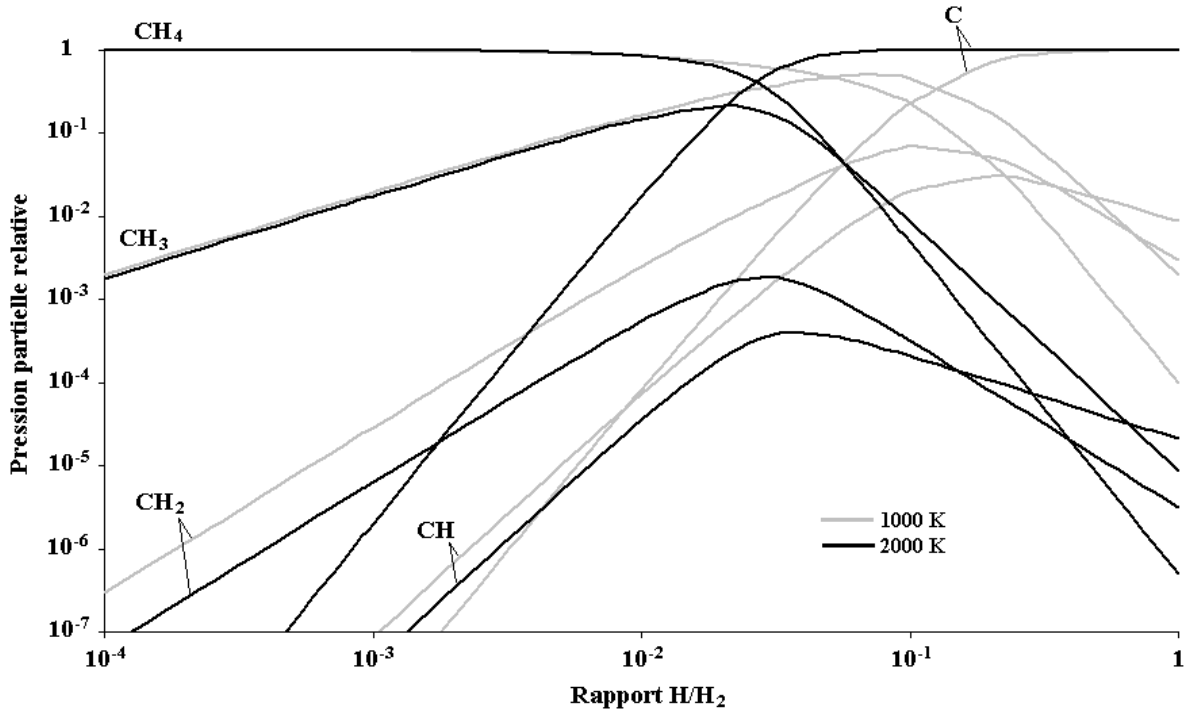


Figure 7 : fractions molaires des différents CH_x en fonction du rapport H/H_2 calculées à 1000 et 2000 K (paramètres thermodynamiques données par [10]).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Près de la surface du substrat (< 1 mm), la température des gaz et la concentration d'hydrogène atomique chutent brutalement. Les cinétiques chimiques (2.16) ne sont pas assez rapides pour maintenir l'équilibre partiel décrit et la phase gaz devient sursaturée en CH_x x=0-3. Dans ces conditions, la concentration de CH_3 est gelée à sa valeur à 1 mm du substrat, les autres CH_x restent en équilibre partiel pour des distances inférieures à 1 mm.

3.3. Chimie des espèces C_2H_X (x=0-6)

Dans le cas d'un mélange CH_4/H_2, la formation des espèces C_2H_x est due aux réactions de recombinaisons entre les radicaux CH_x. Pour une composition où le rapport H/H_2 est de quelques %, le radical majoritaire est CH_3. En conséquence, c'est ce dernier qui produit la plupart des espèces C_2H_x par les réactions suivantes :

$$CH_3 + CH_3 + M \leftrightarrows C_2H_6 + M \quad \text{(II.17)}$$
$$CH_3 + CH_3 \leftrightarrows C_2H_5 + H \quad \text{(II.18)}$$

Cependant, ces deux composés ne sont jamais détectés dans l'environnement chimique car ils sont thermodynamiquement instables dans ces conditions (cf. figure 5). Ils sont rapidement convertis en C_2H_4 par les réactions :

$$C_2H_6 + H \leftrightarrows C_2H_5 + H_2 \quad \text{(II.19)}$$
$$C_2H_5 + H \leftrightarrows C_2H_4 + H_2 \quad \text{(II.20)}$$
$$C_2H_5 + M \leftrightarrows C_2H_4 + H + M \quad \text{(II.21)}$$

Puis, l'éthylène est converti en l'espèce plus stable C_2H_2 :

$$C_2H_4 + H \leftrightarrows C_2H_3 + H_2 \quad \text{(II.22)}$$
$$C_2H_3 + H \leftrightarrows C_2H_2 + H_2 \quad \text{(II.23)}$$
$$C_2H_3 + M \leftrightarrows C_2H_2 + H + M \quad \text{(II.24)}$$

Les espèces contenant trois carbones ne sont pas stables dans les conditions de croissance CVD et n'existent pas en concentration suffisante pour influer sur la chimie en phase gaz [2,22,34]. L'équilibre global des réactions décrites ci-dessus (II.17 à II.24) est fortement déplacé vers la formation de l'acétylène. Dans le cas des mélanges à 1 % de CH_4 dans H_2, la fraction molaire de l'acétylène au niveau de la surface du substrat est de 1 à 10 fois celle de CH_4 en fonction de la distance filament-substrat [5,14,22,34,36].

Seuls C_2H_2 et C_2H_4 sont relativement stables dans ces conditions et sont détectés en HFCVD [14,22,36]. Certaines réactions d'abstraction entre les différents C_2H_x possèdent des énergies d'activation élevées (notamment celles faisant intervenir C_2H_3 et C_2H_5) et sont trop lentes pour permettre l'établissement d'un équilibre partiel (seules les réactions d'abstraction entre C_2, C_2H et C_2H_2 sont équilibrées [2]). Les simulations montrent que les espèces C_2H_x x=0,1,3,5,6 ont toutes des concentrations au moins inférieures de 4 ordres de grandeur à celle de C_2H_2 [2,36].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.4. Flux des hydrocarbures sur la surface

D'après les résultats exposés précédemment, pour un mélange initialement composé de 1 % de CH_4 dans H_2, les fractions molaires de CH_4 et de C_2H_2 en surface sont similaires, de l'ordre de 5.10^{-3} [2-5,34]. Hormis ces deux espèces, les radicaux méthyles sont détectés dans des concentrations plus faibles que celle de CH_4 d'au moins un ordre de grandeur. Pour les autres CH_x, leurs concentrations dépendent fortement de la fraction d'hydrogène atomique et de la température des gaz. Généralement, elles diminuent d'un ordre de grandeur lorsque l'on passe de CH_3 à C puis à CH_2 et enfin à CH (cf. figure 7 et [27]). Parmi les C_2H_x, C_2H_4 est détecté dans des concentrations correspondant à une fraction molaire d'environ 10^{-4} [23]. Les autres espèces C_2H_x x=0,1,3,5,6 ne sont pratiquement jamais mesurées et d'après les modélisations [2,6,36], leurs concentrations sont négligeables aux températures mesurées au niveau de la surface.

Les flux collisionnels de ces différentes espèces pour une pression de 20 Torr et une température de 1200 K sont récapitulés dans le tableau 2.

Espèce considérée	Fraction molaire	Flux (molécules cm^{-2} s^{-1})	Flux (sccm cm^{-2})
C_2H_2	5.10^{-3}	$\sim 2{,}0.10^{19}$	~ 45
CH_4	5.10^{-3}	$\sim 2{,}5.10^{19}$	~ 55
CH_3	1.10^{-4}	$\sim 5.10^{17}$	~ 1
C_2H_4	5.10^{-5}	$\sim 2.10^{17}$	~ 0,4
C	1.10^{-5}	$\sim 6.10^{16}$	~ 0,1
CH_2	1.10^{-6}	$\sim 5.10^{15}$	~ 0,01

Tableau 2 : flux des différentes espèces carbonées sur la surface en croissance dans les conditions HFCVD.

Les flux des deux hydrocarbures majoritaires CH_4 et C_2H_2 sont élevés, plusieurs dizaines de $sccm.cm^{-2}$, mais ces deux composés sont stables dans les conditions normales de température et de pression. Ils peuvent donc être introduits directement dans le réacteur et n'ont pas besoin d'être générés par réactions chimiques (de même pour C_2H_4). Par contre, CH_3, CH_2 et C sont des radicaux particulièrement instables et doivent être produits in situ. Les flux de ces différentes espèces sont nettement inférieurs à celui de l'hydrogène atomique (> 100 $sccm.cm^{-2}$) et semblent plus faciles à obtenir dans des systèmes d'EJM, à condition de trouver un précurseur chimique et un mode d'activation appropriés.

3.5. Principaux précurseurs de la croissance de diamant

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont eu pour but de déterminer la nature des espèces chimiques qui permettent la croissance de diamant. Plusieurs espèces ont été proposées, incluant des ions, des radicaux et des hydrocarbures insaturés. Etant donné que la croissance dans les systèmes HFCVD et MWCVD s'effectue à des vitesses similaires, on peut conclure que les espèces ioniques et les procédés électroniques ne jouent pas de rôle prépondérant durant la croissance. Les espèces chimiques inertes telle que CH_4 ont une faible probabilité de réagir sur les surfaces aux températures utilisées (1200 K). Par conséquent, ce sont les espèces radicalaires et insaturées qui ont retenu le plus d'attention. La question de savoir quelle espèce est le précurseur majoritaire est d'un grand intérêt, à la fois théorique et pour optimiser les procédés.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3.5.1. Discrimination sur les critères de flux

Le premier critère de discrimination est que le précurseur doit exister en concentration suffisante pour rendre compte des vitesses de croissance [5]. Si on assimile la masse molaire M d'un précurseur C_xH_y à x fois celle du carbone, son flux sur la surface est $J \sim 3{,}6.10^4\ N/\sqrt{x}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ (N est la densité de C_xH_y par cm^3 de phase gaz). Une vitesse de croissance de 1 $\mu m.h^{-1}$ correspond à l'incorporation d'environ 5.10^{15} $C.cm^{-2}.s^{-1}$. En considérant que les x carbones de l'espèce C_xH_y s'incorporent dans le réseau de diamant, il faut donc $N > 1{,}3.10^{11}/\sqrt{x}$ cm^{-3} pour rendre compte de la croissance. Pour une pression de 20 Torr et une température de 1200 K, la fraction molaire de l'espèce C_xH_y doit donc être supérieure à $\sim 8.10^{-7}/\sqrt{x}$, soit environ 1 ppm.

La plupart des espèces détectées dans les réacteurs HFCVD (CH_4, CH_3, C_2H_4 et C_2H_2) remplissent cette condition [2,5]. Les espèces CH_x avec x=0,1 et C_2H_x avec x=0,1,3,5 n'existent pas en concentration suffisante pour expliquer la croissance dans les systèmes HFCVD et MWCVD basse pression. Ceci ne veut pas dire que ces précurseurs ne sont pas réactifs et dans certains cas le carbone atomique (pour des rapports H/H_2 élevés) ou C_2 (plasma C_{60}/Ar) participent à la croissance des films. D'après les expériences sur la croissance de graphite, la réactivité de l'acétylène est environ deux fois supérieure à celle de l'éthylène et cent fois supérieure à celle des hydrocarbures saturés comme le méthane et l'éthane. Ceci laisse supposer que les espèces responsables de la croissance sont probablement CH_3 ou C_2H_2.

La fréquence de collision avec la surface n'est pas suffisante pour expliquer les vitesses de croissance mesurées. Pour qu'elles se maintiennent, il faut que l'espèce considérée soit consommée sur la surface à des vitesses inférieures à celle de son apparition sur la surface, par réactions chimiques ou par diffusion. Les modèles numériques [2,5,34] montrent que suivant ces considérations, seuls CH_3 et C_2H_2 peuvent rendre compte des vitesses de croissance, avec des coefficients de collage de l'ordre de 10^{-3} pour CH_3 et de 10^{-4} pour C_2H_2.

3.5.2. Réactivité des radicaux méthyles et de l'acétylène

Le radical méthyle et l'acétylène sont considérés comme les espèces responsables de la croissance de diamant dans les procédés CVD [37,38]. Dans la plupart des conditions, l'acétylène est présent en plus forte concentration que les radicaux méthyles mais ces derniers sont plus réactifs. La différence de réactivité entre ces deux espèces et leurs rôles respectifs dans la croissance des différentes faces cristallographiques ont fait l'objet de nombreuses études. Les réactions chimiques entre les différents hydrocarbures radicalaires provoquent une inter-conversion rapide entre les espèces CH_x et C_2H_x, et la composition de l'environnement gazeux au niveau de la surface du substrat est indépendante du précurseur utilisé. Les radicaux méthyles et l'acétylène sont donc présents en forte concentration dans la plupart des réacteurs CVD et il est difficile de différencier leur réactivité.

Différenciation sur des évidences indirectes. Harris et al ont réalisé des croissances en HFCVD avec différentes concentrations de CH_4 dans H_2 (0,2 à 1 %) et à différentes pressions. Ils ont montré que la vitesse de croissance des films est proportionnelle à la concentration de CH_3 calculée [39]. Des expériences ultérieures ne montrent pas de corrélation entre cette vitesse et la concentration de C_2H_2 mesurée en spectrométrie de masse [40]. Ils concluent donc que la croissance de diamant est liée à l'incorporation des radicaux méthyles.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Evans et al [41] ont également étudié la vitesse de croissance du diamant en fonction de la concentration en hydrocarbure du mélange gazeux. La cinétique de croissance est d'ordre 1 lors de l'utilisation de CH_4 et d'ordre 0,5 pour C_2H_2, C_2H_4, et C_2H_6. L'ordre 0,5 vient de la conversion homogène des C_2H_x en CH_x et ils concluent que la croissance de diamant procède par l'addition d'une espèce mono-carbonée.

Différenciation par diminution de l'inter-conversion. Dans certaines conditions, par exemple en employant des flux gazeux plus importants, on peut limiter le temps de résidence des hydrocarbures dans le réacteur et diminuer cet effet d'inter-conversion. Martin et al [42] ont réalisé des expériences où le précurseur est injecté dans un flux d'hydrogène atomique généré par un plasma micro-onde post-décharge. Il apparaît que la croissance de diamant est possible lorsque C_2H_2 est injecté dans le flux, mais que l'injection de CH_4 produit des films de meilleure qualité et à des vitesses dix fois supérieures. La modélisation de l'environnement gazeux montre que dans ces expériences, seuls CH_3 et C_2H_2 peuvent rendre compte de la croissance quand CH_4 et respectivement C_2H_2 sont injectés [43]. L'inter-conversion entre CH_x et C_2H_x peut aussi être minimisée en activant la phase gaz par des radicaux générés à basse température comme $Cl^{\bullet}$ [44]. Dans ces conditions, un film de diamant continu est obtenu sur silicium après deux heures de croissance avec CH_4, alors que l'emploi de C_2H_2 ne permet pas de dépôt. Les méthyles sont donc les seuls précurseurs du diamant dans ces conditions riches en chlore.

Etudes isotopiques. Ces résultats ont été confirmés par plusieurs études isotopiques. Johnson et al [45] ont étudié la croissance de films polycristallins en MWCVD à partir d'un mélange gazeux composé de 1% de $^{13}CH_4$ et de 0,5 % de $^{12}C_2H_2$. Le temps de résidence des gaz est limité en employant des flux importants. D'après leurs résultats, la fraction de ^{13}C contenue dans le film n'est que légèrement inférieure à celle du méthane, ce qui indique qu'environ 90 % des atomes de carbone incorporés dans le film proviennent d'une espèce mono-carbonée dérivée du méthane, probablement les radicaux méthyles (voir tableau 3). Chu et al ont également étudié les réactivités respectives de CH_3 et de C_2H_2 dans les systèmes HFCVD [46]. Leur analyse se base aussi sur l'utilisation d'un mélange $^{13}CH_4$ / $^{12}C_2H_2$ dans des conditions où l'inter-conversion est limitée. La fraction de ^{13}C présente dans les films polycristallins est proche de celle du méthane au niveau du substrat, mais diffère significativement de celle de l'acétylène (tableau 3). Ils concluent que les radicaux méthyles sont les précurseurs majoritaires de la croissance de diamant.

Ces résultats expérimentaux démontrent que les radicaux méthyles sont les principaux précurseurs de la croissance de diamant et sont environ dix fois plus réactifs que l'acétylène. L'acétylène permet néanmoins de faire croître des films de bonne qualité cristallographique [47], à condition qu'une étape de nucléation soit réalisée avec CH_4. Cette constatation soulève la question de savoir quel est le rôle respectif de CH_3 et de C_2H_2 dans la nucléation et la croissance des différentes faces cristallographiques.

Méthode de synthèse	Film diamant	Fraction de ^{13}C			Référence
		Film	CH_4	C_2H_2	
MWCVD	polycristallin	77 %	83 %	29 %	[45]
HFCVD	polycristallin	58 %	62 %	32 %	[46]
HFCVD	{100}	58 %	54 %	35 %	[46]
	{110}	55 %	58 %	30 %	
	{111}	55 %	61 %	36 %	

Tableau 3 : résumé des fractions de ^{13}C (%) mesurées dans les films de diamant et les précurseurs gazeux.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3.5.3. Réactivité des précurseurs en fonction de l'orientation cristallographique

Chu et al ont mesuré la vitesse de croissance des différentes surfaces en fonction de la concentration en CH_4 et de la température en HFCVD [49]. Les vitesses de croissance des surfaces {111} montrent une dépendance sigmoïdale en fonction de la concentration de CH_4 (voir chapitre 1 paragraphe VI.1.). Cet effet suggère un changement de mécanisme de croissance. La croissance par incorporation de CH_3 sature puis augmente à nouveau grâce à l'acétylène (dont la concentration en surface croit avec le carré de la concentration de méthane). Cette dépendance peut également provenir d'un changement de morphologie de la surface (formation et propagation de macles), mais montre que l'acétylène influe significativement sur la croissance des faces {111}. Ils ont également mené des études isotopiques sur des films homoépitaxiés sur des surfaces {100}, {110} et {111}, dans les conditions décrites précédemment [46]. La fraction de ^{13}C présente dans les films de diamant est proche de celle du méthane au niveau du substrat mais diffère significativement de celle de l'acétylène (tableau 3). Ils concluent que les radicaux méthyles sont les précurseurs majoritaires de la croissance de diamant, quelle que soit son orientation cristallographique.

D'Evelyn et al ont fait croître des cristallites de diamant sur silicium, dans un système MWCVD permettant de sélectionner le précurseur carboné (CH_3 ou C_2H_2) [50,51]. Les radicaux méthyles permettent de former des germes de géométrie cubo-octaédrique (α~1,85) et de cristallographie bien définie. Ce résultat montre que CH_3 est capable de faire croître des faces {100} et {111} contenant peu de défauts cristallins à des vitesses similaires, et que les hydrocarbures C_2H_x ne sont pas nécessaires pour nucléer de nouvelles couches. L'utilisation de C_2H_2 produit des cristallites octaédriques (α~3) dont les faces {111} apparaissent rugueuses et multi-maclées. Ceci prouve que les faces {100} croissent beaucoup plus facilement que les faces {111} en l'absence de CH_3, et que la conversion entre les CH_x et les C_2H_x adsorbés sur la surface est moins rapide que les mécanismes de croissance, au moins sur les faces {111}.

3.5.4. Conclusion

Dans les réacteurs HFCVD et MWCVD opérant dans les conditions décrites en 1.1., la synthèse de diamant fait vraisemblablement intervenir deux précurseurs : les radicaux méthyles et l'acétylène. Les résultats expérimentaux exposés dans ce paragraphe démontrent que les radicaux méthyles sont environ 10 fois plus réactifs que l'acétylène et produisent des films de meilleure qualité cristallographique, quelle que soit l'orientation de la surface en croissance.

4. Structure des surfaces diamant

Les mécanismes de croissance permettant à CH_3 ou à C_2H_2 de s'incorporer dans la maille diamant dépendent de la structure des surfaces sur lesquelles se déroulent ces réactions hétérogènes. L'étude des reconstructions de surface nécessite des échantillons plans à l'échelle atomique. Dans le cas du diamant, cette préparation est particulièrement délicate. Les techniques les plus couramment employées consistent à polir la surface (polissage mécanique ou mécano-chimique) puis à la nettoyer en milieu acide oxydant avant de la chauffer sous ultra-vide. Toutefois, ces procédés de polissage laissent les surfaces couvertes

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

de rainures dans les directions d'abrasion. Les récentes améliorations des procédés de croissance CVD permettent d'épitaxier des surfaces {100} et {111} lisses à l'échelle atomique, mais les surfaces {110} restent difficiles à obtenir (cf. chapitre I paragraphe 6.3.). Les traitements sous plasma hydrogène permettent également d'obtenir, dans certaines conditions, des surfaces {100} et {111} particulièrement planes, ce qui facilite leur étude.

4.1. Surfaces diamant {100}

4.1.1. Surfaces {100} terminées par des atomes C

La surface diamant (100) possède deux liaisons pendantes par atome de carbone pour une géométrie de surface non reconstruite. Cette surface propre, c'est à dire n'étant pas terminée par des hétéro-atomes, se reconstruit en formant des liaisons doubles entre deux atomes de carbone voisins et est notée C(100)-(2x1):π (voir figure 8 à gauche). La liaison π des dimères est fortement contrainte et des études théoriques montrent qu'elle présente un caractère bi-radicalaire prononcé [71,73]. Sa réactivité est donc intermédiaire entre celle d'un alcène et d'un bi-radical et elle peut participer à des réactions interdites aux alcènes (règles de Woodward-Hoffman) comme les cyclo-additions [2+2] [74], mais avec une faible probabilité. La structure de cette surface a été étudiée théoriquement [71,73,75-78] et les résultats s'accordent à décrire la reconstruction avec des dimères symétriques dont la longueur est d'environ 1,4 Å et l'énergie de la liaison π d'environ 20 kcal.mole^{-1}. L'existence des dimères π symétriques a été confirmée expérimentalement en HREELS [79] et en STM [78,80]. La surface présente donc un diagramme de diffraction (2x1)/(1x2) dû aux domaines (2x1) équivalents par rotation de 90° séparés d'une marche atomique. Cette structure est principalement observée après la désorption de l'hydrogène (sous forme de H_2) sur des surfaces chauffées à environ 1000°C [81,82].

4.1.2. Surfaces {100} hydrogénées

Les croissances CVD ayant lieu dans un environnement riche en hydrogène moléculaire et atomique, les surfaces diamant {100} terminées par des atomes d'hydrogène ont été intensivement étudiées. La fraction d'hydrogène couvrant la surface peut s'étendre de deux atomes par carbone de surface, stabilisant ainsi la structure diamant tronquée de symétrie (1x1), à un atome par carbone, laissant ainsi une orbitale pendante induisant des reconstructions de surface.

Surfaces di-hydrogénées. Les premières études des surfaces {100} hydrogénées suite au polissage ont mis en évidence des diagrammes LEED (1x1). Ils ont été initialement attribués à des surfaces di-hydrogénées C(100)-(1x1):2H [83] (figure 8 à droite). Les études théoriques montrent que les atomes d'hydrogène de deux CH_2 adjacents subissent des gènes stériques importantes et que de telles surfaces, même relaxées par inclinaison ou rotation des groupements CH_2, ne sont pas stables vis-à-vis de la désorption de H_2 [84-87]. Les résultats expérimentaux s'accordent à dire que les diagrammes (1x1) sont dus à la présence d'espèces mono et di-hydrogénées sur les surfaces rugueuses à l'échelle atomique [88] et que les surfaces lisses mono-hydrogénées sont stables vis-à-vis de l'adsorption de H [59,88,89]. Ces résultats sont confirmés par le fait que les diagrammes (1x1) sont le plus souvent observés sur des échantillons polis mécaniquement (rugueux à l'échelle atomique) alors que les surfaces

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

épitaxiées ou lissées par plasma hydrogène montrent un diagramme de diffraction (2x1)/(1x2). Notons cependant qu'une étude récente [90] en STM montre des surfaces C(100)-(1x1):2H suite à une épitaxie en milieu riche en hydrogène.

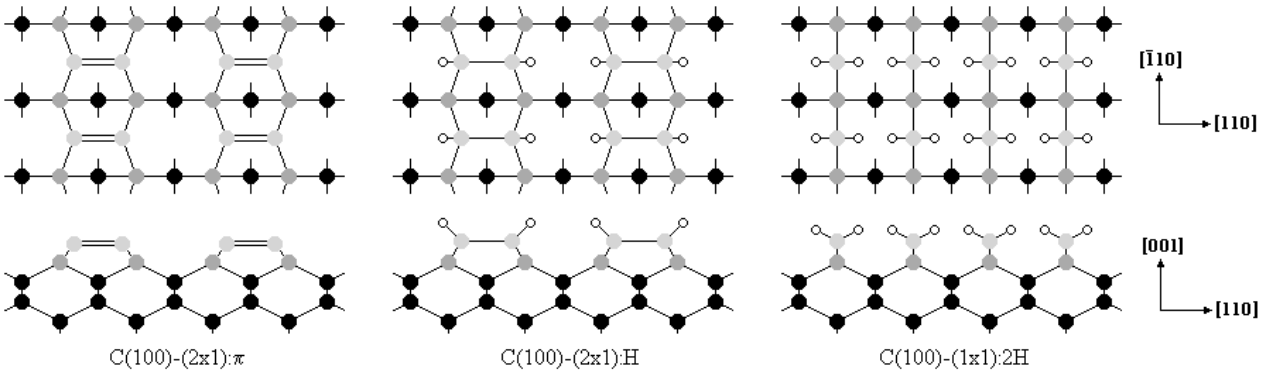


Figure 8 : vue de dessus (3 couches de carbone sont représentées) et de profil des surfaces diamant {100}.

Surfaces mono-hydrogénées. Les surfaces {100} obtenues après une croissance CVD ou un lissage par plasma H_2 sont le plus souvent mono-hydrogénées et montrent une reconstruction de surface (2x1)/(1x2). Ces surfaces C(100)-(2x1):H (figure 8 au centre) sont composées de deux domaines reconstruits (2x1) équivalents par rotation de 90° et séparés d'une marche atomique. Cette structure est due à des dimères mono-hydrogénés symétriques qui ont été observés et étudiés expérimentalement, notamment en STM [78,88,91-95], en HREELS [59,96] et en LEED [97,98]. De nombreuses études théoriques confirment que la structure C(100)-(2x1):H composée de dimères symétriques est la plus stable [76-78,86,87]. La structure de ces dimères est donc bien comprise. Leur longueur a été mesurée à 1,60 Å en LEED dynamique [97], en excellent accord avec la théorie [75,78,99]. Les dimères sont distants de 0,25 nm et forment des rangées séparées de 0,50 nm. L'énergie de la première liaison C-H est d'environ 100 kcal.mole^{-1} et celle de la deuxième est plus faible d'environ 20 kcal.mole^{-1} (formation de la liaison π) [75].

4.2. Surfaces diamant {111}

4.2.1. Surfaces {111} terminées par des atomes C

Les surfaces {111} peuvent être terminées par une seule liaison pendante (plan de clivage, notées 1lp-{111}) ou par trois liaisons pendantes (après croissance par exemple, notées 3lp-{111}). Les surfaces 1lp-{111} non terminées par des hétéro-atomes se reconstruisent et montrent un diagramme de diffraction (2x2). La surface est composée de trois domaines reconstruits (2x1) équivalents par rotation de 120° [100,101]. Le réarrangement atomique correspondant à cette reconstruction produit une structure où les atomes de surface forment des chaînes de liaisons π dans les directions $[01\bar{1}]$ et où les atomes de la première et de la seconde couche forment des cycles à 5 et 7 atomes (modèle des chaînes de Pandey, figure 9 à gauche). Ce modèle a été confirmé par plusieurs études expérimentales, notamment en LEED dynamique [102] et par diffusion d'ions [103]. La structure exacte de la reconstruction doit comprendre un tilt des chaînes ou des longueurs de liaisons différentes dans la chaîne, cette asymétrie étant nécessaire pour expliquer la bande interdite observée dans la structure

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

électronique (dans la direction perpendiculaire aux chaînes). Les récentes études théoriques [76,104-106] confirment que cette reconstruction est la plus stable et que l'asymétrie des chaînes est négligeable, en accord avec l'expérience [102].

Les surfaces 3lp-{111} observées en STM [107,108] montrent des reconstructions (2x1) et (√3x√3)R30°. Les études théoriques prédisent que la reconstruction (2x1) par des chaînes de Seiwatz (figure 9 à droite) n'est que légèrement plus stable que la reconstruction (√3x√3)R30° formée de trimères (les atomes de carbone de surface ont une liaison dirigée vers le diamant et les trois autres liaisons forment le trimère) [76,104,105,118], ce qui explique que les deux reconstructions soient observées.

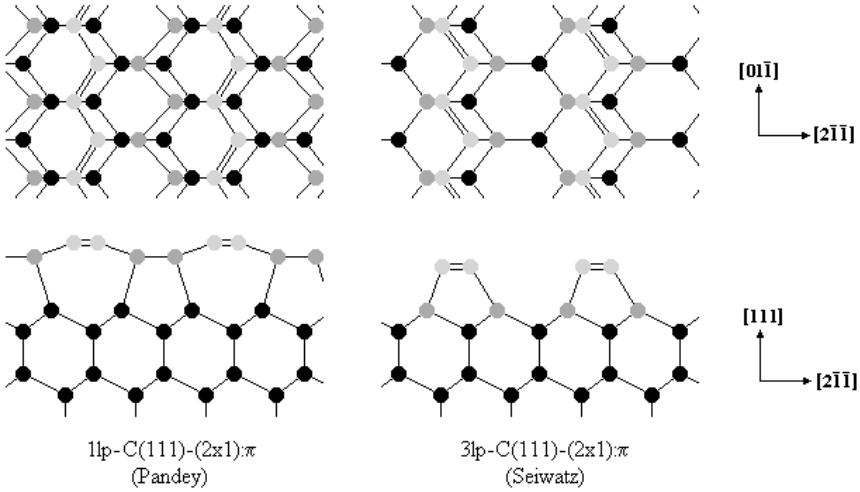


Figure 9 : vue de dessus (2 couches de carbone) et de profil des surfaces diamant 1lp-{111} et 3lp-{111}.

4.2.2. Surfaces {111} hydrogénées

Les surfaces 1lp-{111} montrent un domaine (1x1) non reconstruit [109]. La structure 1lp-(111)-(1x1):H correspond simplement à la terminaison du réseau diamant avec des atomes d'hydrogène (figure 10 à gauche). La structure diamant n'est presque pas perturbée, comme l'ont montré des études en LEED dynamique [110] et en diffraction de rayons X [111]. Les liaisons C-H sont orientées perpendiculairement à la surface [100]. Les études théoriques confirment que la structure C(111)-(1x1):H est la plus stable et que sa géométrie est très proche de celle du diamant [76,104,105,112]. Ces surfaces ont aussi été observées en LEED et STM après croissance CVD [113]. La formation de domaines 1lp-(111)-2x1:H correspondant aux chaînes de Pandey hydrogénées n'est supérieure que de 16 kcal par mole d'atomes de surface à la structure 1lp-(111)-1x1:H [114], et a également été observée en STM [78].

La surface 3lp-(111) correspond à une terminaison par des groupements CH_3 (figure 10 à droite). L'adsorption d'une mono-couche de CH_3 sur la surface (111) est soumise à de fortes contraintes dues à l'encombrement stérique. Des études théoriques montrent néanmoins que cette surface 3lp-(111)-(1x1):3H est stable [115,118] sous des potentiels chimiques de H élevés, et l'existence de ces structures a été confirmée en STM [116] et HREELS [117].

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

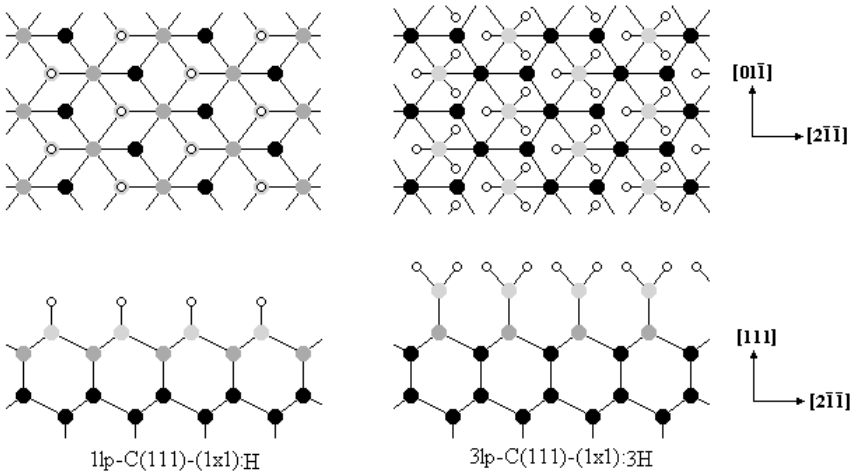


Figure 10 : vue de dessus et de profil des surfaces diamant 1lp-{111} et 3lp-{111} hydrogénées.

Dans les conditions de croissance, ces surfaces sont soumises à la désorption de l'hydrogène et aux réactions d'abstraction par l'hydrogène atomique. Les surfaces 3lp-{111} peuvent donc être terminées par un taux d'hydrogène allant de 1 à 3 mono-couches d'hydrogène. Les études théoriques montrent que les surfaces 3lp-{111}:2H sont terminées par des groupements C_2H_4 parallèles qui forment des reconstructions (2x1) (figure 11 à gauche). Dans le cas des surfaces 3lp-{111}:H, la reconstruction la plus stable correspond au modèle des chaînes simples de Seiwatz (2x1) (figure 11 au centre), mais la reconstruction ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30° composée de trimères mono-hydrogénés est assez proche en énergie [118] (figure 11 à droite). Des diagrammes de diffraction RHEED (2x2) ont été observés [119] pendant la croissance, et des études STM ont mis en évidence des reconstructions (2x2) [78] (attribuées à une terminaison de 0,25 mono-couche de CH_3) ainsi que des reconstructions ($\sqrt{3}$x$\sqrt{3}$)R30° attribuées à des trimères [120]. L'existence de larges domaines montrant des reconstructions correspondant à des surfaces 1lp-(111) et à 3lp-(111), suggère que ces deux couches croissent alternativement.

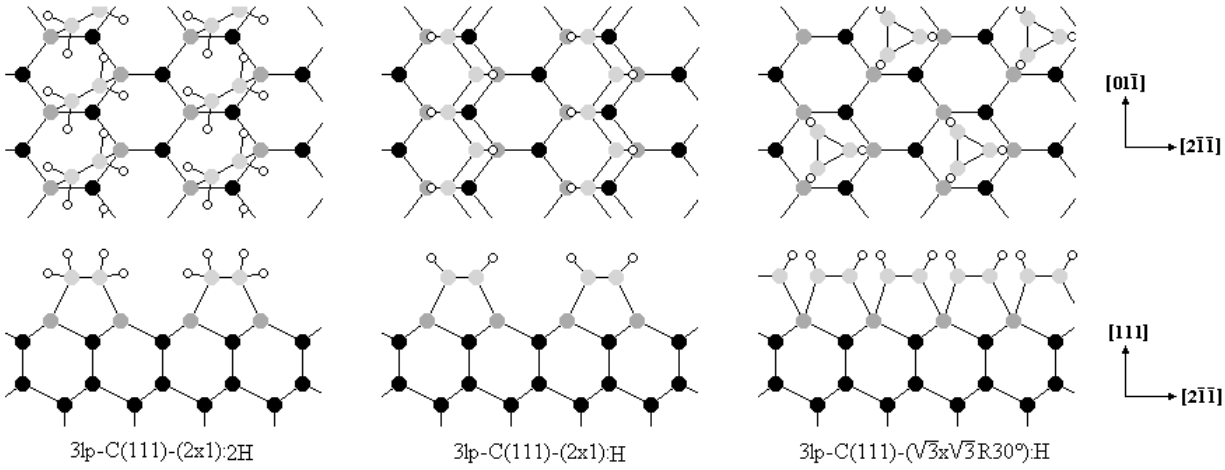


Figure 11 : vue de dessus et de profil de différentes surfaces diamant {111} hydrogénées.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

4.3. Surfaces diamant {110}

La surface (110) idéale possède une liaison pendante par atome de carbone. Les études en LEED montrent un diagramme de diffraction (1x1) et aucune reconstruction de surface, au contraire des faces {100} et {111}. La surface (110) est relativement instable vis-à-vis des procédés de croissance et d'attaque par l'hydrogène atomique ; il est donc difficile d'obtenir des surfaces planes. Par exemple, les traitements plasma hydrogène dans les conditions qui permettent d'obtenir des surfaces {100} et {111} atomiquement planes ont tendance à rugosifier les faces {110} en facettes {111} [121,122]. Pendant la croissance, ces faces développent une morphologie ondulée composée de plans {100} et {111} [123,124]. Une étude en LEED, XPS et ARPES a montré que ces surfaces ne sont pas reconstruites, qu'elles soient hydrogénées ou déshydrogénées [125] (figure 12). La surface propre montre des chaînes de liaisons π non dimérisées (même longueur des liaisons C-C) mais dont la longueur est inférieure à celle du diamant. Les études théoriques s'accordent sur une structure non dimérisée pour les surfaces hydrogénées et déshydrogénées, mais diffèrent sur le degré de tilt des chaînes pour les surfaces propres [126,127].

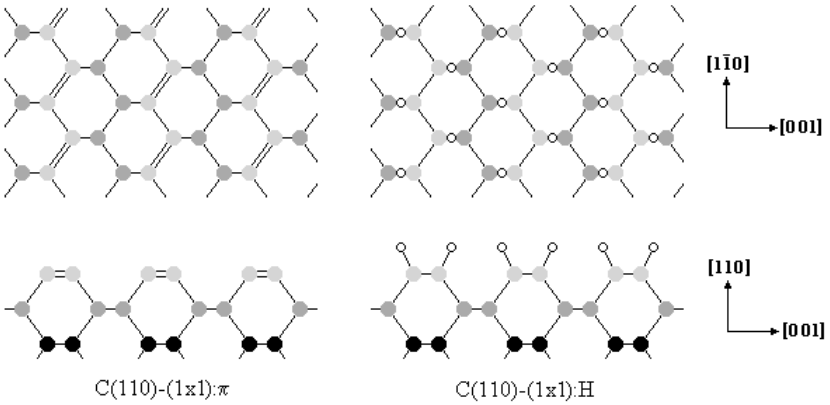


Figure 12 : vue de dessus et de profil des surfaces diamant C(110)-(1x1):π et C(110)-(1x1):H.

5. Réactions hétérogènes de l'hydrogène atomique

5.1. Réactivité de H vis-à-vis du carbone non-diamant

La croissance de films de diamant de bonne qualité nécessite qu'une espèce chimique grave le carbone graphite ou amorphe qui se dépose sur la surface. Dans les cas où le mélange gazeux ne comprend pas d'oxygène ou d'halogènes, cette fonction est entièrement réalisée par l'hydrogène atomique. Il est généralement accepté que ce dernier attaque le carbone amorphe ou le graphite beaucoup plus vite que le diamant (quelques dizaines de fois plus vite dans les conditions de croissance CVD [52]). Quelques mesures d'érosion du carbone par l'hydrogène atomique sont présentées sur la figure 13. Les résultats sont exprimés en probabilité apparente de réaction qui correspond au nombre d'atomes de carbone enlevés par atome d'hydrogène incident.

© 2005 Tous droits réservés.

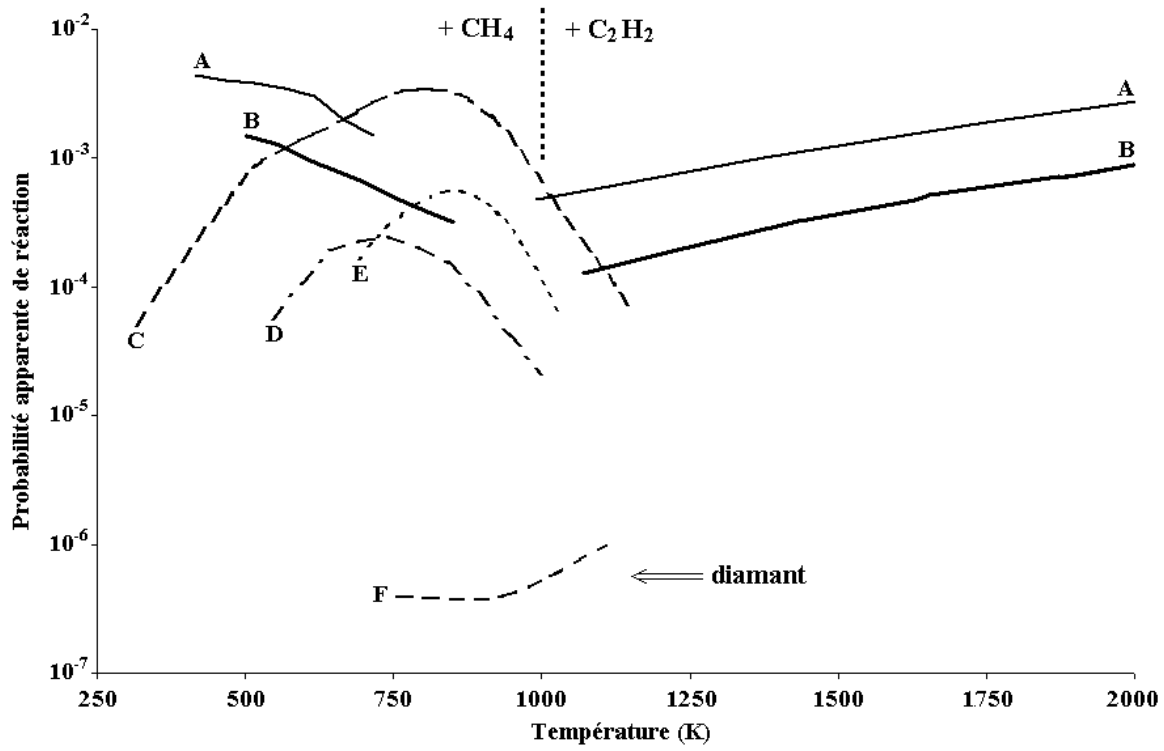


Figure 13 : les courbes A à E correspondent à l'érosion du graphite et la courbe F à l'érosion d'un film de diamant poly-cristallin. A et B : érosion des plans prismatiques et basaux du graphite par un flux de 8.10^{16} H cm^{-2} s^{-1} [53] - C et F : érosion du graphite et du diamant par un flux de $8,9.10^{17}$ H cm^{-2} s^{-1} [54] - D et E : érosion du graphite par un flux d'environ 10^{15} H cm^{-2} s^{-1} d'après [55] et [56].

L'érosion du graphite par l'hydrogène atomique montre une forte dépendance en fonction de la température et du flux d'hydrogène atomique. La probabilité de réaction décroît lorsque le flux de H augmente [54] quelle que soit la température du graphite (300-1100 K). Cette dépendance est moins marquée pour les températures où la vitesse d'érosion est maximale. Notons également que la vitesse d'attaque n'est pas constante dans le temps et décroît lorsque la surface est passivée par l'hydrogène [56], ce qui peut expliquer la dispersion des résultats expérimentaux. Dans la gamme de température 300-1100 K, l'érosion se fait essentiellement par désorption de CH_4 et présente une vitesse maximale pour des températures de 700 à 800 K [53-56]. A plus haute température, il apparaît que l'érosion se fait plutôt par désorption de C_2H_2 [53]. Notons que dans les conditions de CVD (1200 K), les vitesses d'érosion sont faibles et la surface de graphite agit essentiellement comme centre de recombinaison de l'hydrogène atomique.

Au contraire, la vitesse d'érosion du diamant n'augmente que très légèrement avec la température et le rapport des vitesses d'érosion entre le graphite et le diamant diminue quand la température augmente (de 7700 à 75 pour des températures de 750 à 1120 K [54]). L'hydrogène atomique généré par les plasmas H_2 gravent les films de diamant polycristallins à des vitesses variées suivant les conditions (détaillées plus loin). Les valeurs vont de 2.10^{-4} $\mu m.h^{-1}$ [57] (surface {100} à 900°C sous plasma H_2 de 4 kW à 100 Torr) à plus de 0,1 $\mu m.h^{-1}$ [58] (film polycristallin à 800°C sous plasma H_2 800 W à 30 Torr).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Si les vitesses d'érosion du carbone amorphe et du graphite sont bien supérieures à celle du diamant, elles restent néanmoins relativement faible (parfois inférieures à la vitesse de croissance). L'hydrogène agit également de façon préventive, en saturant les liaisons de surface et en empêchant la formation d'hydrocarbures de plus de deux carbones en phase gaz (notamment les hydrocarbures aromatiques particulièrement stables) et donc leur adsorption sur la surface en croissance [38]. En conséquence, l'attaque des phases carbonées non-diamant ne devraient pas être problématique dans le cas des systèmes à jets moléculaires, à condition que les flux d'espèces carbonées contiennent peu d'hydrocarbures à haut poids moléculaire.

5.2. Dynamique des surfaces diamant sous flux d'hydrogène

Pendant la croissance, la surface de diamant est continuellement bombardée par l'hydrogène atomique. Des études en HREELS [59] et en spectroscopie IR [60] ont montré que les surfaces {100}, {110} et {111} sont principalement couvertes avec des espèces mono-hydrogénées. Ces surfaces ne sont donc pas réactives vis-à-vis des flux d'hydrocarbures, mais l'équilibre dynamique entre les deux réactions suivantes permet d'y créer des sites radicalaires :

$$Cd\text{-}H + H \leftrightarrows Cd^{\bullet} + H_2 \qquad (II.25)$$

$$Cd^{\bullet} + H \leftrightarrows Cd\text{-}H \qquad (II.26)$$

La réaction (II.25) correspond à la formation d'un site radicalaire par une réaction d'abstraction et la réaction (II.26) correspond à la neutralisation du site radicalaire par l'addition de H. Elle peut être considérée comme pratiquement irréversible étant donnée la force de la liaison C-H. La désorption thermique de H_2 des surfaces hydrogénées ne se produit à des vitesses significatives qu'à des températures supérieures à celles utilisées en croissance (>1300 K). A l'équilibre dynamique, la fraction de sites radicalaires sur la surface F s'exprime en fonction des constantes cinétiques des réactions (II.25) et (II.26) par :

$$F = \frac{[Cd^{\bullet}]}{[Cd^{\bullet}]+[Cd\text{-}H]} = \frac{K_1[H]+K_{-2}}{(K_1+K_2)[H]+K_{-1}[H_2]+K_{-2}} \approx \frac{K_1 X_H}{X_H(K_1+K_2)+K_{-1}} \qquad (II.27)$$

où X_H est la fraction molaire de H (ici, on peut considérer que $X_H \approx [H]/[H_2]$), K_i et K_{-i} sont les constantes cinétiques de la réaction i dans le sens direct et indirect (i=1 pour la réaction II.25 et i=2 pour la réaction II.26). La conséquence directe est que la fraction de sites radicalaires à l'équilibre ne dépend pas du flux d'hydrogène atomique mais seulement de la température ($K_i = f(T)$) et du rapport des pressions partielles de H_2 et de H.

Plusieurs études ont montré que les liaisons C-H de surface sont similaires à celles des alcanes, avec une énergie d'environ 96 kcal.mole^{-1}. Les constantes de vitesse de ces réactions sont souvent déterminées à partir des réactions analogues en phase gaz. L'énergie d'activation pour l'abstraction de H sur l'isobutane est de 7,3 kcal.mole^{-1}, à peine différente pour les surfaces diamant {100} (6,5 à 7,5 kcal.mole^{-1} [37,61-63]). De plus, elle varie peu avec la nature de la surface et n'est supérieure que de 2 à 3 kcal.mole^{-1} pour les faces {100} par rapport aux faces {111} [64]. Les valeurs couramment utilisées pour modéliser la croissance de diamant [65-68] sont données dans le tableau 4.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Réaction	A ($cm^3.mole^{-1}.s^{-1}$)	Ea ($kcal.mole^{-1}$)	ΔH ($kcal.mole^{-1}$)	ΔS ($cal.mole^{-1}.K^{-1}$)
(II.25)	$5,2.10^{13}$ à $1,3.10^{14}$	6,7 à 7,5	-9,9	5,3
(II.26)	2.10^{13} à 2.10^{14}	0	-96,9	-32,8

Tableau 4 : paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions de l'hydrogène atomique sur les surfaces diamant (les constantes de vitesse s'expriment par l'expression d'Arrhénius K = A exp(-Ea/RT))

Les valeurs des constantes utilisées dans la figure 14 ($K_1=5,3.10^{13}\exp(-6,7/RT)$ et $K_2=2.10^{13}$) correspondent à des probabilités d'abstraction par collision sur Cd-H de $\gamma_1=0,06$ (1200 K) et à des probabilités de recombinaison par collision sur $Cd^{\bullet}$ de $\gamma_2=0,4$ (1200 K). On remarque que la fraction de sites radicalaires sur une surface diamant sous hydrogène sature pour une fraction d'hydrogène atomique supérieure à environ 0,1 % : la réaction inverse de (II.25) devient négligeable devant (II.26) et F tend vers la limite $K_1/(K_1+K_2)$ qui vaut 0,14 à 1200 K.

La probabilité qu'un hydrogène réagisse sur la surface γ_H est simplement donnée par $\gamma_H=F.\gamma_2+(1-F).\gamma_1$, ce qui donne ici une valeur de $\gamma_H=0,11$. La valeur de γ_H a été mesurée expérimentalement entre 0,12 [12] et 0,16 [61] à environ 1200 K. De même, le rapport γ_1/γ_2 a été mesuré en HREELS entre 0,03 et 0,05 [69,70]. La valeur du rapport γ_1/γ_2 montre peu de dépendance avec la température du diamant. Ceci suggère que le mécanisme d'abstraction est de type Eley-Rideal, c'est à dire que l'énergie du H incident ne s'équilibre pas avec celle de la surface avant de former l'état de transition. L'énergie de translation de H est requise pour surmonter la barrière d'énergie d'activation et l'énergie thermique des atomes de surface n'affecte pas le mécanisme.

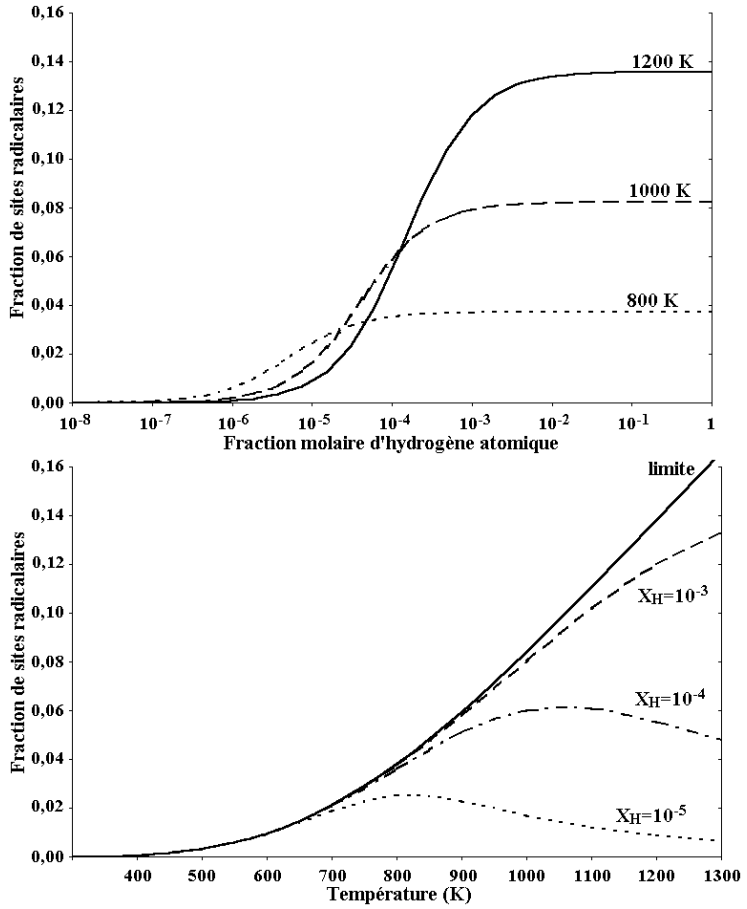


Figure 14 : évolution de la fraction de site radicalaire en fonction de fraction molaire d'hydrogène atomique et de la température ($K_1=5,3.10^{13}$ exp(-6,7/RT) et $K_2=2.10^{13}$).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Contrairement à la fraction de sites radicalaires, la fréquence d'ouverture d'un site dépend directement du flux d'hydrogène atomique sur la surface. Si l'on considère que la concentration d'hydrogène atomique près de la surface est de $[H] \approx 10^{-9}$ mole.cm^{-3} dans les conditions typiques de croissance CVD, cela correspond à une fréquence d'abstraction par site Cd-H de $F^{H}_{abs} \approx 3.10^{3}$ s^{-1}. Dans le cas d'un système à jets moléculaires où 1 sccm d'hydrogène atomique est dirigé sur 1 cm^2 de surface, cette fréquence chute à $F^{H}_{abs} \approx 20$ s^{-1}. Ceci peut être un facteur limitant si les mécanismes de croissance nécessitent plusieurs réactions d'abstraction successives sur le même site et F^{H}_{abs} est à mettre directement en relation avec la durée de vie des espèces adsorbées sur la surface. Comme les atomes de carbone de la surface se comportent indépendamment les uns des autres (même si la surface est reconstruite C(100)-(2x1):H [71]), la probabilité d'avoir deux sites pris au hasard à l'état radicalaire est la même que celle d'avoir un site bi-radicalaire, soit de $(0,14)^2 \approx 0,02$ (cette probabilité est cependant affectée par l'environnement du site [72]). La vitesse de formation d'un site bi-radicalaire est donc de $0,14.F^{H}_{abs} \approx 4,2.10^{2}$ s^{-1} dans les conditions de CVD mais n'est que de 3 s^{-1} pour un flux de 1 sccm.cm^{-2}.

6. Mécanismes de croissance

6.1. Croissance sur les faces {100}

Les mécanismes de croissance sur les surfaces {100} sont les plus étudiés. Ces faces présentent certaines particularités qui expliquent qu'elles aient reçu le plus d'attention : elles sont souvent atomiquement planes, contiennent moins de défauts cristallins que les surfaces {111} et {110}. La croissance peut procéder par l'ajout d'un seul atome de carbone et formation de deux liaisons avec la surface.

6.1.1 Croissance par addition de CH_3

Les premières études considéraient des surfaces di-hydrogénées C(100)-(1x1) :2H (figure 15) et le premier mécanisme de croissance à partir des radicaux méthyles et de l'hydrogène fut proposé par Harris [37].

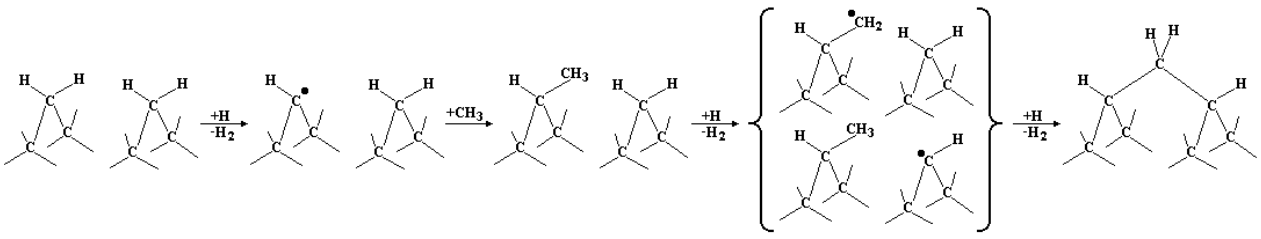


Figure 15 : mécanisme de croissance sur C(100)-(1x1) :2H proposé par Harris [37].

Ce mécanisme fait intervenir une réaction d'abstraction par H permettant de créer un site radicalaire, suivi de l'addition d'un radical méthyle. Deux abstractions supplémentaires permettent d'incorporer le groupe méthyle adsorbé en carbone diamant. Harris a déterminé les

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

constantes de vitesse de chaque étape à partir des réactions similaires en phase gaz et a calculé leurs paramètres thermodynamiques par la méthode de Benson. D'après ces données, il montre que ce mécanisme correspond, dans les conditions HFCVD typiques, à des vitesses de croissance de 0,06 à 0,6 $\mu m.h^{-1}$ (suivant l'encombrement stérique autour du site). Ce modèle permet donc d'expliquer les vitesses de croissance expérimentales par la seule incorporation des radicaux méthyles.

Par la suite, plusieurs études théoriques et expérimentales ont montré que les surfaces {100} devaient être au moins partiellement reconstruite en C(100)-(2x1) :H pendant la croissance. Dans ce cas, il est nécessaire qu'un mécanisme permette d'ouvrir les dimères pour initier la croissance. Garrison et al [130] ont proposé le mécanisme présenté figure 16. Ils considèrent comme configuration de départ de leur analyse un groupe CH_2 adsorbé sur un dimère, puis étudient ses évolutions possibles en dynamique moléculaire. Cette configuration de départ peut provenir de l'abstraction d'un H sur un méthyle adsorbé ou de l'adsorption directe d'un CH_2 sur une liaison pendante du dimère. Ils considèrent deux possibilités. Dans le premier cas, la liaison du dimère, contrainte suite à l'adsorption du CH_2, s'ouvre et forme une liaison double avec le CH_2 (ce mécanisme est dénommé β-scission). Puis le CH_2 doublement lié s'insère entre les deux carbones du dimère, permettant la croissance de diamant. L'autre solution est que le CH_2 adsorbé s'insère sur le dimère voisin. Ils démontrent que cette deuxième possibilité est beaucoup plus lente que la première (0,5 s contre 1ns), et possède une énergie d'activation élevée (17 contre 4 $kcal.mole^{-1}$).

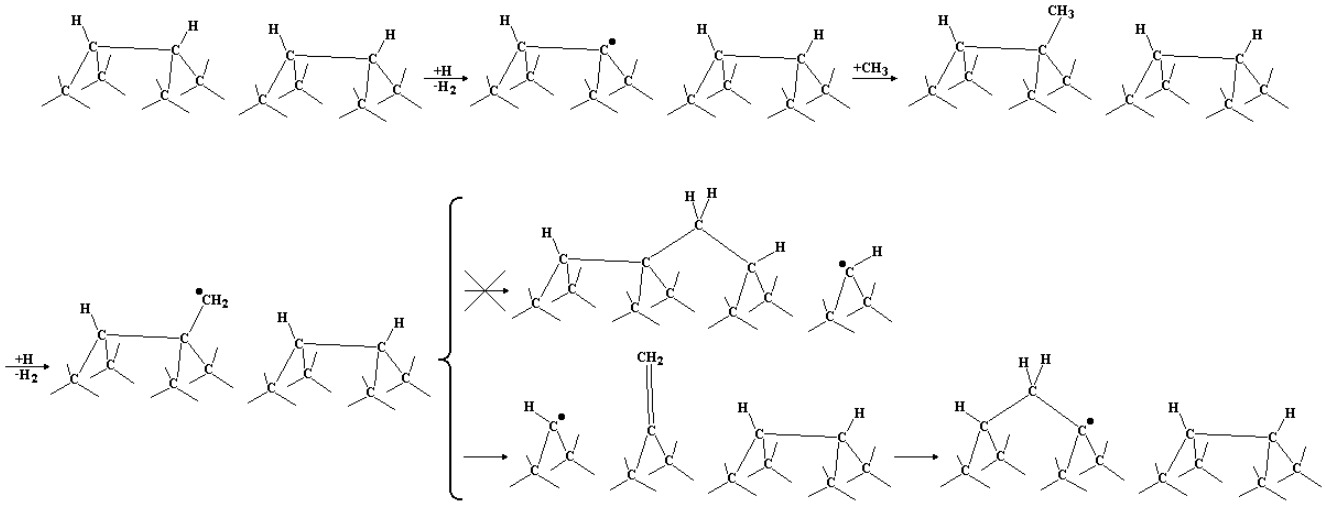


Figure 16 : mécanisme d'insertion de CH_3 dans un dimère hydrogéné, proposé par Garrison et al [130].

D'autres chemins réactionnels ont été proposés [131,132] mais le mécanisme de β-scission présenté figure 16 est maintenant largement accepté et considéré comme le principal mécanisme d'insertion d'un atome de carbone dans un dimère. Des calculs récents confirment que l'étape critique où le CH_2 s'insère dans la liaison du dimère possède une barrière d'énergie assez faible de 13 à 16 $kcal.mole^{-1}$ [133,134] et que le procédé est exothermique de 7 $kcal.mole^{-1}$. Cette faible variation d'enthalpie signifie que ce mécanisme est fortement réversible à 1200 K.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Cependant, ce mécanisme ne permet pas de rendre compte de la totalité de la croissance puisque les radicaux méthyles ne s'additionnent que sur les dimères. Pour compléter la croissance, il faut également que des atomes de carbone s'insèrent entre les dimères, puis que l'hydrogène désorbe pour donner la reconstruction (2x1) de la nouvelle surface. Harris et Goodwin [66] ont proposé une analyse thermodynamique et cinétique pour la croissance sur les surfaces C(100)-(2x1) :H (figure 17). Ce mécanisme est basé sur les deux jeux de réactions déjà exposés : la moitié de la croissance a lieu sur les dimères par le mécanisme de Garrison et al [130], l'autre moitié a lieu par un mécanisme permettant de lier les dimères, basé sur les réactions proposées sur les surfaces non reconstruites di-hydrogénées (Harris [37]).

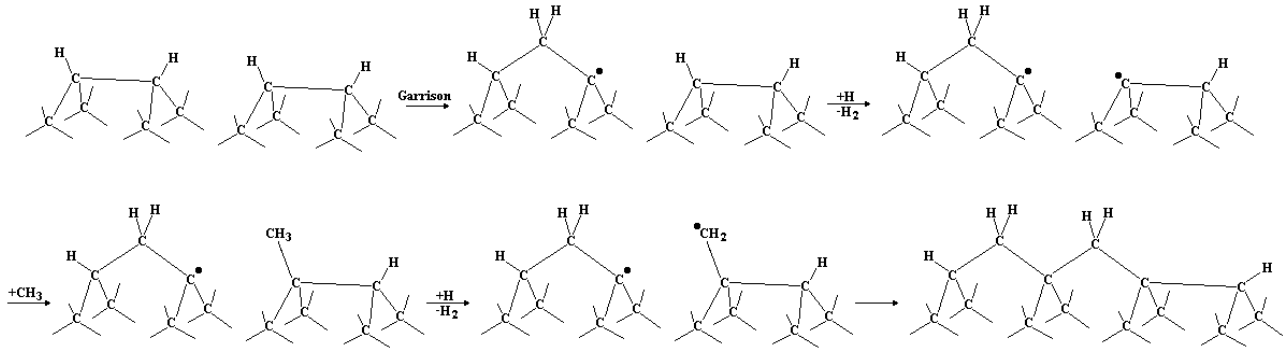


Figure 17 : mécanisme de croissance proposé par Harris et Goodwin [66].

Cette deuxième étape est plus lente, ce qui explique que le premier mécanisme de Harris [37] permette de prédire la vitesse de croissance expérimentale. L'insertion sur les dimères requiert deux abstractions par H et leur évaluation cinétique donne des vitesses de croissance correspondantes de 7 $\mu m.h^{-1}$ (dans les conditions HFCVD). L'insertion entre dimères nécessite 3 abstractions (en considérant que l'état de départ est entièrement hydrogéné) et limite la vitesse de croissance à 0,5 $\mu m.h^{-1}$. De plus, ce mécanisme comprend une étape où le méthyle adsorbé subit une gène stérique importante. La durée de vie calculée du CH_3 adsorbé est de 100 µs à 1200 K dans le cas où il est voisin d'un H et de 11 ms dans le cas où il est voisin d'un site radicalaire. Ceci explique que le mécanisme passe par l'intermédiaire d'un site bi-radicalaire, bien qu'il soit instable.

Skokov et al [132] ont étudié la migration d'un atome d'hydrogène provenant d'un CH_3 adsorbé sur un site radicalaire adjacent (autre coté du dimère, dimère adjacent, dimère adjacent ponté, carbone di-hydrogéné). Ils montrent que ces réactions de transfert sont plus rapides que les fréquences d'abstraction et d'addition de l'hydrogène atomique, et sont en équilibre partiel. Ceci est important vis-à-vis de l'étape du mécanisme de Harris et Goodwin où le CH_3 (adsorbé sur le dimère adjacent à un dimère ponté radicalaire) devient CH_2 par abstraction de H. La migration est en effet 10^6 fois plus rapide que les fréquences d'abstraction et peu de CH_3 vont suivre le mécanisme de la figure 17. Le transfert d'hydrogène suivi d'une β-scission aboutit donc à la formation de deux dimères pontés plutôt qu'à l'incorporation d'un atome de carbone entre les dimères (voir figure 18).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

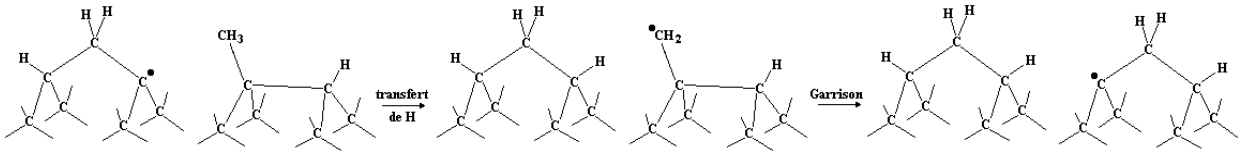


Figure 18 : transfert d'hydrogène entrant en compétition avec le mécanisme d'incorporation entre deux dimères de la figure 17, d'après [132].

Pour expliquer l'incorporation entre dimères, Zhu et al [135] ont proposé que le site radicalaire migre vers le dimère suivant lors de la β-scission (figure 19). Ce mécanisme, bien qu'acceptable d'un point de vue énergétique, n'est pas assez rapide pour empêcher l'incorporation dans le dimère. En effet, Musgrave et al [172] ont montré qu'après la β-scission, le méthylidène intermédiaire réagit très rapidement avec le site radicalaire adjacent pour formé le dimère ponté (7.10^{-12} s à 1200 K). Zhu et al ont également suggéré que la destruction des dimères pontés par les réactions inverses du mécanisme de Garrison et al permet de résoudre ce problème. Cependant, ceci contribue à réduire la vitesse de croissance de façon importante et contredit donc les observations expérimentales.

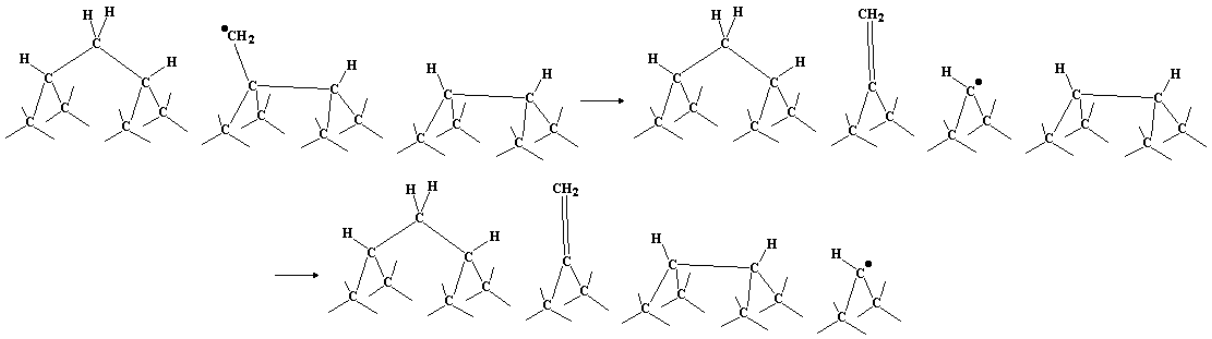


Figure 19 : mécanisme de migration radicalaire proposé par Zhu et al [135]

Ni le mécanisme de Harris et Goodwin ni celui de Zhu et al ne permettent de compléter la croissance entre les dimères et ces modèles prévoient une croissance hautement défectueuse. Bien que les radicaux méthyles ne puissent pas s'incorporer entre deux dimères pontés pour des raisons d'encombrement stérique, Imai et al [173] ont montré qu'il n'y avait pas de barrière de potentiel à l'addition de CH_2 ou de CH sur de tels sites déshydrogénés. Cependant, ces espèces sont présentes en très faible quantité dans les réacteurs HFCVD, où la croissance produit pourtant des films de haute qualité.

Skokov et al [132] ont montré qu'il est primordial de considérer la migration de H et de CH_2 adsorbé pour rendre compte de la croissance et de la rugosité atomique des films. La migration de H entre deux dimères possède une barrière d'énergie potentielle importante (principalement due à la distance importante entre deux dimères) et est très lente à l'échelle de la croissance CVD. Cette distance est raccourcie en présence d'un dimère ponté ou d'un carbone di-hydrogéné, et la migration de H est alors plus rapide que les fréquences d'addition de H et de CH_3. D'après les constantes d'équilibre, un site radicalaire sur un dimère est transféré sur un dimère ponté ou un carbone di-hydrogéné adjacent, et en conséquence, l'addition de CH_3 est favorisée sur les sites bi-radicalaires adjacents à des dimères pontés.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

La migration de CH_2 en présence d'un site bi-radicalaire permet la croissance entre les dimères [132], selon le mécanisme présenté figure 20. Les données cinétiques et thermodynamiques de ces mécanismes montrent qu'ils sont plus rapides que l'addition d'un hydrogène atomique (dans les deux sens) et que la réaction est déplacée vers la formation de la configuration dimère ponté contre dimère ponté (constante d'équilibre K=6).

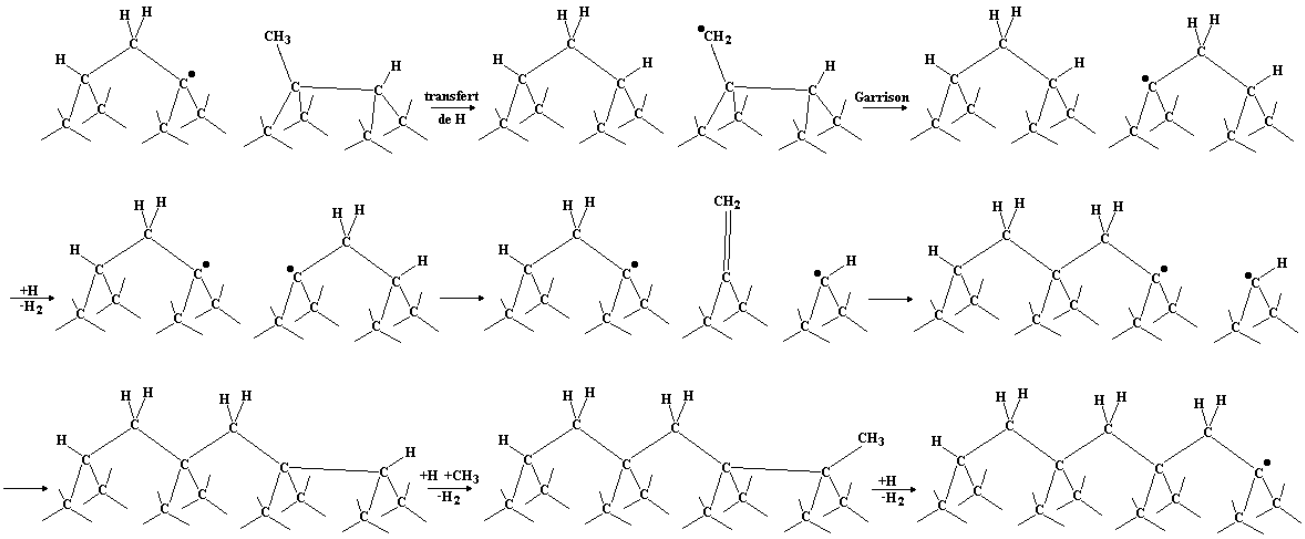


Figure 20 : mécanisme permettant de combler l'espace entre deux dimères proposé par Skokov et al [132]

La croissance sur les surfaces diamant C(100)-(2x1) :H peut donc être expliquée par le mécanisme proposé par Garrison et al et la migration des groupements CH_2 en présence de sites bi-radicalaires. Les mécanismes exposés sont en compétition avec ceux de gravure par l'hydrogène atomique. La figure 21 expose différents chemins réactionnels aboutissant à la désorption des espèces mises en jeu précédemment.

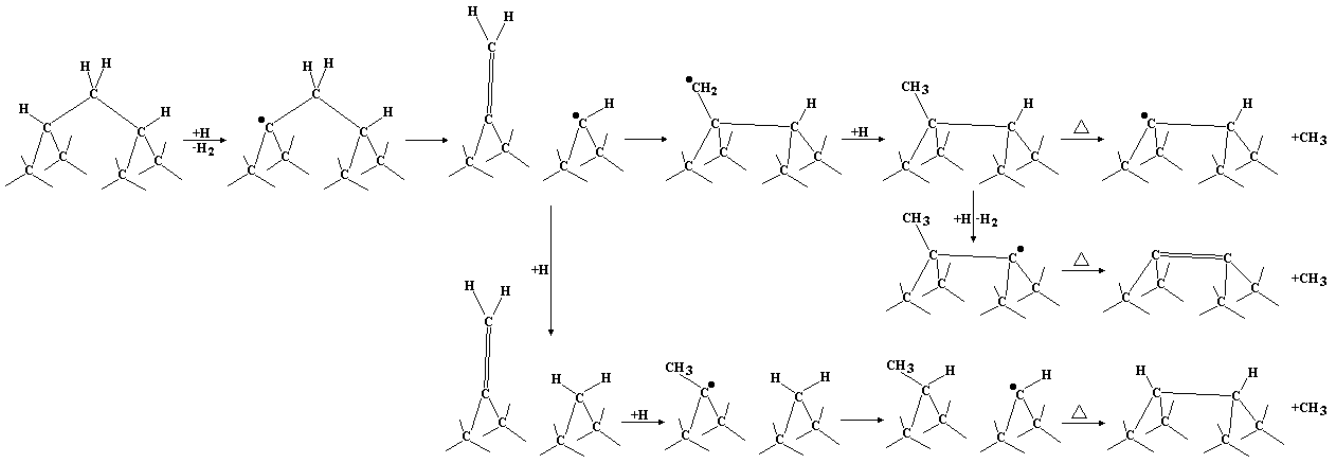


Figure 21 : principaux mécanismes d'attaque d'un dimère ponté [72] (Δ désigne une activation thermique).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

6.1.2 Croissance par addition de C_2H_2

C_2H_2 est l'espèce la plus abondante mais est moins réactive que CH_3. Elle participe néanmoins à la croissance et certains mécanismes d'incorporation ont été proposés. Il est difficile de trouver un modèle plausible permettant d'incorporer une molécule peu réactive de C_2H_2 dans la structure diamant. L'adsorption de C_2H_2 sur un site mono-radicalaire d'une surface C(100)-(2x1) :H est controversée, différents calculs quantiques semi-empiriques [136] et simulations empiriques en dynamique moléculaire [137] ne montrant pas d'états stables pour cette adsorption. Skokov et al [72] prédisent toutefois une énergie de liaison comprise entre 28 et 35 kcal.mole^{-1}. Si l'adsorption de C_2H_2 est possible sur un site mono-radicalaire, il faut encore trouver un chemin réactionnel suffisamment rapide pour permettre son incorporation avant qu'il ne désorbe. Skokov et al [72] ont proposé un mécanisme permettant de contrer cette instabilité cinétique (voir figure 22). D'après leurs calculs, ils estiment qu'environ 1 % des C_2H_2 adsorbés s'incorporent dans le réseau, les autres subissent une désorption thermique. Ce pourcentage est faible mais cette réaction requiert uniquement la présence d'un site mono-radicalaire.

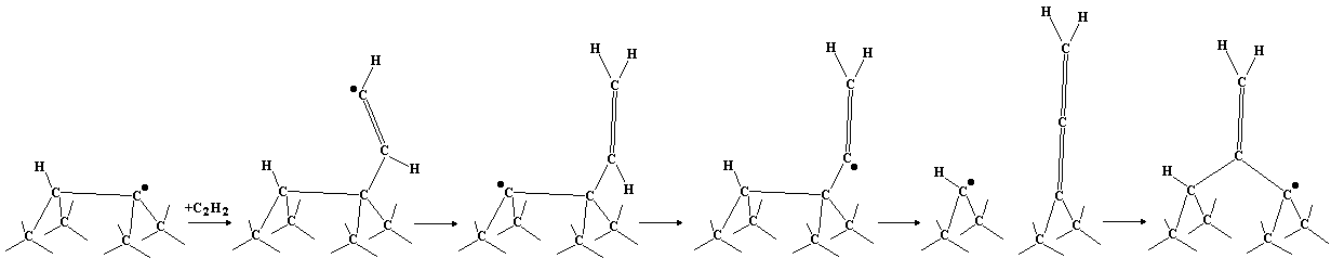


Figure 22 : mécanisme de croissance à partir d'un C_2H_2 adsorbé sur un site radicalaire, d'après [72].

La durée de vie de C_2H_2 adsorbé sur un site radicalaire est très courte et il est souvent proposé que C_2H_2 s'additionne par les deux atomes de carbone. Si cela permet de résoudre les problèmes de stabilité thermodynamique de l'adsorbat [137], le mécanisme d'incorporation doit avoir une cinétique suffisamment rapide pour contrer sa faible durée de vie en présence d'un flux de H. Skokov et al [138] ont proposé plusieurs mécanismes de croissance sur C(100)-(2x1) :H à partir de C_2H_2. Ces réactions incluent l'addition de C_2H_2 sur un site bi-radicalaire avec au moins l'un des sites appartenant à un dimère, permettant au C_2H_2 adsorbé de subir une série de réactions d'addition de H, d'abstraction par H et de β-scission amenant à l'ajout d'un ou de deux atomes de carbone dans la matrice diamant.

Les mêmes auteurs ont présenté plusieurs mécanismes dont le plus favorable d'un point de vue cinétique et thermodynamique est présenté figure 23. L'addition de C_2H_2 se fait par ouverture d'une liaison π sur un site bi-radicalaire partagé entre deux dimères successifs. Un mécanisme similaire permet l'addition de C_2H_2 sur un site bi-radicalaire partagé entre deux dimères parallèles [72], et aboutit à la même configuration finale, c'est à dire à la formation d'un groupement $>C=CH_2$ sur un dimère. Ces mécanismes sont limités par l'étape d'addition de C_2H_2 puis par l'addition de H sur sa liaison double. Les autres étapes de ce mécanisme sont très rapides et leur équilibre est fortement déplacé vers la droite.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

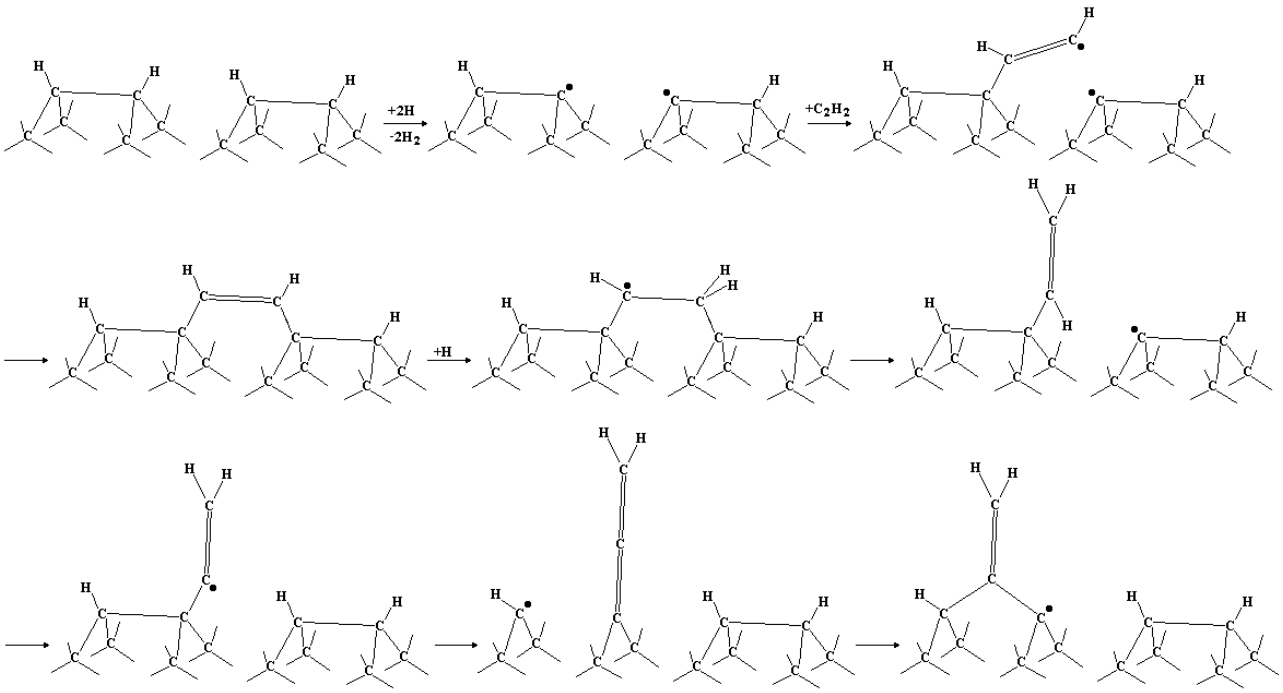


Figure 23 : incorporation de C_2H_2 sur un site bi-radicalaire entre deux dimères successifs [138].

Comme discuté précédemment pour les mécanismes mettant en jeu des radicaux méthyles, l'acétylène doit également s'insérer entre deux dimères pontés :

- l'hybridation sp des carbones dans l'acétylène lui permette de s'insérer sur un site bi-radicalaire entre deux dimères pontés [72], contrairement à CH_3. Cependant, la première étape de ce mécanisme où les deux liaisons π réagissent avec les sites radicalaires est lente (la suite procède en une seule étape, similaire au réarrangement du méthyle carbène en éthylène en phase gaz).

- les espaces inter-dimères sont plus probablement comblés par la migration des groupement $>C=CH_2$ en présence d'un site bi-radicalaire, de façon similaire à celle qui a été présentée pour les CH_2 (cf. figure 20).

Comme les groupements CH_2 des dimères pontés, les groupes $>C=CH_2$ sont stables vis-à-vis de la désorption thermique, mais peuvent néanmoins être attaqués par l'hydrogène atomique (figure 24). Ces mécanismes provoquent leur désorption en C_2H_4, C_2H_2 ou CH_3. Les calculs de Skokov et al [72] montrent qu'ils sont bien plus rapides que la désorption des groupements CH_2 sur les sites pontés présentés figure 21 (en particulier les mécanismes aboutissant à la désorption de C_2H_2). Cependant, l'attaque des groupements $>C=CH_2$ reste beaucoup moins rapide que leur migration le long des dimère. Ces espèces peuvent donc migrer et s'incorporer sur des sites qui les stabilisent.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

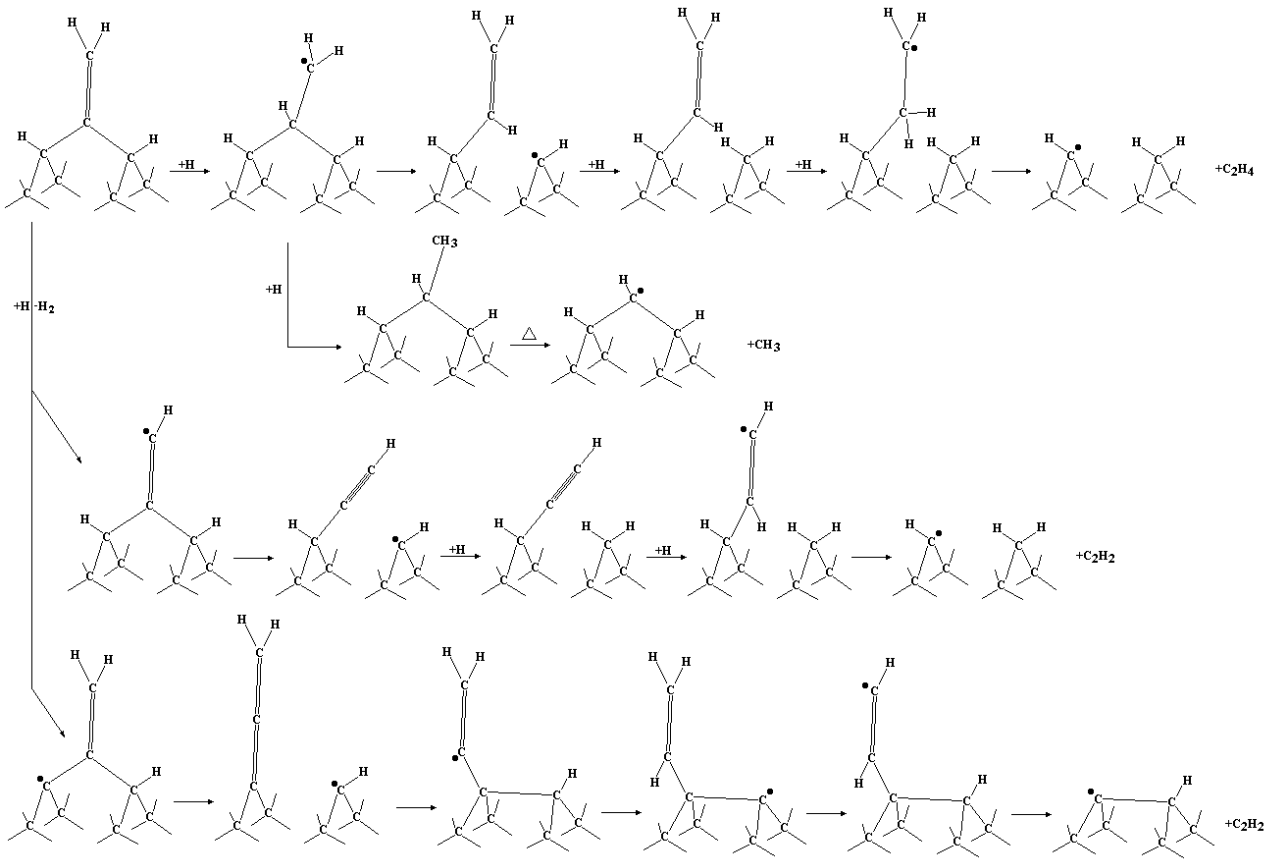


Figure 24 : principaux mécanismes d'attaque d'un dimère ponté par >C=CH$_2$ [72].

6.2. Croissance sur les faces {111}

La croissance sur les faces {111} planes est plus délicate que sur les faces {100} car il faut que trois atomes de carbone soient déposés sur des sites adjacents pour qu'ils puissent former une deuxième liaison C-C vers la surface et ainsi, une configuration stable vis-à-vis de la désorption thermique et de l'attaque par H. Ceci pose des problèmes en termes de probabilité, d'encombrement stérique et de durée de vie de l'adsorbat, notamment vis à vis de la désorption thermique et des mécanismes de β-scission. Harris et al [174] ont analysé la croissance sur les faces {111} planes à partir de CH_3 et de C_2H_2. Ils ont étudié des mécanismes comprenant plusieurs étapes comme l'addition de deux CH_3 sur des sites adjacents, suivie de la formation d'un cyclohexane perpendiculaire à la surface par addition d'un troisième méthyle (puis sa conversion en adamantane...). Ces modèles ne rendent pas compte des vitesses de croissance expérimentales [174], mais présentent un chemin réactionnel pour la nucléation de nouvelles couches atomiques. Zhao et al [163] montrent que l'acétylène facilite ce processus : par exemple, un radical méthyle et une molécule d'acétylène adsorbés sur des sites adjacents peuvent former ce même cyclohexane plus facilement. L'addition de C_2H_2 sur un groupement $CH_2^{\bullet}$ adsorbé, suivi d'un transfert d'hydrogène venant d'une liaison C-H voisine [163], permet également de nucléer de nouvelles couches. Pendant la croissance, ces mécanismes de nucléation sont relativement peu fréquents et peuvent être assistés par la présence d'impuretés ou de divers défauts (dislocations émergentes par exemple). Leur faible probabilité suggère que la croissance sur les faces {111} est fortement influencée par la présence de marches ou de défauts.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Il est donc plus intéressant d'étudier les mécanismes qui permettent la croissance par avancées de marches. Sur les surfaces {111}, les marches atomiques peuvent être de deux types différents (voir figure 25). Suivant la direction de la marche, le plan vertical peut avoir un caractère {100} (marches parallèles à $[\bar{1}\,\bar{1}\,2]$, $[\bar{1}\,2\,\bar{1}]$ ou $[2\,\bar{1}\,\bar{1}]$), ou {111} (marches parallèles à $[11\bar{2}]$, $[1\bar{2}1]$ ou $[\bar{2}11]$). Ce sont ces dernières, de caractère {111}, qui croissent le moins vite (voir chapitre I paragraphe 6.2.).

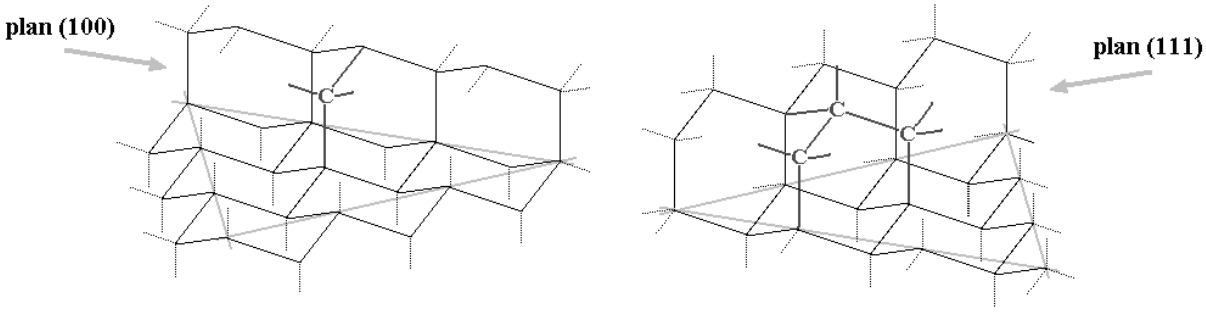


Figure 25 : illustration des différents types de marches sur les surfaces {111}.

La figure 25 illustre le fait que l'avancée des marches ayant un caractère (100) ne nécessite que l'addition d'un seul atome de carbone et peut se faire par un mécanisme semblable à ceux proposés pour les surfaces {100}. L'avancée des marches de type (111) procède par addition d'au moins deux atomes de carbone, ce qui explique qu'elles croissent moins vite (même si la propagation le long de ces marches peut se faire par additions successives d'un seul carbone). Plusieurs auteurs ont calculé les énergies d'adsorption de divers précurseurs sur des sites mono et bi-radicalaires situés le long de ces marches (sur la terrasse ou sur le plan vertical) [169,181,182]. Sur les sites mono-radicalaires, les vitesses d'adsorption de différentes espèces radicalaires dépendent linéairement de leur nombre d'atomes, c'est à dire que le carbone atomique est l'espèce la plus réactive. Les espèces non-radicalaires comme C_2H_2 s'adsorbent à des vitesses inférieures de deux ordres de grandeur à celles des radicaux [169,181]. Cependant, l'énergie d'adsorption de C_2H_2 sur les sites bi-radicalaires est supérieure à celle de CH_3, ce qui signifie que son adsorption sur des sites spécifiques est en compétition avec celle de CH_3 pendant la croissance [182].

6.2.1 Croissance par addition de CH_3

Le premier mécanisme de croissance sur les faces {111} avec CH_3 a été proposé par Tsuda et al [139]. Ils supposent que la cristallisation procède en deux étapes : la surface est d'abord recouverte de groupes méthyles (soit par abstraction et addition de CH_3 soit par insertion directe de CH_2 dans la liaison C-H de surface), puis l'attaque d'un cation méthyle (de la phase gaz ou de la surface) permet aux trois méthyles adjacents de se lier spontanément pour former la structure diamant. Ce mécanisme est maintenant considéré comme improbable, étant données les contraintes stériques auxquelles sont soumis trois méthyles adjacents et la faible densité d'espèces ionisées dans les systèmes HFCVD.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Huang et al [140] ont proposé des mécanismes sur les marches des surfaces {111}. Le premier comprend l'addition de CH_3 suivie d'une réaction d'abstraction pour former CH_2. La répétition de la même séquence permet d'aboutir à la formation d'une chaîne $-CH_2-CH_2^{\bullet}$. L'étape suivante, où cette chaîne s'incorpore dans la structure diamant, possède une barrière d'énergie conséquente de 80 kcal.mole^{-1}. Ils ont également étudié l'addition de deux radicaux méthyles sur deux sites adjacents, suivie de l'attaque du CH_3 par $CH_2^{\bullet}$, mais la barrière d'énergie reste de 70 kcal.mole^{-1}. Pour annuler cette énergie, il faut que les deux CH_3 adsorbés soient convertis en $CH_2^{\bullet}$ (figure 26), ce qui est peu probable et ne permet pas d'expliquer les vitesses de croissance expérimentales. Pour l'instant, aucun mécanisme de croissance sur les marches (111) par addition de CH_3 pouvant expliquer les vitesses de croissance n'a été proposé.

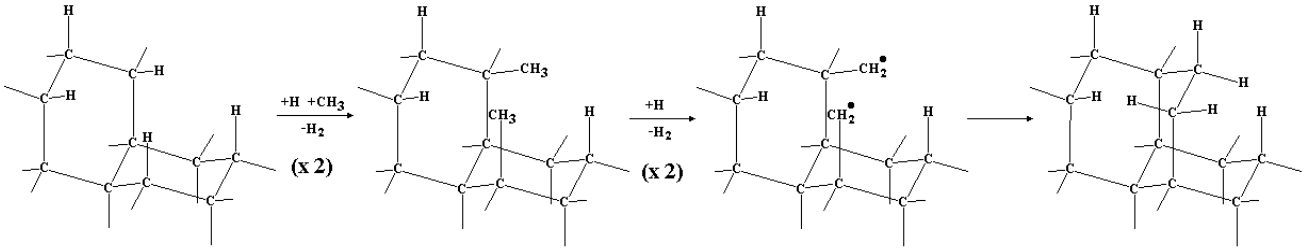


Figure 26 : croissance sur une marche (111) par addition de CH_3, d'après Huang et al [140].

6.2.2 Croissance par addition de C_2H_2

Huang et al [141] ont proposé un mécanisme de croissance (figure 27) sur une marche de la surface (111), c'est à dire un site ayant un caractère local (110). Il consiste en l'addition successive de deux C_2H_2 et procède sans barrière d'énergie, sauf pour la première étape d'abstraction.

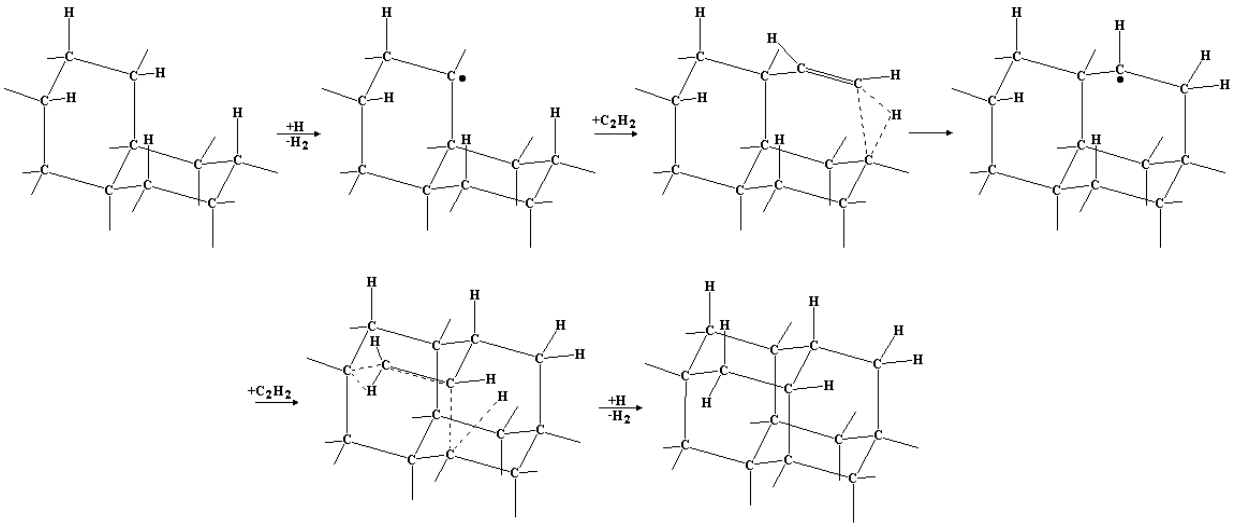


Figure 27 : mécanisme de croissance sur une marche (111) proposé par Huang et al [141].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Ce modèle est controversé : Harris et Belton [142] ont argumenté que l'endothermicité de la réaction d'addition C_2H_2 est balancée par une forte baisse d'entropie, ce qui rend cette étape fortement réversible. Le mécanisme présenté figure 27 se compose de deux types d'addition, avec formation de deux ou trois liaisons C-C. Les simulations Monte-Carlo de Frenklach [143] suggèrent que la vitesse de croissance puisse être expliquée par l'addition de C_2H_2 à trois centres. Les calculs plus récents de Chang et al [144] montrent que lors de l'addition à deux centres, la migration de H sur la couche supérieure est peu probable (Ea ≈ 37 kcal.mole^{-1}), mais que la formation d'une liaison entre le radical C_2H_2 et un site radicalaire adjacent se fait sans énergie d'activation. La croissance procède donc plus facilement par formation d'un deuxième site radicalaire ou par adsorption de C_2H. De même, l'addition à trois centres, qui comprend deux fermetures de cycle accompagnées d'une migration de H et de la désorption de H_2, est assez improbable aux températures utilisées en CVD (Ea ≈ 37 et 31 kcal.mole^{-1} [144]).

Après l'addition d'un radical méthyle suivie de l'abstraction d'un de ces hydrogènes, l'addition de C_2H_2 permet la croissance avec une énergie d'activation de 30 kcal.mole^{-1} [140] (figure 28). Cependant, l'addition peut également se faire selon un chemin réactionnel plus favorable qui génère une faute d'empilement (cyclohexane en configuration bateau).

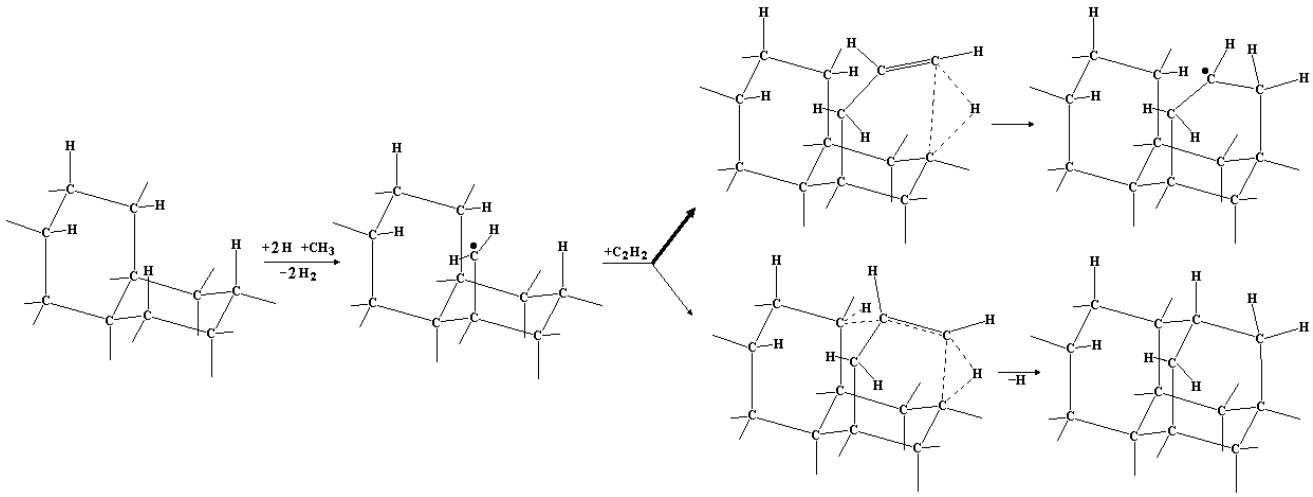


Figure 28 : addition de C_2H_2 en présence de $CH_2^{\bullet}$ [140]

6.3. Croissance sur les faces {110}

Les surfaces {110} sont rarement observées sur les films de diamant car se sont les faces qui croissent le plus vite. On peut alors penser que les mécanismes d'incorporation de carbone y sont plus rapides que sur les autres faces. Cependant, ces faces contiennent souvent de nombreux défauts cristallins et sont rugueuses. A l'échelle atomique, elles sont souvent composées de facettes {111} et de structures plus irrégulières et la vitesse de croissance élevée peut être expliquée par une forte densité de marches et de coins. Les marches sur les surfaces {111} ont la même géométrie locale que les faces {110} et les mécanismes précédemment exposés sont donc valables pour les surfaces {110}. Harris et Belton [142] ont également proposé un mécanisme de croissance par addition de C_2H_2 (figure 29). Le modèle cinétique sans paramètre ajustable, basé sur les réactions analogues en phase gaz, donne des vitesse de croissance de l'ordre de 0,03 μm.h^{-1}.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

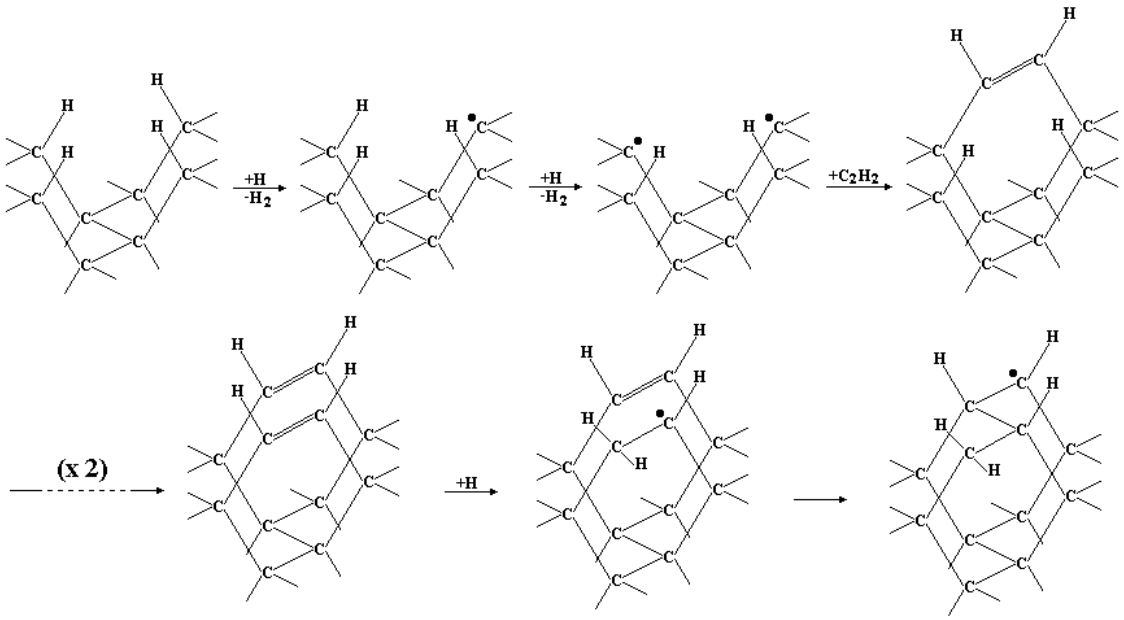


Figure 29 : mécanisme de croissance sur {110} par l'addition de deux C_2H_2 [142].

Ce mécanisme nécessite la formation de sites bi-radicalaires, ce qui limite son efficacité. De plus l'étape où l'hydrogène attaque l'éthylène forme un radical éthyle qui peut facilement désorber [143]. Ce mécanisme permet de propager une chaîne de carbone dans une direction privilégiée. Notons que lorsque deux chaînes se rejoignent, il faut qu'une espèce mono-carbonée remplisse l'espace laissé à la jonction ou que des espèces C_2 soient mobiles le long de la chaîne [145].

6.4. Discussion sur les mécanismes de croissance

D'après les mécanismes exposés précédemment, il apparaît que la croissance sur les surfaces {100} est mieux comprise que sur les faces {110} et {111}. Un certain nombre de conclusions ressortent de ces études, au niveau de l'adsorption des précurseurs hydrocarbonés et de leur incorporation dans la maille diamant.

- Sur les faces {100}, l'adsorption de CH_3 dans une configuration stable ne requiert que la présence d'un site mono-radicalaire, alors que celle de C_2H_2 nécessite la présence d'un site bi-radicalaire. Si la croissance de diamant est effectuée dans des systèmes où les flux d'hydrogène atomique sont faibles (systèmes d'EJM), la fréquence de formation de sites bi-radicalaires est relativement lente et l'on peut s'attendre à une faible réactivité de l'acétylène.

- Sur les surfaces {111}, la croissance est plus délicate puisqu'il faut ajouter au moins deux atomes de carbone pour la propager, ce qui tend à favoriser l'acétylène. Actuellement, aucun mécanisme ne permet de rendre compte des vitesses de croissance, ni avec CH_3 ni avec C_2H_2, mais l'adsorption des espèces radicalaires est beaucoup plus rapide et favorable que celle de C_2H_2. Les espèces CH_x x=0-3 sont donc plus réactives vis-à-vis de ces surfaces.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

- La croissance sur les faces {100} et en particulier l'addition de carbone sur les espaces inter-dimères ne se fait qu'en présence de sites bi-radicalaires (par l'addition de CH_3 ou migration d'un CH_2). La formation de ces sites est probablement une étape qui limite la vitesse de croissance [162], d'autant plus que le flux d'hydrogène atomique est faible. L'addition et l'incorporation sur les surfaces {111} requiert également la présence de ces sites ou celle de précurseurs poly-radicalaires.

- Notons enfin que les mécanismes de migration radicalaire et de transfert d'hydrogène sont beaucoup plus rapides que les fréquences d'abstraction et d'addition de l'hydrogène et des radicaux méthyles. Par exemple, un radical primaire se réarrange, si possible, en radical secondaire ou tertiaire par transfert d'hydrogène sur un carbone voisin. Les sites radicalaires peuvent migrer, en particulier le long des chaînes de dimères sur les faces {100}. Frenklach et al [161] ont suggéré que ces mécanismes peuvent aider l'incorporation des précurseurs carbonés, mais également permettre la recombinaison de deux sites radicalaires. L'incorporation de CH_3 n'est donc pas directement liée à la probabilité de réaliser une abstraction régiospécifique, mais plutôt à la fréquence de formation de sites radicalaires sur une chaîne de dimères.

Le principal désaccord entre les constatations expérimentales et les études théoriques sur la croissance de diamant provient du fait que les faces {100} et {111} croissent à des vitesses similaires par incorporation de CH_3 [50,51] (voir paragraphe IV.5.3), alors que cela nécessite respectivement l'addition de un ou deux atomes de carbone. Les simulations de croissance Monte-Carlo réalisées par Battaile et al [164-167] montrent que la nucléation sur les faces {111} planes nécessite la présence de C_2H_2, même si la progression des marches se fait essentiellement par ajouts de CH_3. Cependant, les paramètres qui permettent de rendre compte des vitesses de croissance expérimentales des faces {111} et {110} à partir de CH_3 conduisent à des vitesses de croissance pour les faces {100} anormalement élevées. Un bon accord avec l'expérience n'est possible qu'en incluant des réactions de gravure par l'hydrogène atomique, qui affectent peu les vitesses dans les directions <111> et <110>. Deux hypothèses se présentent alors :

- Soit l'hydrogène atomique favorise la migration des groupements de surface par rapport à leur attaque et à leur désorption et les mécanismes de croissance sur {111} à partir de CH_3 ne reflètent pas la réalité expérimentale. Par exemple, la structure de la surface 3lp-C(111) peut être multiple et présenter différentes reconstructions en fonction de la fraction CH_3:CH.

- Soit les faces {100} sont beaucoup plus sensibles à la gravure par l'hydrogène atomique que ne le sont les faces {110} et {111}. Dans ce cas, les mécanismes de gravure limitent leur vitesse de croissance et contrôle leur morphologie.

Ceci pose la question du rôle de l'hydrogène atomique dans le développement des morphologies des surfaces {100}. Ces surfaces étant souvent planes à l'échelle atomique, il est important de comprendre si ce résultat est une conséquence de l'attaque par H ou de la diffusion assistée par H.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

7. Croissance bidimensionnelle des faces {100}

Les films épitaxiés à faible vitesse sont souvent plans à l'échelle atomique, particulièrement sur les faces {100}. Il apparaît que la concentration de défauts incorporés est proportionnelle à la rugosité des surfaces : il est donc important de comprendre les mécanismes qui permettent au film de croître de façon bidimensionnelle. La synthèse de diamant se fait à des températures d'environ 1200 K, alors que sa température de Debye est de 1860 K. Ceci contraste avec les températures utilisées pour la croissance d'autres cristaux, généralement de l'ordre de deux fois la température de Debye. Ceci suggère que les espèces adsorbées n'ont pas l'énergie thermique nécessaire pour surmonter les barrières d'énergie de migration. Si l'on considère que le précurseur carboné s'incorpore dans la matrice de diamant à l'endroit de l'impact sur sa surface, les films obtenus devraient être rugueux et contenir de nombreux défauts.

7.1. Morphologie des surfaces {100} après croissance

Signalons au préalable qu'une fois la croissance CVD arrêtée, une couche de carbone non-diamant se dépose sur la surface pendant son refroidissement [168]. L'observation de ces surfaces nécessite généralement de les traiter par un plasma H_2 pendant environ 1 minute afin d'enlever ce dépôt, et de les recuire à des températures modérées pour désorber l'hydrogène faiblement lié. Leur analyse ne permet donc pas de rendre compte de l'état exact de la surface pendant l'épitaxie, mais sa morphologie donne des indications sur les mécanismes de croissance.

Les études STM des surfaces {100} épitaxiées par CVD montrent souvent des surfaces planes composées de domaines reconstruits (2x1) équivalents par rotation de 90° et séparés par des marches mono-atomiques parallèles aux directions <110> [146,147]. Ces larges domaines atomiquement plans montrent que la croissance par avancées latérales des marches est plus rapide que la nucléation de nouvelles terrasses [123]. Cette croissance bi-dimensionelle est favorisée par la désorientation (plus grand nombre de marches atomiques), une faible concentration d'hydrocarbures (faible probabilité de nucléation) et une température de surface élevée (1200°C) [151]. Elle peut être observée sur des surfaces faiblement désorientées (<1°), ce qui suggère que les précurseurs migrent sur de grandes distances [148,150].

Les observations STM révèlent également une asymétrie dans la répartition des marches de type S_A et S_B [92,108,123] (voir figure 30). Les surfaces sont majoritairement couvertes de rangées de dimères plutôt que de chaînes de dimères, c'est à dire que la longueur des marches S_A est supérieure à celle des marches S_B. Ceci indique que la croissance se produit bien sur des surfaces reconstruites (2x1) et qu'elle procède principalement par extension des rangées de dimères (avancée des marches S_B). Les marches S_A et S_B sont rugueuses, ce qui montre que l'addition de dimères se produit à la fois sur les marches S_A et S_B, mais que les chaînes de dimères sont moins stables que les rangées dans les conditions de croissance. Les marches S_B avancent plus rapidement que les marches S_A et les recouvrent, on observe alors des phénomènes de regroupement de marches [150,151] (ce « step bunching » peut également être observé dans le cas où les marches sont épinglées par des défauts).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

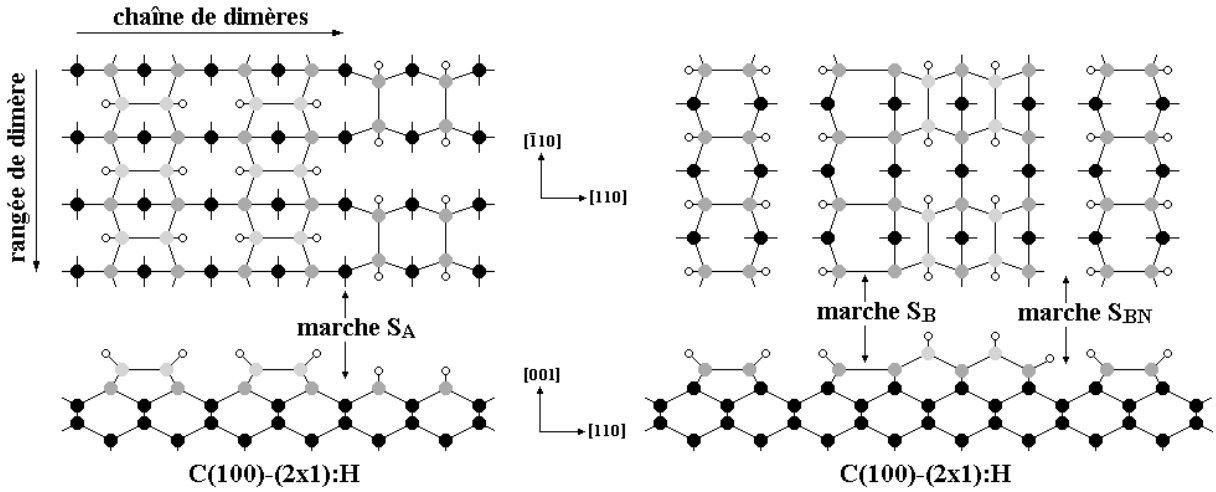


Figure 30 : représentation schématique des surfaces C(100)-(2x1):H, montrant les rangées et les chaînes de dimères, ainsi que des marches mono-atomiques de type S_A (parallèles aux rangées de dimères de la couche supérieure), S_B (parallèles aux chaînes de dimères de la couche supérieure) et S_{BN} (non-reconstruites).

Ce résultat est confirmé par le fait que dans certaines conditions de croissance, des surfaces {100} montrent un diagramme de diffraction (2x1) à un seul domaine, correspondant à la présence de marches D_B (marches doubles) [152]. Ce type de croissance produit des films de haute qualité, contenant moins de défauts cristallins que ceux obtenus par d'autres modes de croissance. Les surfaces {111} épitaxiées peuvent également développer des domaines plans à l'échelle atomique [147].

7.2. Morphologie des surfaces lissées par plasma hydrogène

Suivant les conditions, les faces {100} et {111} soumises à un plasma hydrogène pur peuvent devenir planes à l'échelle atomique [153-157], mais également développer une rugosité importante [156-158] ou des facettes {111} sur les surfaces {100} et {110} [121,122]. L'hydrogène atomique produit par filament chaud peut également lisser ces surfaces, mais avec une efficacité plus faible étant donné que le flux généré est inférieur à celui des réacteurs MWCVD.

L'effet de l'hydrogène atomique sur les surfaces dépend de la température [80]. A basse température, il rugosifie les surfaces {100} et provoque l'apparition de creux de forme pyramidale à base carrée. Dans une gamme de température de 700 à 900°C, les surfaces {100} (diamants naturels, HPHT ou CVD) se lissent et développent des domaines reconstruits (2x1) séparés par des marches [57,88,93,159]. A plus haute température (à partir de 850-1000°C [57,80,159]), la surface recommence à se rugosifier, probablement à cause de l'augmentation des vitesses de désorption et développent aussi des creux de forme pyramidale. L'hydrogène atomique permet de développer des surfaces planes aux températures utilisées en CVD, mais plusieurs phénomènes peuvent expliquer la planéité des surfaces : l'attaque anisotrope de l'hydrogène, la gravure suivie de la re-déposition d'espèces carbonées, la diffusion de surface des espèces adsorbées et leur incorporation préférentielle au niveau des marches...

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

7.3. Attaque anisotrope de l'hydrogène atomique

Les surfaces {100} lissées par plasma hydrogène montrent des structures C(100)-(2x1):H sur des terrasses de taille similaires [148], séparées par des marches atomiques parallèles aux directions <110> [159]. Certaines études montrent également le regroupement de marches sur quelques mono-couches de hauteur [57,159] et mettent en évidence la propagation latérale de marches mono-atomiques. La plupart des auteurs ont attribué cet effet à l'attaque anisotrope de l'hydrogène atomique sur les marches.

Les images STM de ces surfaces révèlent souvent des marches S_B rugueuses alors que les marches S_A et D_A sont lisses. Ceci prouve que l'attaque de l'hydrogène atomique a lieu préférentiellement le long des rangées de dimères, et explique que la longueur des marches S_A soit la plus importante. Cette constatation explique la croissance par avancée de marches S_B. En effet, les marches S_A peuvent difficilement progresser puisque la vitesse d'attaque de l'hydrogène est maximale le long des rangées de dimères.

7.4. Diffusion de surface

Il a été montré que dans certains cas, le mécanisme dominant le changement de morphologie des diamants traités sous hydrogène était la diffusion de surface assistée par hydrogène [57,156,157]. Notamment, des micro-cristaux rugueux traités sous plasma hydrogène développent des faces cristallographiques bien définies sans perte de poids ou changement de dimension, dans des conditions qui ne permettent pas d'expliquer ces modifications par la re-déposition d'espèces gravées. Cette diffusion est maximale à des températures approchant celle où l'attaque devient significative [57]. Pendant la croissance, l'incorporation de CH_3 et de C_2H_2 sur les surfaces (100)-(2x1):H conduit à la formation de dimères pontés par CH_2 et par $>C=CH_2$. La migration d'un groupement CH_2 (dimère ponté) sur un dimère hydrogéné voisin n'est possible qu'en présence d'une liaison pendante, mais l'énergie d'activation reste prohibitive [160]. Par contre, la migration de ces espèces est possible en présence de sites bi-radicalaires [161].

Les deux mécanismes de diffusion présentés figure 31 [161] sont plus rapides que la fréquence d'addition de l'hydrogène atomique et leur vitesse est limitée par la formation des sites bi-radicalaires. Les groupements $>C=CH_2$ migrent par le même mécanisme que CH_2 et à peu près à la même vitesse. De plus, l'attaque de $>C=CH_2$ par l'hydrogène atomique le transforme en CH_2, qui peut continuer à migrer. Frenklach et al [161] montrent que la vitesse de migration est isotrope, le long des chaînes ou des rangées de dimères, et calculent une longueur de migration moyenne d'environ 10 Å (dans les conditions de croissance et à des températures de 1100 à 1300 K), en accord avec l'expérience qui suggère des longueurs maximales de 20-40 Å [150]. En dessous de 850 K, la première étape de ce mécanisme est plus lente que la fréquence d'addition de l'hydrogène atomique, ce qui limite les longueurs de migration. En l'absence d'hydrocarbure, elles sont augmentées de plusieurs ordres de grandeurs (jusqu'à 10^5 Å), ce qui explique le lissage par plasma H_2.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

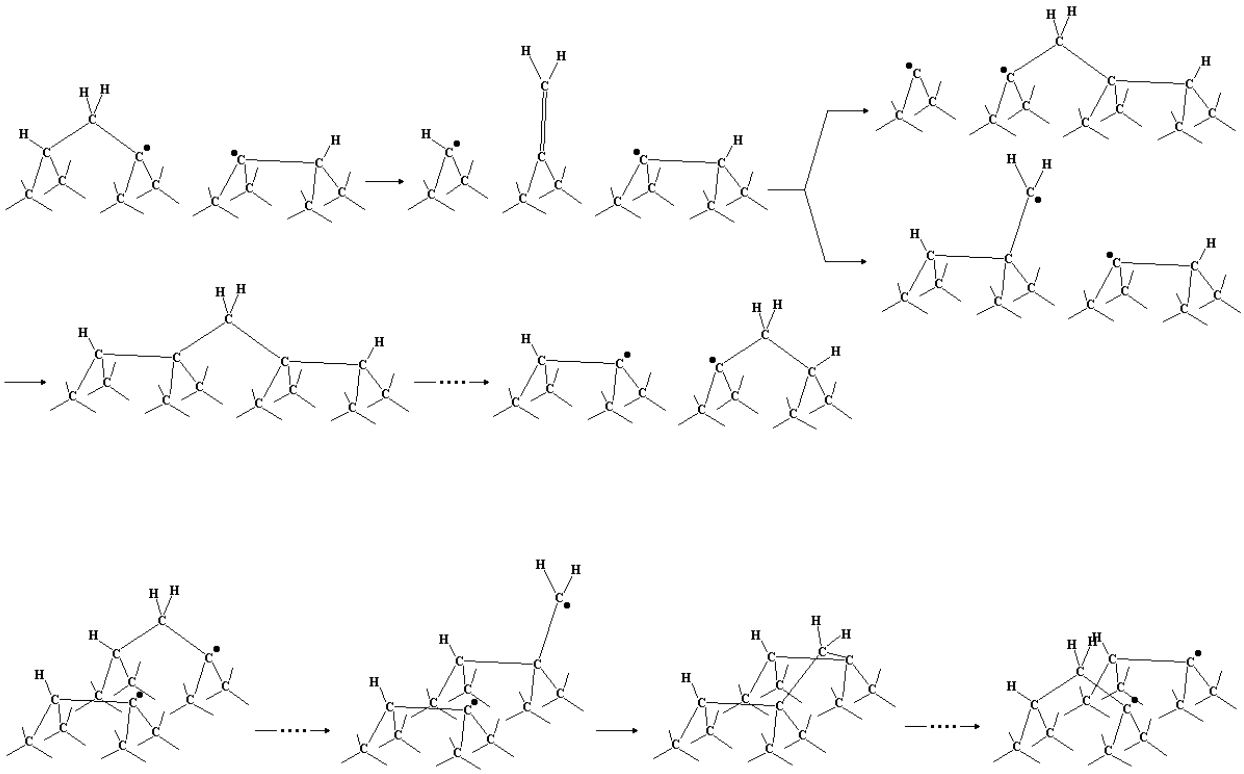


Figure 31 : migration d'un groupement CH_2 le long d'une chaîne ou d'une rangée de dimères en présence d'un site bi-radicalaire, d'après [161].

Ces mécanismes permettent de rendre compte de la diffusion assistée par l'hydrogène. Ainsi, les groupements adsorbées peuvent migrer sur la surface jusqu'à ce qu'ils rencontrent une marche atomique, se combinent avec un autre groupement et forment un dimère isolé, ou soient attaqués par l'hydrogène atomique et désorbent.

D'un point de vue cinétique, les dimères en bout de rangée sont stables par rapport aux dimères isolés. Ces derniers sont transformés en groupements $>C=CH_2$ mobiles sous l'action de l'hydrogène atomique, suivant le mécanisme présenté figure 32 [72,161]. La première étape se fait par rupture successive plutôt que simultanée des deux liaisons C-C qui portent le dimère [72]. La transformation des dimères isolés en $>C=CH_2$ est moins rapide que leur de migration et cette étape est limitante.

La migration des dimères isolés ou séparés d'autre dimères par un seul espace procède selon un mécanisme globalement exothermique. Par contre, il est fortement endothermique pour un dimère situé à la fin d'une chaîne et ne se fait pas. Les dimères isolés sont donc convertis en $>C=CH_2$ qui migrent sur la surface, certains étant attaqués par H, d'autres étant convertis en CH_2 qui continuent à migrer vers les marches atomiques. Ce mécanisme permet de rendre compte des observations expérimentales où les dimères sont groupés mais n'explique pas que la croissance de diamant se fasse essentiellement par l'avancée des marches de type S_B.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

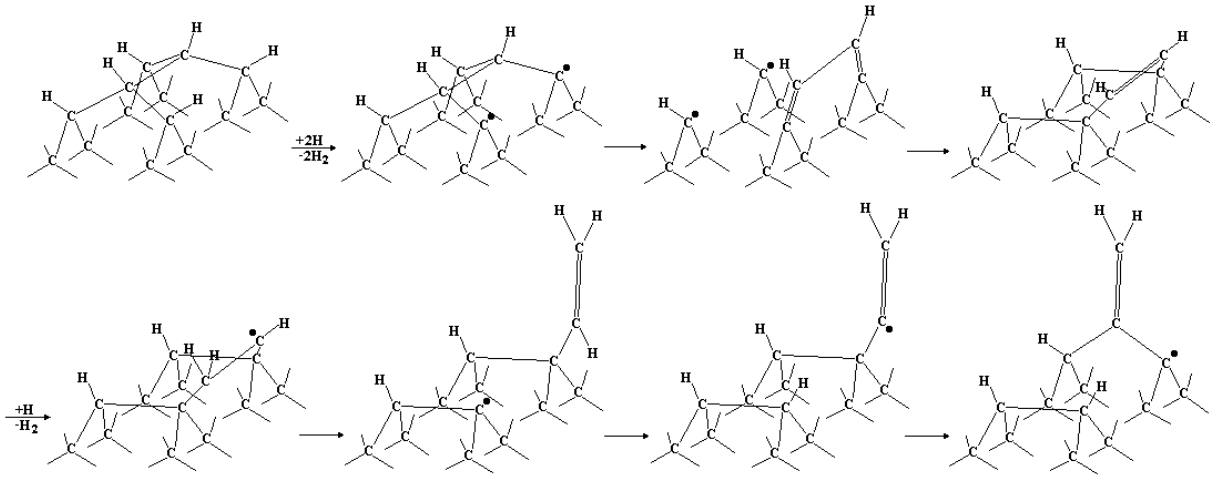


Figure 32 : dimère isolé transformé en >C=CH$_2$ mobile en présence d'un site bi-radicalaire, d'après [72,161].

Cependant, une explication possible est la différence énergétique entre les marches S_A et S_B. Skokov et al ont calculé les énergies de formation d'un site radicalaire et d'adsorption de CH_3 sur les marches S_A et S_B [175]. Ils ont conclu que l'incorporation de CH_3 dans le dimère par le mécanisme de Garrison et al est équiprobable sur ces deux types de marches. L'addition de CH_3 est même un peu moins favorable au niveau des marches S_{BN} à cause des gènes stériques provoquées par l'hydrogène (sur le bord de la marche). Alfonso et al [137] ont obtenu des résultats similaires, montrant que l'adsorption des hydrocarbures sur les terrasses ou les différents types de marches aboutissent à des configurations d'équilibre et des énergies de liaison semblables.

Les espèces migrantes peuvent faire progresser une rangée de dimère de plusieurs façons. Par exemple, deux CH_2 peuvent former un nouveau dimère, CH_2 et >C=CH$_2$ forment un dimère ponté ou encore >C=CH$_2$ reforme un dimère par la réaction inverse de celle de l'attaque des dimères isolés. La modélisation de ces réactions [175] montre que la formation d'un dimère au bout d'une rangée est irréversible ($K=10^6$ à 1200 K), mais également plus favorable que sa formation au bout d'une chaîne. Les espèces migrantes sont donc attirées vers les marches S_B où elles reforment un dimère par des mécanismes très rapides et exothermiques.

En conclusion, la question de savoir si la croissance bidimensionnelle des surfaces {100} est principalement due à l'attaque de l'hydrogène atomique ou à la diffusion de surface assistée par l'hydrogène atomique reste ouverte. Les preuves directes des phénomènes de migration pendant la croissance, ainsi que les mesures in-situ de l'état de la surface et de son hydrogénation, sont particulièrement difficiles à obtenir dans les conditions CVD. Il est probable que ces deux mécanismes participent au développement des morphologies planes des surfaces {100}. Notons que ces faibles rugosités sont également obtenues après des épitaxies à basse température [183] ou sur les faces {111} [113], ce qui ne favorise pas les mécanismes de migration [161]. L'utilisation de flux d'hydrogène atomique plus faibles devrait faciliter les réactions de gravure par rapport aux mécanismes de migration (fréquence de formation de sites bi-radicalaires faible), il n'est donc pas sûr qu'il soit possible d'obtenir des surfaces planes par épitaxie par jets moléculaires.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

8. Synthèses en régime moléculaire

La croissance de diamant dans des systèmes opérant à très basse pression a déjà fait l'objet de quelques études dont les buts étaient d'analyser les mécanismes de croissance ou de comparer la réactivité de différents précurseurs carbonés.

La première synthèse de diamant dans ces conditions a été réalisée par Lee et al [184] dans le but de comparer la réactivité des radicaux méthyle et de l'acétylène. Leur système se composait d'une chambre ultra-vide (UHV) dans laquelle l'hydrogène atomique était produit par une décharge luminescente et les radicaux méthyle par pyrolyse d'un mélange d'hélium et d'azométhane. Le flux de radicaux méthyle était estimé à 10^{16} s^{-1} sur une surface de 0,5 cm de diamètre, mais celui de l'hydrogène atomique n'a pas été quantifié. Ils ont montré que la croissance de diamant n'est possible qu'en présence d'hydrogène atomique et de radicaux méthyle, à des températures supérieures à 500°C (vitesse maximale entre 650 et 850°C). Dans les mêmes conditions, l'acétylène ne permet pas la croissance, ce qui confirme la plus grande réactivité de CH_3. Ces expériences n'ont pas été menées sur des substrats diamant mais sur un substrat silicium abrasé avec de la poudre de diamant. Les particules de diamant épitaxiées étaient de bonne qualité cristallographique bien que leur analyse en spectrométrie Raman mit en évidence la présence de graphite.

Loh et al [185-187] ont étudié les mécanismes de croissance du diamant en utilisant des techniques d'épitaxie par jets moléculaires semblables à celles de Lee et al. Sur des substrats silicium, les radicaux méthyles permettent dans un premier temps de former du carbure du silicium, puis de déposer du graphite. L'hydrogène atomique n'attaque que très lentement le carbone graphite (probabilité de 10^{-4}) mais inhibe sa formation [185]. La croissance de films de diamant est possible en utilisant simultanément des flux d'hydrogène atomique et de radicaux méthyle dans des proportions $H:CH_3$ d'environ 10:1 [186]. Le flux d'hydrogène atomique est estimé à 10^{17} $cm^{-2}.s^{-1}$ et permet des vitesses de croissance de l'ordre de 0,1 $\mu m.h^{-1}$. Les radicaux méthyle apparaissent beaucoup plus réactifs que l'acétylène ou l'éthylène. Les études de surface [187] démontrent que CH_3 s'adsorbe efficacement sur le diamant, quelle que soit sa température. Sous un flux d'hydrogène atomique, les méthyles adsorbés subissent des réactions d'échange d'hydrogène et peuvent désorber sous forme de CH_4. Cette désorption est moins significative à partir d'environ 800 K et sous faibles flux de H, où ils se décomposent en carbone en libérant H_2. Dans ces conditions, cette décomposition thermique semble importante par rapport aux procédés radicalaires habituellement mis en jeu en CVD, et le rôle de l'hydrogène atomique y est négligeable, servant surtout à empêcher la formation de graphite.

Nishimori et al [188] ont homoépitaxié des films de diamant par la seule décomposition thermique du méthane sur des substrats diamant HPHT. Leurs expériences consistent à chauffer le diamant à haute température dans une enceinte UHV, sous un flux de CH_4 (pression d'environ 5.10^{-6} Torr). Les vitesses de croissance sont extrêmement lente, de 1 à 2 $Å.h^{-1}$ pour des températures de 1000 à 1350°C. L'énergie d'activation de la croissance étant proche de celle de la désorption de l'hydrogène (15 contre 21 $kcal.mole^{-1}$) et la vitesse de croissance ne dépendant pas du flux de CH_4, ils concluent que l'étape qui limite la croissance dans ces conditions est la désorption de H_2 de la surface plutôt que l'adsorption de CH_4 [189].

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Divers essais ont été réalisés pour augmenter la vitesse de croissance. La désorption de l'hydrogène assistée par impact électronique (200 eV) permet de l'accroître d'un facteur 2 à 5 mais dégrade la qualité du film [190]. L'activation du méthane (décomposition par impacts électroniques), associée à la désorption de l'hydrogène par impacts électroniques, permet d'augmenter la vitesse de croissance d'un facteur 1000 (seuls les ions positifs et les radicaux peuvent participer à la croissance dans ces conditions). Dans ce cas, le film contient un taux important de carbone amorphe. La meilleure façon d'améliorer la vitesse de croissance sans dégrader la qualité des films est de les soumettre à un flux d'hydrogène atomique en plus de celui de CH_4 [190]. La vitesse augmente alors d'un facteur 5 pour une pression de 1.10^{-4} Torr de H_2. L'effet combiné de l'hydrogène atomique et du méthane activé n'est pas rapporté dans leurs publications. Ces mêmes auteurs ont également démontré la possibilité d'épitaxier des films dopés n au phosphore [191]. Leur synthèse est effectuée sous flux de CH_4 dans les conditions décrites précédemment, en ajoutant du tri-n-butylphosphine (5.10^{-6} Torr). Les mesures de conductivité électrique et d'effet Hall prouvent l'incorporation et l'activation d'un dopant n peu profond (0,12 eV), mais les mobilités électroniques sont faibles : 20 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour $1,6.10^{18}$ électrons cm^{-3}. Cette énergie d'activation est assez différente de celle obtenue après croissance CVD, mais la couche dopée, analysée en AFM et XPD [192], est de bonne qualité cristallographique. Il faut également noter que cette croissance constitue l'un des rares exemples de dopage n au phosphore sur les faces diamant {100}.

Les études de Lee et al et de Loh et al démontrent que la formation de diamant à des vitesses acceptables est possible dans des systèmes d'EJM, à condition d'utiliser simultanément des flux d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles. Les débits utilisés sont relativement faibles (1/50 à 1/5 sccm), mais sont dirigés sur des surfaces restreintes, inférieures à 0,5 cm de diamètre, afin de maximiser leurs flux. Les vitesses de croissance mesurées par Loh et al sont proches de celles obtenues en HFCVD, mais la qualité cristallographique de ces films n'a pas été optimisée. Il faut noter que dans ces conditions, la décomposition thermique des précurseurs carbonés semble jouer un rôle prépondérant par rapport aux mécanismes radicalaires. Les expériences de Nishimori et al montrent que la croissance de diamant en EJM est limitée par la désorption de l'hydrogène de surface. L'hydrogène atomique permet d'augmenter les vitesses de croissance, en libérant des sites actifs sur la surface, sans dégrader la qualité des films. Ces études montrent également que la vitesse de cristallisation suit une loi d'Arrhenius jusqu'à des températures de 1350°C. La température optimale d'environ 1200 K utilisée en CVD n'est pas intrinsèque à la formation de diamant, mais est peut être dictée par les problèmes de formation de carbone sp^2 aux joints de grains ou par la présence de trace d'oxygène dans le réacteur.

9. Conclusion générale

La synthèse de diamant dans les réacteurs HFCVD et MWCVD à partir d'un mélange gazeux H_2/CH_4 permet d'épitaxier des films de bonne qualité cristallographique à des vitesses de quelques $\mu m.h^{-1}$. Dans ce chapitre, nous avons exposé différents résultats qui permettent de conclure que cette croissance procède par un jeu complexe de réactions chimiques entre les radicaux méthyle, l'hydrogène atomique et la surface diamant. L'utilisation de ces systèmes opérant à des pressions de quelques dizaines de Torr permet d'obtenir des flux d'espèces réactives sur la surface en croissance très élevés : de plus de 100 $sccm.cm^{-2}$ pour H et d'environ 1 $sccm.cm^{-2}$ pour CH_3.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Il faut noter que les radicaux méthyles ne sont pas les seuls précurseurs permettant la croissance de diamant. Peu d'études théoriques se sont intéressées à la réactivité d'espèces poly-radicalaires puisque leur concentration en phase gaz n'est pas suffisante pour expliquer les vitesses de croissance. Pour un composé CH_x, sa stabilité (enthalpie libre de formation) diminue avec x et son encombrement stérique augmente avec x. Par exemple, CH_2 et CH peuvent s'insérer dans un site bi-radicalaire situé entre deux dimères pontés [173], ce qui n'est pas possible pour CH_3. De même, la vitesse d'adsorption de CH_x sur une marche activée d'une surface (111) décroît quand x augmente [169] et sa probabilité de désorption augmente avec x. La plupart des réactions à la surface du diamant sont similaires à leurs analogues en phase gaz. Ainsi, CH_2, CH et C pourraient s'insérer directement dans les liaisons C-H, supprimant l'étape de formation du site radicalaire. Un mécanisme d'insertion successive de C dans deux liaisons C-H de surface a été postulé pour expliquer la croissance CVD activée par Cl [170]. La modélisation de certains plasmas thermiques montrent également que la croissance peut être essentiellement due à l'incorporation de C, et que CH_2 y contribue également de façon non négligeable [171]. Ces espèces poly-radicalaire particulièrement instables pourraient permettre d'augmenter les vitesses de croissance dans les systèmes d'EJM.

La synthèse de diamant par EJM, c'est à dire dans des réacteurs opérant à très basse pression où les régimes d'écoulement des gaz sont moléculaires, n'a fait l'objet que de peu d'études. En dépit d'une vitesse de croissance relativement lente par rapport aux systèmes CVD, elle présente plusieurs avantages, notamment pour la synthèse de films destinés aux applications électroniques :

- L'utilisation in situ de techniques d'analyse de surfaces, ce qui facilite le contrôle de la croissance et l'optimisation des conditions de synthèse.

- Le choix de la nature chimique des différentes espèces et des précurseurs carbonés, ainsi que la possibilité de modifier leurs flux indépendamment les uns des autres. Ceci pourrait permettre de minimiser la formation de défauts comme les macles (probablement liées à l'acétylène), et de ne pas modifier les conditions de croissance lors de l'introduction de dopants.

- La réduction de l'incorporation d'impuretés dans le film puisque l'activation des gaz se fait à distance du substrat, ce qui permet d'éviter la pollution par les filaments chauds (HFCVD) et de s'affranchir des problèmes de rémanence pendant le dopage (interactions gaz-paroi en HFCVD et MWCVD).

D'après les résultats exposés dans le paragraphe 8, il semble que la croissance de diamant à très basse pression nécessite des flux d'hydrogène atomique et de radicaux méthyle, même si les mécanismes de croissance diffèrent de ceux mis en jeu en CVD. Le chapitre suivant présente l'étude et la caractérisation de différents systèmes permettant de générer des flux de ces espèces radicalaires dans un système d'EJM.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

10. Références bibliographiques

[1] D. G. Goodwin, « Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. II. Atomic hydrogen transport », Journal of Applied Physics 74(11) (1993) 6895-6906

[2] D. G. Goodwin, G. G. Gavillet, « Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment », Journal of Applied Physics 68(12) (1990) 6393-6400

[3] W. L. Hsu, D. M. Tung, « Aplication of molecular beam mass spectrometry to chemical vapor deposition studies », Review of Scientific Instruments 63(9) (1992) 4138-4148

[4] V. Zumbach, J. Schäfer, J. Tobai, M. Ridder, T. Dreier, T. Schaich, J. Wolfrum, B. Ruf, F. Behrendt, O. Deutschman, J. Warnatz, « Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond chemical vapor deposition », The Journal of Chemical Physics 107(15) (1997) 5918-5928

[5] S. J. Harris, A. M. Weiner, T. A. Perry, « Measurement of stable species present during filament-assisted diamond growth », Applied Physics Letters 53(17) (1988) 1605-1607

[6] K. -H. Chen, M. -C. Chuang, C. M. Penney, W. F. Banholzer, « Temperature and concentration distribution of H_2 and H atoms in hot-filament chemical-vapor deposition of diamond », Journal of Applied Physics 71(3) (1992) 1485-1493

[7] L. L. Connell, J. W. Fleming, H. -N. Chu, D. J. Vestyck, E. Jensen, J. E. Butler, « Spatially resolved atomic hydrogen concentrations and molecular hydrogen temperature profiles in the chemical-vapor deposition of diamond », Journal of Applied Physics 78(6) (1995) 3622-3634

[8] U. Lommatzsch, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, R. N. Zare, « Spatial concentration and temperature distribution of CH radicals formed in a diamond thin-film hot-filament reactor », Chemical Physics Letters 320 (2000) 339-344

[9] J. A. Smith, M. A. Cook, S. R. Langford, S. A. Redman, M. N. R. Ashfold, « Resonance enhanced multiphoton ionization probing of H atoms and CH_3 radicals in a hot filament chemical vapour deposition reactor », Thin Solid Films 368 (2000) 169-175

[10] NASA Glenn Research Center. http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/xCEAWeb.html

[11] L. Schäfer, C. -P. Klages, U. Meier, K. Kohse-Höinghaus, « Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond », Applied Physics Letters 58(6) (1991) 571-573

[12] S. J. Harris, A. N. Weiner, « Reaction kinetics on diamond : Measurement of H atom destruction rates », Journal of Applied Physics 74(2) (1993) 1022-1026

[13] C. Wolden, K. K. Gleason, « Heterogeneous formation of atomic hydrogen in hot-filament diamond deposition », Applied Physics Letters 62(19) (1993) 2329-2331

[14] W. L. Hsu, « Mole fraction of H, CH_3, and other species during filament-assisted diamond growth », Applied Physics Letters 59(12) (1991) 1427-1429

[15] F. G. Celii, J. E. Butler, « Hydrogen atom detection in the filament-assisted diamond deposition environment », Applied Physics Letters 54(11) (1989) 1031-1033

[16] R. Gat, J. C. Angus, « Hydrogen atom recombination on tungsten and diamond in hot filament assisted deposition of diamond », Journal of Applied Physics 74(10) (1993) 5981-5989

[17] S. J. Harris, D. N. Belton, A. M. Weiner, S. J. Schmieg, « Diamond formation on platinum », Journal of Applied Physics 66(11) (1989) 5353-5359

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[18] K. Tankala, T. DebRoy, « Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond », Journal of Applied Physics 72(2) (1992) 712-718

[19] S. J. Harris, A. M. Weiner, « Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth », Journal of Applied Physics 67(10) (1990) 6520-6526

[20] W. Piekarczyk, R. Roy, R. Messier, « Application of thermodynamics to the examination of the diamond CVD process from hydrocarbon-hydrogen mixtures », Journal of Crystal Growth 98 (4) (1989) 765-776

[21] P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, « Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition », Diamond and Related Materials 1(1) (1991) 1-12

[22] F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H. -t. Wang, J. E. Butler, « Infrared detection of gaseous species during the filament-assisted growth of diamond », Applied Physics Letters 52(4) (1988) 2043-2045

[23] C. A. Rego, P. W. May, C. R. Henderson, M. N. R. Ashold, K. N. Rosser, N. M. Everitt, « In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in CVD of diamond as a function of filament temperature », Diamond and Related Materials 4 (1995) 770-774

[24] H. Toyoda, M. A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson, J. E. Lawler, « Ultraviolet spectroscopy of gaseous species in a hot filament diamond deposition system when C_2H_2 and H_2 are the input gases », Journal of Applied Physics 75(6) (1994) 3142-3150

[25] P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, « Measurement of the methyl concentration profil in a hot-filament reactor », Applied Physics Letters 67(1) (1995) 144-146

[26] E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, P. Zalicki, Y. Ma, R. N. Zare, « Measurement of absolute CH_3 concentration in a hot-filament reactor using cavity ring-down spectroscopy », Diamond and Related Materials 5 (1996) 373-377

[27] M. A. Childs, K. L. Menningen, L. W. Anderson, J. E. Butler, « Atomic and radical densities in a hot filament diamond deposition system », Journal of Chemical Physics 104 (22) (1996) 9111-9119

[28] F. G. Celii, J. E. Butler, « Direct monitoring of CH_3 in a filament-assisted diamond chemical vapor deposition reactor », Journal of Applied Physics 71(6) (1992) 2877-2883

[29] E. J. Corat, D. G. Goodwin, « Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition », Journal of Applied Physics 74(3) (1993) 2021-2029

[30] J. A. Smith, M. A. Cook, S. R. Langford, S. A. Redman, M. N. R. Ashfold, « Resonance enhanced multiphoton ionization probing of H atoms and CH_3 radicals in a hot filament chemical vapour deposition reactor », Thin Solid Films 368 (2000) 169-175

[31] U. Lommatzsch, E. H. Wahl, T. G. Owano, C. H. Kruger, R. N. Zare, « Spatial concentration and temperature distribution of CH radicals formed in a diamond thin-film hot-filament reactor », Chemical Physics Letters 320 (2000) 339-344

[32] V. Zumbach, J ; Schäfer, J. Tobai, M. Ridder, T. Dreier, T. Schaich, J. Wolfrum, B. Ruf, F. Behrendt, O. Deutschman, J. Warnatz, « Experimental investigation and computational modeling of hot filament diamond chemical vapor deposition », Journal of Chemical Physics 107 (15) (1997) 5918-5928

[33] J. A. Smith, E. Cameron, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich, N. V. Suetin, « On the mechanism of CH_3 radical formation in hot filament activated CH_4/H_2 and C_2H_2/H_2 gas mixtures », Diamond and Related Materials 10 (2001) 358-363

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[34] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, « Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor », Journal of Applied Physics 76(11) (1994) 7567-7577

[35] M. N. R. Ashfold, P. W. May, J. R. Petherbridge, K. N. Rosser, J. A. Smith, Y. A. Mankelevich, N. V. Suetin, « Unravelling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition », Physical Chemistry Chemical Physics 3 (2001) 3471-3485

[36] D. S. Dandy, M. E. Coltrin, « Effects of temperature and filament poisoning on diamond growth in hot-filament reactors », Journal of Applied Physics 76(5) (1994) 3102-3112

[37] S. J. Harris, « Mechanism for diamond growth from methyl radicals », Applied Physics Letters 56(23) (1990) 2298-2300

[38] M. Frenklach, H. Wang, « Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition », Physical Review B 43(2) (1991) 1520-1545

[39] S. J. Harris, A. M. Weiner, T. A. Perry, « Filament-assisted diamond growth kinetics », Journal of Applied Physics 70 (3) (1991) 1385-1391

[40] S. J. Harris, A. M. Weiner, « Diamond growth rates vs. acetylene concentrations », Thin Solid Films 212(1-2) (1992) 201-205

[41] E. A. Evans, J. C. Angus, « Microbalance studies of diamond nucleation and growth rates », Diamond and Related Materials 5 (1996) 200-205

[42] L. R. Martin, M. W. Hill, « A flowtube study of diamond film growth : methane versus acetylene », Journal of Materials Science Letters 9 (1990) 621

[43] S. J. Harris, L. R. Martin, « Methyl versus acetylene as diamond growth species », Jouranl of Materials Research 5 (1990) 2313-2319

[44] J. J. Wu, F. Chau-Nan Hong, « Direct identification of diamond growth precursor using almost pure CH_4 or C_2H_2 near growth surface », Applied Physics Letters 70(2) (1997) 185-187

[45] C. E. Johnson, W. A. Weimer, F. M. Cerio, « Efficiency of methane and acetylene in forming diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition », Journal of Materials Research 7(6) (1992) 1427

[46] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, J. L. Margrave, « Mechanism of diamond film growth by hot-filament CVD : Carbon-13 studies », Journal of Materials Research 5(11) (1990) 2405
M. P. D'Evelyn, C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, « Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition : Carbon-13 studies », Journal of Applied Physics 71(3) (1992) 1528-1530

[47] L. R. Martin, « High quality diamonds from an acetylene mechanism », Journal of Material Science Letters 12 (1993) 243-248

[48] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hauge, J. L. Margrave, « Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: Carbon-13 studies », Journal of Applied Physics 70(3) (1991) 1695-1705

[49] C. J. Chu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, M. P. D'Evelyn, « Growth kinetics of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films », Applied Physics Letters 61(12) (1992) 1393-1395

[50] M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, « The role of methyl radicals and acetylene in [100] vs. [111] diamond growth », Diamond and Related Materials 10 (2001) 1627-1632

[51] M. P. D'Evelyn, J. D. Graham, L. R. Martin, « [100] versus [111] diamond growth from methyl radicals and/or acetylene », Journal of Crystal Growth 231 (2001) 506

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[52] J. C. Angus, C. Hayman, « Low pressure growth of diamond and diamond-like phases », Science 241 (1988) 913-921

[53] M. Balooch, D. R. Olander, « Reactions of modulated molecular beams with pyrolytic graphite. III. Hydrogen », The Journal of Chemical Physics 63(11) (1975) 4772-4786

[54] C. M. Donnelly, R. W. McCullough, J. Geddes, "Etching of graphite and diamond by thermal energy hydrogen atoms", Diamond and Related Materials 6 (1997) 787-790

[55] R. K. Gould, « Kinetics of CH_4 formation from the reaction of H with graphite », The Journal of Chemical Physics 63(5) (1975) 1825-1836

[56] P. C. Stangeby, O. Auciello, A. A. Haasz, « Chemical sputtering of carbon by sub-eV atomic hydrogen : new results and a critical comparoson with previous data relevant to fusion applications », Journal of Vacuum Science and Technology A 1(3) (1983) 1425-1429

[57] R. E. Rawles, S. F. Komarov, R. Gat, W. G. Morris, J. B. Hudson, M. P. D'Evelyn, « Mechanism of surface smoothing of diamond by a hydrogen plasma », Diamond and Related Materials 6(1997) 791-795

[58] W. J. Zhang, C. Sun, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, "Bias-assisted etching of polycrystalline diamond films in hydrogen, oxygen, and argon microwave plasmas", Journal of Vacuum Science and Technology A 17(3) (1999) 763-767.

[59] B. D. Thoms, J. E. Butler, « HREELS and LEED of H/C(100) : the 2x1 monohydride dimer row reconstruction », Surface Science 328 (1995) 291-301

[60] M. McGonigal, J. N. Russel, P. E. Pehrsson, H. G. Maguire, J. E. Butler, « Multiple internal reflection infrared spectroscopy of hydrogen adsorbed on diamond (110) », Journal of Applied Physics 77 (1995) 4049-4053

[61] L. N. Krasnoperov, I. J. Kalinovski, H.-N. Chu, D. Gutman, « Heterogeneous reactions of H atoms and CH_3 radicals with a diamond surface in the 300–1173 K temperature range », The Journal of Physical Chemistry 97(45) (1993) 11787-11796

[62] M. Page, D. W. Brenner, « Hydrogen abstraction from a diamond surface. Ab initio quantum chemical study with constrained isobutane as a model », Journal of American Chemical Society 113(9) (1991) 3270-3280

[63] M. Frenklach, K. E. Spear, « Growth mechanism of vapor deposited diamond », Journal of Materials Research 3 (1988) 133.

[64] R. C. Brown, C. J. Cramer, J. T. Roberts, « An ab initio study of hydrogen abstraction from cluster models for the diamond surface », The Journal of physical chemistry B 101 (46) (1997) 9574-9580

[65] D. G. Goodwin, « Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry », Journal of Applied Physics 74(11) (1993) 6887-6894

[66] S. J. Harris, D. G. Goodwin, « Growth on the reconstructed diamond (100) surface », The Journal of Physical Chemistry 97(1) (1993) 23-28

[67] M. E. Coltrin, D. S. Dandy, « Analysis of diamond growth in subatmospheric dc plasma-gun reactors », Journal of Applied Physics 74(9) (1993) 5803-5820

[68] C. C. Bataille, D. J. Srolovitz, I. I. Oleinik, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, S. J. Harris, J. E. Butler, « Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond », Journal of Chemical Physics 111(9) (1999) 4291-4299

[69] B. D. Thoms, J. N. Russell, P. E. Pehrsson, J. E. Butler, « Adsorption and abstraction of hydrogen on polycristalline diamond », The Journal of Chemical Physics 100(11) (1994) 8425-8431

[70] D. D. Koleske, S. M. Gates, B. D. Thoms, J. N. Russel, J. E. Butler, « Hydrogen on polycrystalline diamond films : Studies of isothermal desorption and atomic deuterium abstraction », The Journal of Chemical Physics 102 (1995) 992-1002

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[71] S. Skokov, C. S. Carmer, B. Weimer, M. Frenklach, « Reconstruction of (100) diamond surfaces using molecular dynamics with combined quantum and empirical forces », Physical Review B 49(8) (1994) 5662-5671

[72] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, « Chemistry of acetylene on diamond (100) surfaces », The Journal of Physical Chemistry 99(15) (1995) 5616-5625

[73] B. Weiner, S. Skokov, M. Frenklach, « A theorical analysis of a diamond (100)-(2x1) dimer bond », The Journal of Chemical Physics 102(13) (1995) 5486-5491

[74] J. N. Russell, J. E. Butler, G. T. Wang, S. F. Bent, J. S. Hovis, R. J. Hamers, M. P. D'Evelyn, « π bond versus radical character of the diamond (100)-2×1 surface », Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 147-151

[75] T. I. Hukka, T. A. Pakkanen, M. P. D'Evelyn, « Chemisorption of hydrogen on the diamond (100) 2x1 surface - an ab initio study », The Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 12420.

[76] A. Scholze, W. G. Schmidt, P. Käckell, F. Bechstedt, « Diamond (111) and (100) surface : ab initio study of the atomic and electronic structure », Materials Science and Engineering B37 (1996) 158-161

[77] A. Scholze, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, « Diamond (111) and (100) surface reconstructions », Thin Solid Films 281-282 (1996) 256-259

[78] M. Sternberg, Th. Frauenheim, W. Zimmermenn-Edling, H. -G. Busmann, « STM images from diamond surfaces : steps towards comparisons of experiment and theory », Surface Science 370 (1997) 232-244

[79] T. W. Mercer, P. E. Pehrsson, « Surface state transitions on the reconstructed diamond C(100) surface », Surface Science 399 (1998) L327-L331

[80] R. E. Stallcup, J. M. Perez, « Scanning Tunneling Microscopy Studies of Temperature-Dependent Etching of Diamond (100) by Atomic Hydrogen », Physical Review Letters 86(15) (2001) 3368-3371

[81] C. Su, J. -C. Lin, « Thermal desorption of hydroge from the diamond C(100) surface », Surface Science 406 (1998) 149-166

[82] K. Bobrov, H. Shechter, M. Folman, A. Hoffman, « Deuterium adsorption-desorption from diamond (100) single crystal surfaces studied by TPD », Diamond and Related Materials 7 (1998) 170-176

[83] A. V. Hamza, G. D. Kubiak, R. H. Stulen, « Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond C(100)-(2×1) surface », Surface Science 237(1-3) (1990) 35-52

[84] Z. Zhang, M. Wensell, J. Bernholc, « Surface structures and electron affinities of bare and hydrogenated diamond C (100) surfaces », Physical Review B 51(8) (1995) 5291-5296

[85] Y. L. Yang, M. P. D'Evelyn, « Structure and energetics of clean and hydrogenated diamond (100) surfaces by molecular mechanics », Journal of American Chemical Society 114 (1992) 2796-2801

[86] S. Hong, M. Y. Chou, « Theorical study of hydrogen-covered diamond (100) surfaces : a chemical-potential analysis », Physical Review B 55(15) (1997) 9975-9982

[87] G. Kern, J. Hafner, J. Furthmüller, G. Kresse, « (2x1) reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the diamond (100) and (111) surfaces », Surface Science 352-354 (1996) 745-749

[88] C. Nützenadel, O. M. Küttel, L. Diederich, E. Maillard-Schaller, O. Gröning, L. Schlapbach, « STM investigations with atomic resolution on the (2 x 1) monohydride natural doped diamond (100) surface », Surface Science 369 (1996) L111-L116

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[89] R. E. Thomas, R. A. Rudder, R. J. Markunas, « Thermal desorption from hydrogenated and oxygenated diamond (100) surfaces », Journal of Vacuum Science Technology A 10(4) (1992) 2451-2457

[90] P. B. Lukins, M. H. Zareie, J. Khachan, « Atomic resolution structure of growth and etching patterns at the surface of microwave plasma chemical vapor deposited diamond films », Applied Physics Letters 78(11) (2001) 1520-1522

[91] T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, N. Fujimori, « Epitaxially grown diamond (001) 2x1/1x2 surface investigated by scanning tunneling microscopy in air », Japanese Journal of Applied Physics 30 (1991) 1063-1066.

[92] H. Kawarada, H. Sasaki, A. Sato, « Scanning-tunneling microscope observation of the homoepitaxial diamond (001) 2x1 reconstruction observed under atmospheric pressure », Physical Review B 52 (1995) 11351-11358.

[93] K. Bobrov, A. J. Mayne, A. Hoffman, G. Dujardin, « Atomic-scale desorption of hydrogen from hydrogenated diamond surfaces using the STM », Surface Science 528 (2003) 138-143

[94] J. Nakamura, S. Fukumoto, T. Teraji, H. Murakami, T. Ito, « Hydrogen-related structural changes on CVD diamond (100) surfaces by ultra-high-vacuum annealing », Applied Surface Science 216 (2003) 59-64

[95] R. E. Stallcup, A. F. Aviles, J. M. Perez, « Atomic resolution ultrahigh vacuum scanning tunneling microscopy of epitaxial diamond (100) films », Applied Physics Letters 66 (18) (1995) 2331-2333

[96] T. Aizawa, T. Ando, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, « Surface vibrational studies of CVD diamond », Diamond and Related Materials 4 (1995) 600-606

[97] Y. M. Yang, K. W. Wong, S. T. Lee, M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, T. Ando, « Surface structure of C(100)-(2x1)-H studied by a quantitative LEED analysis », Physical Review B 59 (1999) 10347–10350.

[98] Y. M. Wang, K. W. Wong, S. T. Lee, M. Nishitani-Gamo, I. Sakaguchi, K. P. Loh, T. Ando, « Recent studies on diamond surfaces » Diamond and Related Materials 9 (2000) 1582-1590

[99] J. Furthmüller, J. Hafner, G. Kresse, « Structural and electronic properties of clean and hydrogenated diamond (100) surfaces », Europhysics Letters 28 (1994) 659.

[100] A. V. Hamza, G. D. Kubiak, R. H. Stulen, « The role of hydrogen on the diamond C(111)-(2x1) reconstruction », Surface Science 206 (1988) L833-L844

[101] E. C. Sowa, G. D. Kubiak, R. H. Stulen, M. A. Van Hove, « Structural analysis of the diamond C(111)-(2x1) reconstructed surface by low-energy electron diffraction », Journal of Vacuum Science and Technology A 6 (1988) 832-833

[102] S. Walter, J. Bernhardt, U. Starke, K. Heinz, F. Maier, J. Ristein, L. Ley, « Geometry of the (2×1) reconstruction of diamond (111) », Journal of Physics : Condensed Matter 14 (2002) 3085–3092

[103] T. E. Derry, L. Smit, J. F. Van Der Veen, « Ion scattering determination of the atomic arrangement at polished diamond (111) surfaces before and after reconstruction », Surface Science 167(2-3) (1986) 502-518

[104] G. Kern, J. Hafner, J. Furthmüller, G. Kresse, « Surface reconstruction and electronic properties of clean and hydrogenated diamond (111) surfaces », Surface Science 357-358 (1996) 422-426

[105] A. Scholze, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, « Structure of the diamond (111) surface : Single-dangling-bond versus triple-dangling-bond face », Physical Review B 53(20) (1996) 13725-13733.

[106] W. G. Schmidt, A. Scholze, F. Bechstedt, « Dimerized, buckled, or ideal chains on the diamond (111)2x1 surface ? », Surface Science 351 (1996) 183-188

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[107] H. -G. Busmann, S. Lauer, I. V. Hertel, W. Zimmermann-Edling, H. -J. Güntherodt, Th. Frauenheim, P. Blaudeck, D. Porezag, « Observation of (√3x√3)R30° diamond (111) on vapour-grown polycrystalline films », Surface Science 295(3) (1993) 340-346

[108] Th. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaueck, D. Porezag, H. -G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, « Stability, reconstruction, and electronic properties of diamond (100) and (111) surfaces », Physical Review B 48(24) (1993) 18189-18202

[109] H. Sasaki, H. Kawarada, « Structure of chemical vapor deposited diamond (111) surfaces by scanning tunneling microscopy », Japanese Journal Applied Physics 32 (1993) L1771-L1774.

[110] W. S. Yang, J. Sokolov, F. Jona, P. M. Marcus, « Bulk-like structure of diamond {111} », Solid State Communications 41(2) (1982) 191-193.

[111] W. J. Huisman, J. F. Peters, S. A. de Vries, E. Vlieg, W.-S. Yang, T. E. Derry, J. F. van der Ween, « Structure and morphology of the as-polished diamond (111)-1x1 surface », Surface Science 387 (1997) 342.

[112] L. V. Zhigilei, D. Srivastava, B. J. Garrison, « Intermediate metastable structure of the C{111}/(1x1)H-C{111}/(2x1) surface phase transition », Physical Review B 55(3) (1997) 1838-1843

[113] T. Tsuno, T. Tomikawa, S. Shikata, N. Fujimori, « Diamond homoepitaxial growth on (111) substrate investigated by scanning tunneling microscope », Journal of Applied Physics 75(3) (1994) 1526-1529

[114] G. Kern, J. Hafner, G. Kresse, « Atomic and electronic structure of diamond (111) surfaces I. Reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the one dangling-bond surface », Surface Science 366 (1996) 445-463.

[115] X. M. Zheng, P. V. Smith, « The chemisorption of hydrogen on the diamond (111) surface », Surface Science 261(1-3) (1992) 394-402

[116] G. Schober, O. Weis, « Highly resolved atomic (111) surfaces of synthetic type IIb diamond in air investigated by scanning tunneling microscopy using a lithium niobiate scanner », Surface Science 383 (1997) 203-215

[117] T. Aizawa, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, « High-resolution electron-energy-loss spectroscopic study of epitaxially grown diamond (111) and (100) surfaces », Physical Review B 48(24) (1993) 18348-18351

[118] G. Kern, J. Hafner, G. Kresse, « Atomic and electronic structure of diamond (111) surfaces II. (2x1) and (√3x√3) reconstructions of the clean and hydrogen-covered three dangling-bond surfaces », Surface Science 366 (1996) 464-482.

[119] E. Kondoh, K. Tanaka, T. Ohta, « Homoepitaxial growth of diamond by an advanced hot-filament chemical vapor deposition method », Journal of Applied Physics 74(3) (1993) 2029-2035

[120] H. -G. Busmann, S. Lauer, I. V. Hertel, W. Zimmermann-Edling, H. -J. Güntherodt, Th. Frauenheim, P. Blaudeck, D. Porezag, « Observation of (√3x√3)R30° diamond (111) on vapour-grown polycrystalline films », Surface Science 295(3) (1993) 340-346

[121] C.-L. Cheng, H.-C. Chang, J.-C. Lin, K.-J. Song, J.-K. Wang, « Direct observation of hydrogen etching anisotropy on diamond single crystal surfaces », Physical Review Letters 78(1997) 3713.

[122] T. W. Mercer, J. N. Russel, P. E. Pehrsson, « The effect of a hydrogen plasma on the diamond (110) surface », Surface Science 392 (1997) L21-L26

[123] L. F. Sutcu, C. J. Chu, M. S. Thompson, R. H. Hauge, J. L. Margrave, M. P. D'Evelyn, « Atomic force microscopy of (100), (110), and (111) homoepitaxial diamond films », Journal of Applied Physics 71(12) (1992) 5930-5940

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

[124] W. J. P. van Enckevort, G. Janssen, W. Vollenberg, L. J. Giling, « Anisotropy in monocrystalline CVD diamond growth III. Surface Morphology of hot filament grown films deposited on planar substrates », Journal of Crystal Growth 148 (1995) 365-382

[125] F. Maier, R. Graupner, M. Hollering, L. Hammer, J. Ristein, L. Ley, « The hydrogenated and bare diamond (110) surface : a combined LEED-, XPS-, and ARPES study », Surface Science 443 (1999) 177–185

[126] D. R. Alfonso, D. A. Drabold, S. E. Ulloa, « Structural, electronic, and vibrational properties of diamond (100), (111), and (110) surfaces from ab initio calculations », Physical Review B 51(20) (1995) 14669-14685

[127] G. Kern, J. Hafner, « Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of clean and hydrogenated diamond (110) surfaces », Physical Review B 56(7) (1997) 4203-4210

[130] B. J. Garrison, E. J. Dawnkaski, D. Srivastava, D. W. Brenner, « Molecular dynamic simulations of dimer opening on a diamond {001} (2x1) surface », Science 255 (1992) 835-838

[131] D. Huang, M. Frenklach, « Energetics of surface reactions on (100) diamond plane », The Journal of physical Chemistry 96(4) (1992) 1868-1875

[132] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, « Elementary reaction mechanism for growth of diamond (100) surfaces from methyl radicals », The Journal of Physical Chemistry 98(28) (1994) 7073-7082

[133] I. I. Oleinik, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, J. E. Butler, « Theoretical study of chemical reactions on CVD diamond surfaces », Diamond and Related Materials 9 (2000) 241-245

[134] J. K. Kang, C. B. Musgrave, « A theoretical study of the chemical vapor deposition of (100) diamond : An explanation for the slow growth of the (100) surface », Journal of Chemical Physics 113(17) (2000) 7582-7587

[135] M. Zhu, R. H. Hauge, J. L. Margrave, M. P. D'Evelyn, « Mechanism for diamond growth on flat and stepped diamond (100) surface », Proceedings of the Third International Symposium on Diamond Materials 1993

[136] S. P. Mehandru, A. B. Anderson, « Adsorption of H, CH_3, CH_2 and C_2H_2 on 2x1 restructured diamond », Surface Science 248(3) (1991) 369-381

[137] D. R. Alfonso, S. E.Ulloa, D. W. Brenner, « Hydrocarbon adsorption on a diamond (100) stepped surface », Physical Review B 49(7) (1994) 4948-4953

[138] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, « Elementary reaction mechanism of diamond growth from acetylene », The Journal of Physical Chemistry 98(1) (1994) 8-11

[139] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, « Epitaxial growth mechanism of diamond crystal in CH_4-H_2 plasma », Journal of American Chemical Society 108 (1986) 5780-5783

[140] D. Huang, M. Frenklach, « Potential Energy Calculations of diamond growth by methyl radicals », The Journal of Physical Chemistry 95(9) (1991) 3692-3695

[141] D. Huang, M. Frenklach, M. Maroncelli, « Energetics of acethylene-addition mechanism of diamond growth », The Journal of Physical Chemistry 92(22) (1988) 6379-6381

[142] D. N. Belton, S. J. Harris, « A mechanism for growth on diamond (110) from acetylene », Journal of Chemical Physic 96(3) (1992) 2371-2377

[143] M. Frenklach, « Monte Carlo simulation of diamond growthby methyl and acetylene reactions », Journal of Chemical Physic 97(8) (1992) 5794-5802

[144] X. Y. Chang, D. L. Thompson, L. M. Raff, « Minimum-energy path for elementary reactions in low-pressure diamond film formation », The Journal of Physical Chemistry 97(39) (1993) 10112-10118

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[145] B. H. Besier, W. L. Hase, K. C. Hass, « A theorical study of growth mechanisms of the (110) surface of diamond from acetylene and hydrogen mixtures », Journal of Physical Chemistry 96(23) (1992) 9369-9376
[146] H. -G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, H. Sprang, H. -J. Güntherodt, I. V. Hertel, « Surface views of polycrystalline diamond films : microtwins and flat faces, constricted and free atomic layer motion », Diamond and Related Materials 1(9) (1992) 979-988
[147] W. J. P. van Enckevort, G. Janssen, L. J. Giling, « Anisotropy in monocrystalline CVD diamond growth I. A sphere growth experiment », Journal of Crystal Growth 113(1-2) (1991) 295-304
[148] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Stepped growth and etching of (001) diamond », Diamond and Related Materials 5 (1996) 1002-1005
[150] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Homoepitaxial diamond films grown by step-flow mode in various misorientation angles of diamond substrates », Diamond and Related Materials 9 (2000) 231-235
[151] N. Lee, A. Badzian, « A study on surface morphologies of (001) homoepitaxial diamond films », Diamond and Related Materials 6 (1997) 130-145
[152] T. Tsuno, T. Tomikawa, S. -I. Shikata, T. Imai, N. Fujimori « Diamond (001) single-domain 2x1 surface grown by chemical vapor deposition », Applied Surface Letters 64(5) (1994) 572-574
[153] B. D. Thoms, M. S. Owens, J. E. Butler, C. Spiro, « Production and characterization of smooth, hydrogen-terminated diamond C(100) », Applied Physics Letters 65 (1994) 2957.
[154] O. M. Küttel, L. Diederich, E. Schaller, O. Carnal, L. Schlapbach, « The preparation and characterization of low surface roughness (111) and (100) natural diamonds by hydrogen plasma », Surface Science 337 (1995) L812–L818.
[155] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, « Stepped growth and etching of (001) diamond », Diamond and Related Materials 5 (1996) 1002–1005.
[156] R. E. Rawles, R. Gat, W. G. Morris, M. P. D'Evelyn, « Hydrogen plasma treatment of natural and homoepitaxial diamond », Materials Research Society Symposium Proceeding 416 (1996) 299-304.
[157] R. E. Rawles, S. F. Komarov, R. Gat, W. G. Morris, J. B. Hudson, M. P. D'Evelyn, « Mechanism of surface smoothing of diamond by a hydrogen plasma », Diamond Related Materials 6 (1997) 791–795.
[158] B. Koslowski, S. Strobel, M. J. Wenig, R. Martschat, P. Ziemann, « On the roughness of hydrogen-plasma treated diamond (100) surfaces », Diamond and Related Materials 7 (1998) 322-326
[159] K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Watanabe, T. Sekiguchi, H. Okushi, K. Kajimura, « Atomic force microscopy study of atomically flat (001) diamond surfaces treated with hydrogen plasma », Applied Surface Science 125 (1998) 120-124
[160] A. Gali, A. Meszaros, P. Deak, « Calculation of migration barriers on hydrogenated diamond surfaces », Diamond and Related Materials 5 (1996) 613-616
[161] M. Frenklach, S. Skokov, « Surface migration in diamond Growth », The Journal of Physical Chemistry 101 (16) (1997) 3025-3036
[162] E. J. Dawnkaski, D. Srivastava, B. J. Garrison, « Growth of diamond films on a diamond {001} (2x1):H surface by time dependent Monte Carlo simulations », Journal of Chemical Physics 104 (15) (1996) 5997-6008
[163] X. G. Zhao, C. S. Carmer, B. Weimer, M. Frenklach, « Molecular dynamics with the AM1 potential : reactions on diamond surfaces », The Journal of Physical Chemistry 97(8) (1993) 1639-1648

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[164] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, J. E. Butler, « Morphologies of diamond films from atomic-scale simulations of chemical vapor deposition », Diamond and Related Materials 6 (1997) 1198-1206
[165] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, J. E. Butler, « A kinetic Monte Carlo method for the atomic-scale simulation of chemical vapor deposition : Application to diamond », Journal of Applied Physics 82 (12) (1997) 6293-6300
[166] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, J. E. Butler, « Atomic-scale simulations of chemical vapor deposition on flat and vicinal diamond substrates », Journal of Crystal Growth 194 (1998) 353-368
[167] C. C. Battaile, D. J. Srolovitz, I. I. Oleinik, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, S. J. Harris, J. E. Butler, « Etching effects during the chemical vapor deposition of (100) diamond », Journal of Chemical Physics 111(9) (1999) 4291-4299
[168] R. E. Stallcup, L. M. Villarreal, S. C. Lim, I. Akwani, A. F. Aviles, and J. M. Perez, « Atomic structure of the diamond (100) surface studied using scanning tunneling microscopy », Journal of Vacuum Science and Technology B 14(2) (1996) 929-932
[169] M. D. Perry, L. M. Raff, « Theorical studies of elementary chemisorption reactions on a diamond ledge surface », The Journal of Physical Chemistry 98(6) (1994) 4375-4381
[170] R. Joe, T. A. Badgwell, R. H. Hauge, « Atomic carbon insertion as a low-substrate-temperature growth mechanism in diamond CVD », Diamond and Related Materials 7 (1998) 1364-1374
[171] B. W. Yu, S. L. Girshick, « Atomic carbon vapor as a diamond growth precursor in thermal plasmas », Journal of Applied Physics 75(8) (1994) 3914-3923
[172] C. B. Musgrave, S. J. Harris, W. A. Goddard, « The surface-radical-olefin recombinaison step for CVD of diamond. Calculation of the rate constant from first principles », Chemical Physics Letters 247 (1995) 359-365
[173] T. Imai, T. Ueda, N. Fujimori, « A study of surface reaction process on diamond (100) », Japan Applied Physics Conference, proceedings 16-19 Sept 1992 407
[174] S. J. Harris, D. N. Belton, R. J. Blint, « Thermochemistry on the hydrogenated diamond (111) surface », Journal of Applied Physics 70(5) (1991) 2654-2659
[175] S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, « Dimer-row pattern formation in diamond (100) growth », Physical Review B 52(7) (1995) 5426-5432
[176] C. J. Chu, M. P. D'Evelyn, R. H. Hange, J. L. Margrave, « Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition : Carbon-13 studies », Journal of Applied Physics 71(3) (1992) 1528-1530
[177] U. Lommatzsch, E. H.Wahl, D. Aderhold, T. G. Owano, C. H. Kruger, R. N. Zare, « Cavity ring-down spectroscopy of CH and CD radicals in a diamond thin film chemical vapor deposition reactor », Applied Physics A 73 (2001) 27-33
[178] S. S. Lee, D. W. Minsek, D. J. Vestyck, P. Chen, « Growth of Diamond from atomic hydrogen and a supersonic free jet of methyl radicals », Science Mar 18 (1994) 263 5153 pp 1596-1598
[179] J. S. Foord, K. P. Loh, N. K. Singh, R. B. Jackman, G. J. Davies, « Growth and mechanistic studies of diamond formation by chemical beam epitaxy using methyl and acetylene precursors », Journal of Crystal Growth 164 (1996) 208-213
[180] C. A. Wolden, K. K. Gleason, « On the pressure limits of diamond chemical vapor deposition », Diamond and Related Materials 5 (1996) 1503-1508
[181] M. D. Perry, L. M. Raff, « Theorical studies of elementary chemisorption reactions on an actived diamond (111) terrace », Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 8128
[182] K. Larsson, « Adsorption of hydrocarbon species on a stepped diamond (111) surface », Physical Review B 56(23) (1997) 15452

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[183] M. Kasu, N. Kobayashi, « High mobility and high crystalline-quality chemical-vapor-deposition grown homoepitaxial diamond », Diamond and Related Materials 12 (2003) 413

[184] S. Steven Lee, D. W. Minsek, D. J. Vestyck, P. Chen, « Growth of diamond from atomic hydrogen and a supersonic free jet of methyl radicals », Science 263 (1994) 1596

[185] K. P. Loh, J. S. Foord, R. B. Jackman, N. K. Singh, « Growth studies of thin film diamond using molecular beam techniques », Diamond and Related Materials 5 (1996) 232

[186] K. P. Loh, J. S. Foord, R. B. Jackman, G. J. Davies, « Growth and mechanistic studies of diamond formation by chemical beam epitaxy using methyl and acetylene precursors », Journal of Crystal Growth 164 (1996) 208

[187] K. P. Loh, J. S. Foord, R. B. Jackman, « Diamond growth chemistry : its observation using real time in situ molecular beam scattering techniques », Diamond and Related Materials 6 (1997) 219

[188] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Diamond epitaxial growth by gas-source molecular beam epitaxy with pure methane », Japanese Journal of Applied Physics 34 (1995) L1297

[189] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Methane adsorption and hydrogen isothermal desorption kinetics on a C(100)-(1x1) surface », Journal of Vacuum Science and Technology A 13(6) (1995) 2781

[190] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Effects of electron and atomic hydrogen irradiation on gas-source molecular beam epitaxy of diamond with pure methane », Diamond and Related Materials 6 (1997) 463

[191] T. Nishimori, K. Nakano, H. Sakamoto, Y. Takatuwa, S. Kono, « n-type high-conductive epitaxial diamond film prepared by gas source molecular beam epitaxy with methane and tri-n-butylphosphine », Diamond and Related Materials 6 (1997) 463

[192] M. Shimomura, T. Nishimori, T. Aukawa, Y. Takakuwa, H. Sakamoto, S. Kono, « Cristallinity evaluation of phosphorus-doped n-type diamond thin film », Journal of Applied Physics 85(7) (1999) 3931

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre III

Analyse de sources d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles par spectrométrie de masse

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dans cette partie, nous présentons les études relatives à la production des espèces actives nécessaires à la synthèse de diamant et les injecteurs de gaz utilisés. Les différentes associations injecteurs-gaz ont été analysées dans le bâti d'épitaxie par spectrométrie de masse. Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'analyse qualitative et quantitative de mélanges gazeux, surtout dans nos conditions de très faibles pressions. Les différents craqueurs ont été réceptionnés à des dates différentes et ont été modifiés pour améliorer leur fiabilité et leurs performances. Leurs évolutions et les différentes configurations testées sont décrites au long de cette partie. Pour plus de clarté, les résultats obtenus ne sont pas exposés dans un ordre chronologique, mais regroupés selon la nature chimique du gaz étudié.

Après une présentation rapide du bâti d'épitaxie et du matériel associé, nous exposons le fonctionnement du spectromètre de masse, ainsi que les conditions et les procédures utilisées pour analyser l'activation des gaz. Dans un second temps, nous présentons les résultats obtenus sur la décomposition de l'hydrogène en fonction des injecteurs utilisés. Enfin, nous discutons les études sur l'activation thermique de différents hydrocarbures et la génération de radicaux hydrocarbonés.

1. Présentation du réacteur d'épitaxie par jets moléculaires

Les expériences de synthèse de diamant par EJM ont été menées dans un bâti de recherche produit par la société *Riber*. Le modèle utilisé est un *Compact 21 S* destiné à l'épitaxie de semi-conducteurs sur des substrats de 2 ou 3 pouces, comprenant 7 piquages cellules. Un schéma de ce réacteur est présenté sur la figure 1.

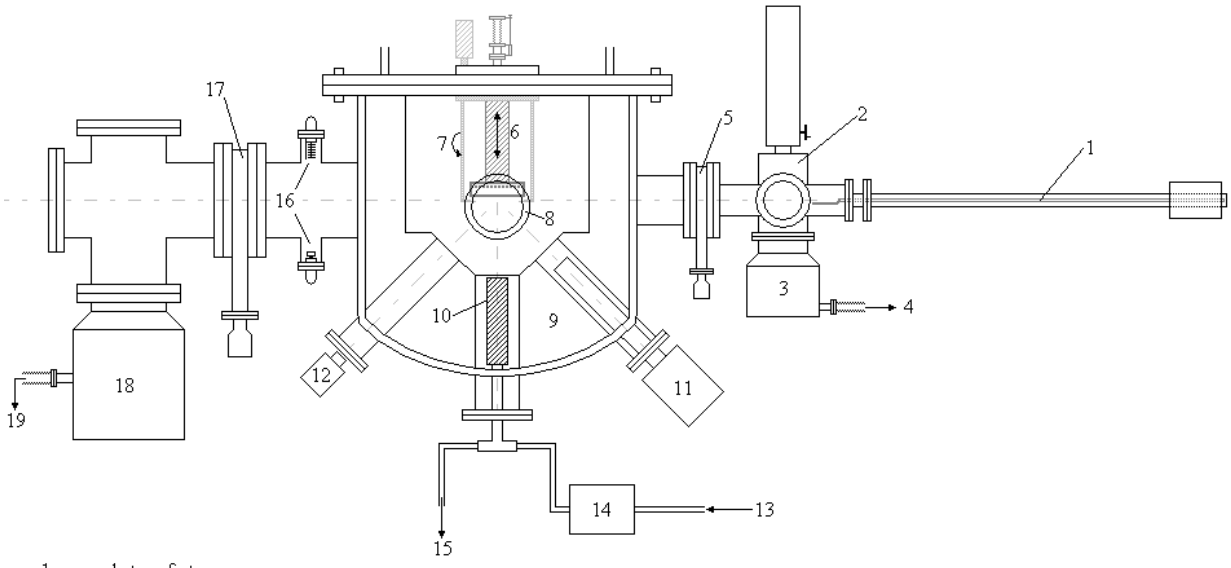


Figure 1 : vue schématique du bâti d'épitaxie Riber Compact 21 S.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les substrats sont positionnés sur une cassette 4 x 3'' et placés dans la chambre d'introduction. Les substrats silicium 2'' sont fixés sur des porte-substrats 2'' - 3'' en molybdène et les substrats diamant (4 x 4 x 1,5 mm^3) sont posés sur un support spécial présenté ci-après. Cette enceinte est mise sous vide à l'aide d'une pompe turbomoléculaire (250 $L.s^{-1}$) secondée par une pompe sèche à diaphragmes. La pression limite est de 5.10^{-9} Torr, mesurée avec une jauge Bayard-Alpert (10^{-3} à 5.10^{-11} Torr). Cette chambre d'introduction est isolée du bâti par une vanne ultra-vide. Une canne magnétique permet de transférer les échantillons entre cette chambre et l'enceinte du bâti.

Dans l'enceinte principale, les substrats sont positionnés sur un porte-substrat rotatif en molybdène. Un four (*'MBE Komponenten' - prototype HTGH*) peut être amené près de l'échantillon et le chauffer par rayonnement. La partie chauffante du four comprend un filament en graphite pouvant être porté à 1900°C (mesure thermocouple) ainsi que des arrivées de courant et des blindages thermiques en carbone. Les substrats diamant sont placés dans un support en tantale (carburé : Ta_2C/TaC), lui-même fixé sur un substrat en carbone pyrolytique (voir figure 2). Ce système permet de chauffer le diamant par rayonnement en autorisant son analyse in situ par diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED) dans la direction <110>. Le support en tantale masque une partie de la surface de l'échantillon, ce qui facilite la détection et l'analyse des dépôts. La température maximale des substrats peut atteindre environ 1500°C et est mesurée par un pyromètre optique (mesure à 850 nm de 700 à 1800°C).

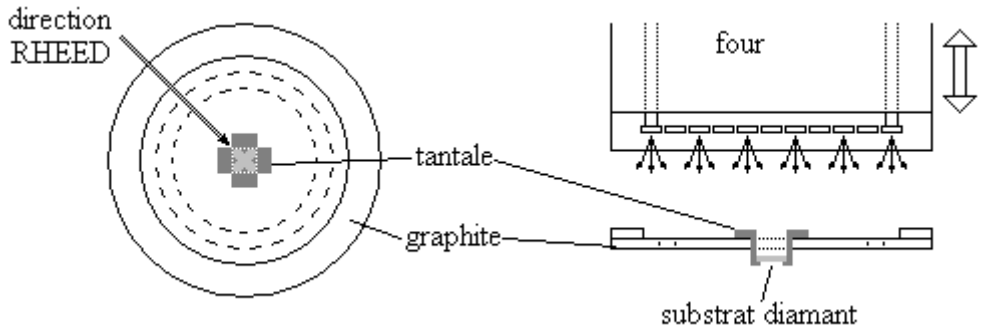


Figure 2 : vue schématique du porte-substrat utilisé pour les substrats diamant.

L'enceinte principale est maintenue sous vide par une pompe turbomoléculaire sur paliers magnétiques couplée à une pompe primaire à huile. Les vitesses de pompage sont de 1500 L/s et varient peu avec l'élément pompé (1400 L/s pour H_2). La pression est mesurée avec une jauge Bayard-Alpert et une jauge mixte (Pirani-cathode froide). Le vide limite est d'environ 2.10^{-10} Torr sous N_2. Le bâti est également équipé d'un panneau cryogénique. Dans notre cas, le refroidissement par azote liquide ne permet pas d'améliorer sensiblement les vitesses de pompage (la température d'ébullition de H_2 est d'environ 20 K). Même si le méthane (ébullition à 111 K) et les autres hydrocarbures se condensent sur le panneau cryogénique, leur pression de vapeur reste élevée à ces températures, et la condensation de liquides pose des problèmes lors du réchauffement du bâti. Nous avons donc choisi de maintenir une circulation d'eau dans ce panneau afin de limiter le dégazage provoqué par le rayonnement du four et des cellules.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les injecteurs de gaz sont montés sur les différents piquages, qui font un angle de 45° avec le substrat, exception faite du piquage central. La distance entre les cellules et le substrat est d'environ 14 cm. Les gaz sont amenés aux cellules via des lignes en acier inoxydable et leurs débits sont réglés et mesurés par des débitmètres massiques d'une capacité de 10 sccm pour H_2 et de 20 sccm pour CH_4. Des vannes placées sur les injecteurs permettent de diriger le flux gazeux vers une pompe d'évent (20 $m^3.h^{-1}$) ou à travers l'injecteur. Un système de diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED de 15 kV) permet d'analyser la surface de l'échantillon pendant les croissances (détaillé dans le chapitre suivant) et un spectromètre de masse quadrupolaire (*'Hiden Analytical'* HAL-201-RC) permet l'analyse des gaz utilisés, du gaz résiduel et la détection de fuites.

2. Analyse des gaz par spectrométrie de masse - généralités

2.1. Dispositif expérimental

Pour l'analyse de la décomposition des différents gaz, le dispositif expérimental est utilisé dans une configuration spéciale où le four est remplacé par le spectromètre de masse (présenté sur la figure 3) et l'injecteur placé sur le piquage central du bâti d'épitaxie.

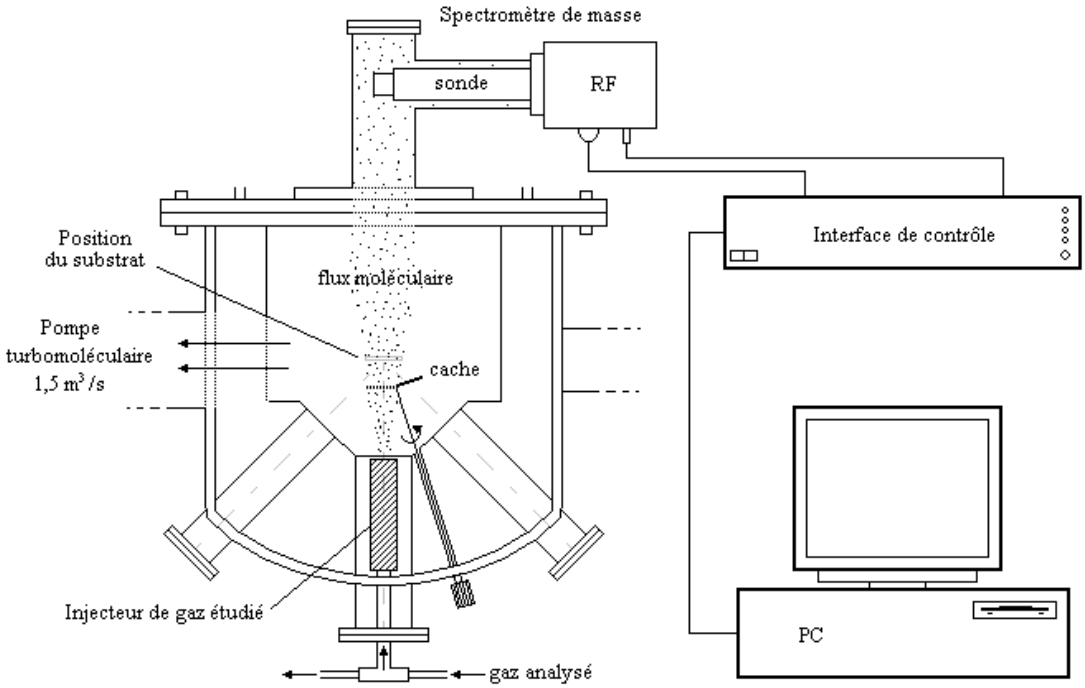


Figure 3 : dispositif expérimental montrant l'injecteur de gaz étudié, le cache permettant de couper le flux moléculaire, le spectromètre de masse quadrupolaire, l'interface et le PC utilisé pour contrôler l'acquisition.

Le mélange gazeux produit en sortie de cellule se détend dans le bâti où il est analysé par spectrométrie de masse quadrupolaire. Le spectromètre est positionné à la verticale de l'injecteur, la sonde étant placée directement dans le flux gazeux. Afin de différencier la composition du gaz provenant de l'injecteur de celle du gaz résiduel, un cache permet de couper le flux en sortie de la cellule. Etant donné que les pressions régnant dans l'enceinte n'excèdent pas 1.10^{-4} Torr pour les débits gazeux les plus élevés, il n'est pas indispensable de pomper le spectromètre (pas de pompage différentiel). La distance entre la sonde d'analyse et la sortie de cellule est d'environ 55 cm (contre 14 cm pour la distance cellule-substrat).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

2.2. Spectromètre de masse

Un spectromètre de masse est un dispositif qui produit des ions et les sépare selon leur rapport masse sur charge (m/z). Il existe de nombreux types de spectromètre de masse, mais tous sont composés des différents éléments suivants :

- une chambre d'ionisation,
- un filtre de masse,
- un système de détection des ions.

Un schéma du spectromètre de masse quadrupolaire utilisé est présenté figure 4.

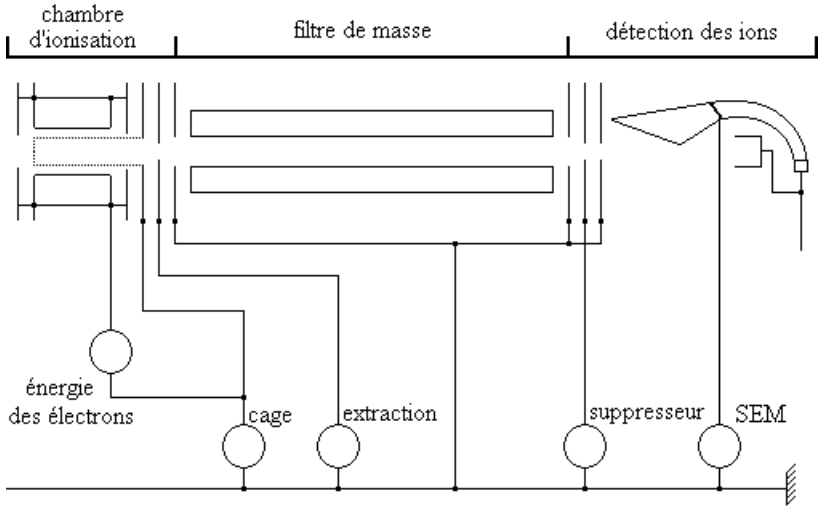


Figure 4 : schéma de principe du spectromètre HAL-201-RC.

Le HAL-201-RC est un spectromètre de masse équipé d'une chambre d'ionisation par impact électronique, d'un filtre quadrupolaire permettant de filtrer des ions d'une masse maximale de 200 unités de masse atomique (uma) et d'un système de détection composé d'un collecteur de Faraday et d'un multiplicateur d'électrons secondaires.

2.2.1. Ionisation par impact électronique

Géométrie de la chambre d'ionisation

Nous avons utilisé une chambre d'ionisation à faisceaux croisés, c'est à dire dans laquelle le flux de particules du gaz à analyser entre dans l'espace d'ionisation perpendiculairement au faisceau d'électrons et à l'axe du quadrupôle (voir figure 5). Cette géométrie permet de mesurer des flux de forte densité en conservant les parties telles que les filaments et l'optique ionique en dehors de ce flux. La chambre d'ionisation est située dans une cavité cylindrique percée de deux orifices de dimension différente, autorisant une divergence angulaire de ± 12,5°. Etant donnée la distance entre les injecteurs et le spectromètre, cette divergence angulaire est bien supérieure à celle des flux gazeux. En conséquence, le flux de gaz analysé n'est pas confiné dans l'espace d'ionisation et ne modifie ni la pression ni la nature chimique du résiduel de cette chambre (qui est celui du bâti d'épitaxie). Cette géométrie permet alors de différencier le signal provenant de l'injecteur de gaz de celui du résiduel par interposition d'un cache entre la cellule et la chambre d'ionisation.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Filaments et émission électronique

La chambre d'ionisation est équipée d'un jeu de deux filaments pouvant être en tungstène (W), en rhénium (Re) ou en iridium thorié (Ir/ThO_2). Durant l'acquisition, un de ces deux filaments est chauffé pour activer l'émission thermoélectronique, et ces électrons sont accélérés vers une plaque collectrice. Il nous est possible de régler la tension d'accélération et donc l'énergie des électrons (0-150 eV) ainsi que le courant d'émission (20 µA à 2 mA). Par défaut, ces paramètres sont réglés aux valeurs classiques de 70 eV et 1 mA. En fonctionnement, l'interface électronique régule le courant qui passe dans le filament et donc la température nécessaire pour obtenir la consigne d'émission. Avant utilisation, les filaments et la chambre peuvent être dégazés en faisant passer des courants importants (2 mA à 150 eV). Cette procédure permet de chauffer la chambre et d'activer la désorption de polluants par impacts électroniques.

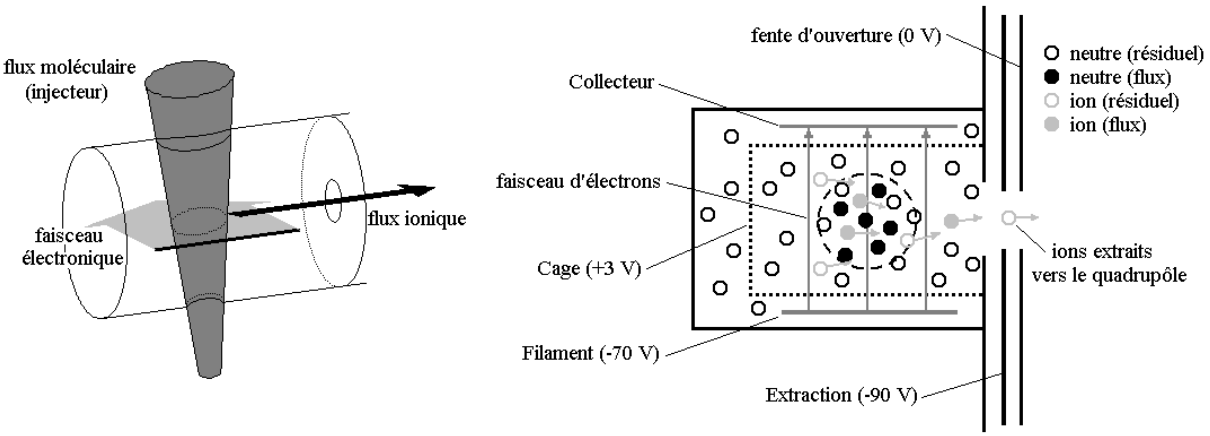


Figure 5 : schéma de la chambre d'ionisation par impact électronique.

Afin d'augmenter la durée de vie des filaments, il est nécessaire de respecter quelques précautions. La tension d'extraction des électrons ne doit pas être inférieure au travail de sortie des électrons (environ 4-5 eV pour W et Re). Dans le cas où cette tension est réglée à des valeurs inférieures à 70 eV, il faut limiter la consigne d'émission afin d'éviter une température de filament trop élevée. La figure 6 présente la consigne maximale en fonction de l'énergie. Nous avons travaillé soit avec des courants d'émission fixés à 0,5 mA pour une énergie électronique de 70 eV, soit à 20 µA pour des énergies comprises entre 6 et 25 eV.

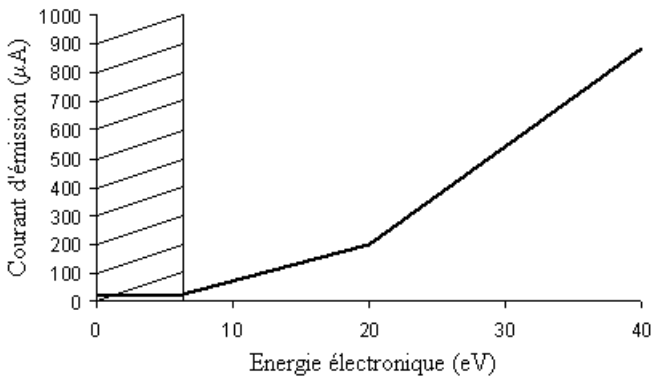


Figure 6 : courant d'émission maximal en fonction de la tension d'extraction.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le choix de la nature chimique du filament est important. Les filaments de tungstène sont généralement utilisés en raison de la faible tension de vapeur de ce matériau (applications UHV). Cependant, leur température d'utilisation est élevée (2400 K dans les conditions standards) et les spectrogrammes peuvent être perturbés par le dégazage de la chambre. De plus, ils sont sensibles à l'oxygène et forment des carbures. Les cycles oxydation/carburation fragilisent les filaments et libèrent CO et CO_2. Dans notre cas, les principaux inconvénients de ces filaments sont leur température d'utilisation et leur effet catalytique sur la dissociation de H_2, qui peuvent fausser les mesures sur l'hydrogène atomique. Les filaments de rhénium ont des propriétés semblables à ceux de tungstène. Leur tension de vapeur est légèrement plus élevée, mais la température d'utilisation est plus faible (2300 K). Le principal avantage du rhénium est qu'il ne forme pas de carbure, ce qui augmente sa durée de vie durant les mesures de composés hydrocarbonés (même si la diffusion de carbone le fragilise). Les filaments en iridium thorié (Ir/ThO_2) sont beaucoup plus résistants à l'oxydation que les deux précédemment cités. Leur température d'utilisation est plus faible (1900 K) et ils sont réputés robustes. Cependant, nous avons rencontré de nombreux problèmes quant à leur durée de vie, qui ont été attribués à la réduction du revêtement d'oxyde par l'hydrogène atomique ou les radicaux hydrocarbonés. Nous avons utilisé de préférence des filaments en iridium thorié pour l'analyse de l'activation de l'hydrogène et en tungstène ou rhénium pour la décomposition des hydrocarbures.

2.2.2. Collection des ions

L'espace d'ionisation est délimité par la cage (grille cylindrique) qui est portée à un potentiel positif afin d'accélérer les ions vers l'optique ionique (voir figure 5). La tension de la cage est réglable de 0 à 10 V. Plus la tension appliquée est élevée, plus l'efficacité de collection des ions, et notamment de ceux possédant une énergie cinétique élevée, est importante. Cependant, nous avons remarqué un problème lors de l'utilisation d'énergies électroniques faibles (typiquement de 6 à 20 eV). Les filaments étant placés à l'extérieur de la cage, une tension de cage trop élevée gène la collection des électrons et donc la régulation du courant d'émission. De plus, ceci élargit la distribution des énergies électroniques dans l'espace d'ionisation. Ces effets sont particulièrement gênants lors de la détection des espèces radicalaires dont l'énergie d'ionisation est généralement proche de celle de la molécule saturée. Les courants d'émission étant faibles à ces énergies, des variations peuvent induire des erreurs importantes sur l'analyse quantitative des radicaux. Nous avons vérifié que la tension préconisée par le constructeur (+ 3 V) assure une bonne collection des ions sans perturber sensiblement l'émission électronique.

Les ions formés sont ensuite accélérés vers le filtre de masse quadrupolaire. Cette tension d'extraction est réglable de 0 à -200 V. Une tension élevée permet d'extraire rapidement les ions de l'espace d'ionisation, et ainsi de minimiser les interactions entre les ions et les molécules neutres du gaz analysé. Cependant, une forte tension d'extraction augmente l'énergie cinétique des ions et leur vitesse selon l'axe du quadrupôle. Ces ions subissent moins de cycles radio-fréquence lors de leur traversée du filtre de masse. Une forte tension d'extraction diminue donc la résolution du filtre quadrupolaire mais améliore la transmission des ions. La valeur préconisée par le constructeur (- 90 V) a été gardée constante pendant toutes nos analyses.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

2.2.3. Filtre de masse quadrupolaire

Principe de fonctionnement

Le filtre de masse quadrupolaire permet de séparer les ions suivant leur rapport masse sur charge (m/z). Son principe de fonctionnement a été publié en 1953 par W. Paul et H. Steinwedel [1]. Comme le montre la figure 7, il est composé de quatre barreaux parallèles sur lesquels sont superposées deux tensions :

- une tension continue U
- une tension alternative haute fréquence V cos (ωt) (avec |V|>|U|)

Pour une certaine valeur de U, V et ω, seuls les ions d'un rapport m/z donné peuvent passer le filtre de masse et atteindre le détecteur. Les autres ions sont neutralisés sur les électrodes du quadrupôle. La gamme de masse est balayée en variant la fréquence ($m/z \sim 1/\omega^2$) ou la tension V, ce qui est plus facile d'un point de vue technologique.

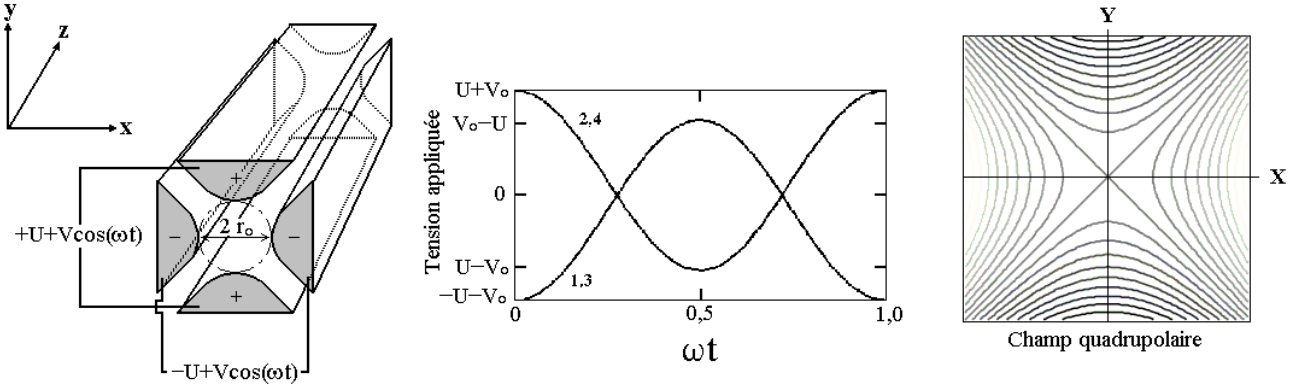


Figure 7 : le filtre de masse quadrupolaire.

Le champ quadrupolaire haute fréquence est produit par ces quatre électrodes de section hyperbolique (dans le cas idéal) dont les apex sont séparés d'une distance 2 r_0. Pour des raisons techniques, on utilise généralement des électrodes de section circulaire, mais le champ idéal peut être correctement approché en utilisant des électrodes de rayon r = 1,144 r_0. Le potentiel créé dans le plan xy entre les électrodes doit satisfaire l'équation de Laplace (pas de charge) :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}=0$$

Etant données les conditions aux limites :

$$V(-r_0,0)=V(r_0,0)=-U-V\cos(\omega t)$$
$$V(0,r_0)=V(0,-r_0)=U+V\cos(\omega t)$$

le potentiel dans le plan xy est donné par :

$$V(x,y)=(y^2-x^2)(U+V\cos(\omega t))/r_0^2$$

Le champ quadrupolaire est présenté figure 7. Les ions qui entrent dans le quadrupôle subissent donc des forces dans la direction u (u=x ou y) :

$F_u = -e\frac{\partial V}{\partial u}$, ce qui donne le système : $m\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=\pm 2eu\,(U+V\cos(\omega t))/r_0^2$

© 2005 Tous droits réservés.

Il n'y a pas de termes croisés et les mouvements dans les plans xz et yz sont indépendants. Ces équations sont généralement réécrites sans dimension en utilisant les notations :

$$f = \frac{\omega t}{2},\ a = a_x = -a_y = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2} \text{ et } q = q_x = -q_y = \frac{4eV}{m\omega^2 r_0^2}$$

(notons que a/q=2U/V) et le système devient :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial f^2} = [a + 2q\cos(2f)]\,u \qquad \text{(III.1)}$$

La trajectoire des ions peut être calculée en résolvant ces équations de Mathieu (voir l'exemple figure 8 en bas). Les combinaisons de a et q qui donnent des trajectoires stables sont représentées en noir dans la figure 8 (en haut à gauche). Il y a en théorie une infinité de régions stables mais la plupart des filtres quadrupolaires fonctionnent dans la première zone de stabilité. Sur ce même graphique, on voit que l'apex de la région de stabilité se situe pour un rapport U/V d'environ 0,1678. Le balayage en masse peut être effectué en gardant ce rapport constant et en augmentant les valeurs de U et V pour sélectionner les masses plus élevées.

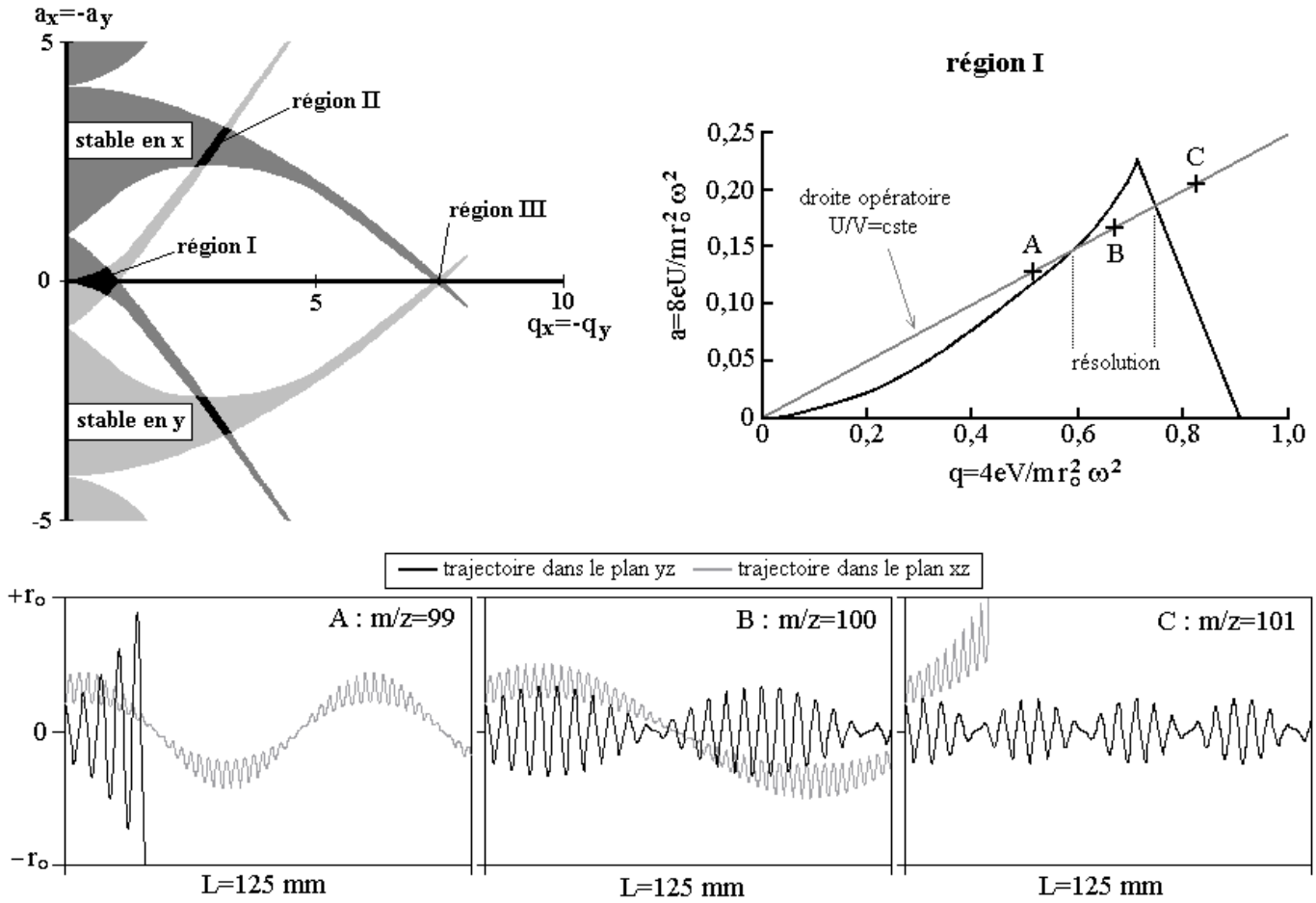


Figure 8 : en haut à gauche, zones de stabilité suivant les paramètres a et q. En haut à droite, première zone de stabilité et droite opératoire. En bas, trajectoires des ions de rapports m/z=99, 100 et 101 entrant dans le filtre à une distance de l'axe de 0,5 mm en x et en y, calculées avec les paramètres suivants : Vacc=20 Volts, U=41,55 Volts, V=248,80 Volts (U/V=0,167), f=2,26 MHz et r_0=2,6 mm.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le fonctionnement du filtre de masse quadrupolaire peut être compris qualitativement. Si la tension V=0, les ions arrivant dans le filtre de masse vont osciller harmoniquement dans le plan yz entre les électrodes positives, mais vont adopter une trajectoire exponentielle dans le plan xz et se neutraliser sur l'électrode négative la plus proche. Si U=0, les ions subissent le champ radio-fréquence et donc alternativement des poussées stabilisantes (V>0) et déstabilisantes (V<0). Les faibles tensions V stabilisent la trajectoire de l'ion alors que les fortes tensions la déstabilisent. En effet, pour de faibles tensions, l'ion subit une poussée stabilisante qui le rapproche de l'axe du quadrupôle, puis une poussée déstabilisante moins intense que la précédente : l'ion se rapproche peu à peu de l'axe du quadrupôle. Pour des tensions suffisamment élevées, la poussée stabilisante fait franchir l'axe du quadrupôle à l'ion. La poussée déstabilisante suivante sera très faible mais continue à accélérer l'ion. L'amplitude des oscillations augmente jusqu'à ce que l'ion soit neutralisé sur une électrode.

La tension continue stabilise les ions dans le plan yz, ils ne sont déstabilisés que lorsque V est suffisamment élevée. Ce plan laisse donc passer les ions suffisamment lourds pour V donnée. Dans le plan xz, la tension négative déstabilise les ions, leur trajectoire n'est stabilisée que si V est suffisamment élevée. Le plan xz est donc un filtre qui laissent passer les ions de faible masse pour V donnée. En combinant ces deux plans, le quadrupôle fonctionne en filtre de masse.

Résolution du filtre quadrupolaire

La résolution dépend du rapport U/V qui est fixé en dessous du seuil limite de U/V=0,1678. Plus ce rapport est faible, moins la résolution est élevée (voir figure 8). Si U/V est constant lors du balayage en masse, la résolution m/Δm reste constante, ce qui signifie que la largeur des pics Δm est d'autant plus faible que la masse analysée est faible. En pratique, le rapport U/V est modifié avec la masse analysée de façon à garder Δm constant. Le réglage d'usine de notre spectromètre est tel que la largeur des pics à 5 % de la hauteur maximale soit de 1 amu.

Cet étalonnage pose un problème particulièrement gênant pour l'analyse des rapports m/z=1 et 2. En effet, l'analyse de la masse 1 nécessite des tensions U et V très faibles, d'autant plus que le rapport U/V est fortement abaissé (autour de 0,1) afin de maintenir Δm constant. La conséquence directe est que les tensions appliquées sont trop faibles pour discriminer les ions de masses élevées et ceux qui entrent à proximité de l'axe du quadrupôle (qui fonctionne alors en filtre passe haut). Cet effet peut être contrecarré en modifiant la tension continue. La figure 9 présente la résolution des rapports m/z=1 et m/z=2 (mesures sur l'hydrogène) en fonction du paramètre noté *Resol* (pouvant être varié de ± 100 % sur une échelle arbitraire).

On peut remarquer que l'augmentation du paramètre *Resol* diminue fortement la transmission des ions mais permet de résoudre correctement les rapports m/z=1 et m/z=2. Les mesures sur l'hydrogène atomique et moléculaire ont été effectuées avec un paramètre *Resol* fixé à 50 %. Les deux pics sont alors décalés sur l'échelle de masse (à 1,3 et 2,3 amu) mais restent séparés de 1 amu. Il faut noter que dans ces conditions, le bruit de fond reste élevé et que le facteur de transmission peut être très différent pour ces deux ions. Les pics sont néanmoins bien résolus et le rapport de fragmentation de H_2 devient conforme aux données théoriques (le rapport d'intensité entre les masses 1 et 2 passe d'environ 60 % à 1 %).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

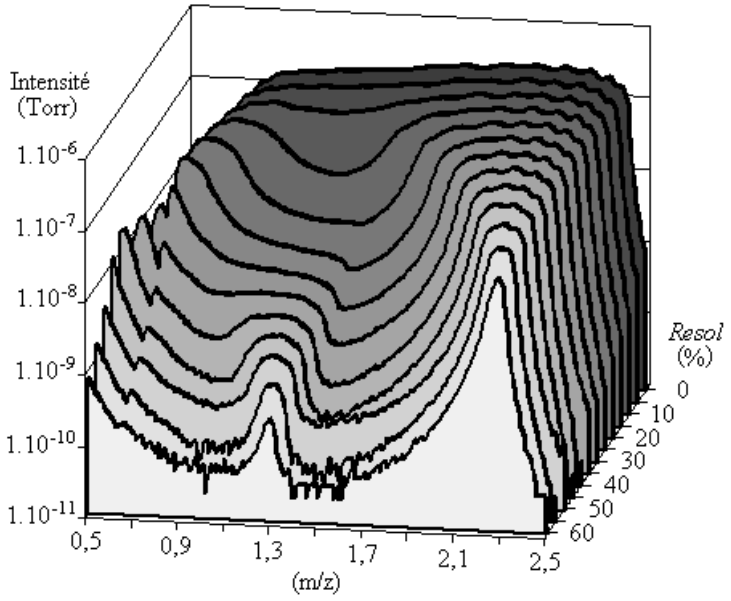


Figure 9 : effet de la variation du paramètre Resol (de 0 à 60 %) sur la résolution des rapports m/z=1 et m/z=2 (0,3 sccm d'hydrogène ionisé à 70 eV)

Remarques concernant le quadrupôle

- Les ions ne subissent pas de force dans la direction z. Le fonctionnement du filtre quadrupolaire ne dépend pas de la vitesse des ions dans cette direction, ce qui autorise une dispersion dans l'énergie cinétique des ions analysés. Cette énergie définit cependant le temps de séjour dans le filtre, et donc le nombre de cycles RF qu'ils subissent. Les ions accélérés par l'optique ionique précédemment décrite ont une vitesse selon z de : $V_Z = \left(\frac{2\,e\,Vacc}{m}\right)^{1/2}$. Pour un filtre de 125 mm (notre cas) et une tension Vacc=20 V, le temps de séjour d'un ion de 200 amu est de 28,5 µs (2,0 µs pour un ion de 1 amu). On comprend alors que la résolution du filtre quadrupolaire augmente avec la masse de l'ion analysé et que la transmission diminue.

- Notons ensuite que les ions qui entrent au centre du quadrupôle, avec un vecteur vitesse initial dirigé selon z, ne subissent aucune force : ces ions et ceux dans des conditions approchantes, ne sont pas discriminés et contribuent au bruit de fond.

- Dans le cas où la tension continue est fixée à 0, le filtre quadrupolaire fonctionne en guide d'ions. Cet effet est exploité pour mesurer la pression totale en utilisant une tension radio-fréquence V assez faible afin que la quasi-totalité des ions soit collectée.

2.2.4. Détection des ions

En sortie du filtre quadrupolaire, le faisceau ionique passe à travers un 'suppresseur' (potentiel légèrement positif) qui permet de collecter les électrons et de minimiser le flux de neutres et le rayonnement ionisant qui contribuent au bruit de fond. Dans notre spectromètre, le comptage des ions peut être effectué sur un collecteur de Faraday ou à l'aide d'un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le détecteur de Faraday analyse directement le courant du faisceau d'ions sur une électrode métallique. Il ne peut être utilisé que pour des courants ioniques importants (10^3 ions.s^{-1} au minimum), mais est précis et virtuellement indestructible. Il souffre du fait que le balayage de masse doit être relativement lent près de la limite de détection. Le multiplicateur d'électron à simple canal ('channel electron multiplier' ou 'channeltron') est plus sensible que le détecteur de Faraday et permet un balayage de masse plus rapide. Le flux ionique est converti en impulsions électriques avec une amplification d'environ 10^3. En pratique, le détecteur de Faraday peut fonctionner à des pressions allant jusqu'à 1.10^{-4} Torr alors que le SEM est limité à des pressions inférieures à 1.10^{-6} Torr. La durée de vie du SEM dépend directement du courant ionique total mesuré, il faut donc éviter de mesurer de fortes pressions partielles pendant des temps trop longs. Le SEM est calibré en réglant la tension à l'entrée du cône (de 0 à 1 kV) pour obtenir la même intensité que celle analysée avec le détecteur de Faraday (mesure sur CH_4 pour une pression d'environ 1.10^{-5} Torr). Son efficacité de détection dépend essentiellement de cette tension, mais également de la masse et de la nature chimique de l'ion analysé (le facteur de détection varie en $M^{-1/2}$). Etant données les faibles plages de masse analysées, nous considérons que son efficacité est constante. Les intensités mesurées sont reportées en Torr en sachant que l'appareil est calibré de façon à ce que le courant ionique soit de 10^{-4} A par Torr de N_2 (les autres paramètres du spectromètre étant fixés à leurs valeurs standards). Nous utilisons cette unité dans les spectrogrammes présentés, bien que les valeurs ne soient pas directement comparables pour différentes conditions expérimentales.

2.3. Analyse des spectrogrammes de masse

2.3.1 Ionisation par impact électronique

Notre spectromètre de masse est équipé d'une chambre d'ionisation par impact électronique. Cette méthode d'ionisation est l'une des plus utilisées et est particulièrement adaptée à l'analyse des gaz (composés de faible poids moléculaire). Elle est fiable, reproductible et facilite l'analyse quantitative. C'est une méthode d'ionisation dite 'dure', c'est à dire qu'elle provoque une fragmentation extensive des molécules et il est fréquent de ne pas observer l'ion moléculaire (ion radicalaire provenant de la simple ionisation de la molécule analysée). Cette fragmentation peut être réduite en utilisant des énergies électroniques plus faibles.

Une fraction des particules neutres présentes en phase gaz est ionisée par des électrons de faible énergie, ce qui produit des ions mono et multi-chargés. L'énergie des électrons a un effet marqué sur le nombre et le type d'ions produits. Le procédé d'ionisation des particules neutres présente un seuil d'énergie qui correspond à leurs énergies d'ionisation, notées *EI* (également appelées potentiels d'ionisation). *EI* est l'énergie requise pour enlever un électron d'une molécule ou d'un atome M, produisant l'ion moléculaire $M^{\bullet+}$:

$$M + e^- \rightarrow M^{\bullet+} + 2\ e^- \qquad \text{(III.2)}$$

L'ionisation peut être multiple, dans ce cas l'énergie d'ionisation augmente avec le degré d'ionisation et les ions multi-chargés peuvent être éliminés en diminuant l'énergie électronique. Prenons l'exemple de l'ionisation de l'argon par impact électronique :

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2\ e^- \qquad EI \approx 16\ eV \qquad \text{(III.3)}$$
$$Ar + e^- \rightarrow Ar^{++} + 3\ e^- \qquad EI \approx 43\ eV \qquad \text{(III.4)}$$
$$Ar + e^- \rightarrow Ar^{+++} + 4\ e^- \qquad EI \approx 88\ eV \qquad \text{(III.5)}$$

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les ions Ar^+ sont détectés à m/z=40 mais les ions Ar^{++} le sont à m/z=20, ce qui interfère avec les ions Ne^+ par exemple. Pour éliminer cette interférence dite 'isobarique', il suffit d'utiliser des énergies électroniques inférieures à 43 eV, plutôt que l'énergie conventionnelle de 70 eV.

Selon le principe de Franck-Condon, l'ionisation d'une molécule par impact électronique est verticale (la durée d'interaction entre l'électron ionisant et la molécule est de l'ordre de 10^{-16} s alors que la période de vibration est de l'ordre de 10^{-14} s). Si les géométries d'équilibre de l'ion et du neutre sont proches, la probabilité d'ionisation est maximale. La variation du taux d'ionisation avec l'énergie est abrupte et conduit à la formation de l'ion dans l'état de vibration fondamental. Si des changements de longueurs ou d'angles de liaison accompagnent la formation de l'ion en géométrie d'équilibre, la transition la plus probable (transition verticale) favorise la formation d'ions dans un niveau de vibration plus élevé et donc la fragmentation de la molécule. Dans le cas où la molécule neutre acquiert suffisamment d'énergie pour se fragmenter, l'énergie nécessaire pour former un ion particulier à partir du parent neutre est appelée l'énergie d'apparition et est notée *AE* (également appelée potentiel d'apparition) :

$$AB + e^- \rightarrow A + B^+ + 2\ e^- \qquad \text{(III.6)}$$

Des électrons d'une énergie de 70 eV provoquent généralement une fragmentation importante des molécules analysées, donnant naissance à des espèces neutres (A) et des fragments ioniques (B^+). Cette fragmentation est reproductible et permet d'identifier la molécule, notamment par comparaison avec les banques de données existantes. Cette énergie est utilisée pour l'analyse de la composition des mélanges gazeux. Elle correspond au rendement maximal d'ionisation pour la plupart des éléments (voir figure 10). La probabilité d'ioniser et de fragmenter un neutre par impact électronique dépend de sa section efficace d'ionisation totale, qui est principalement fonction de sa géométrie et de sa configuration électronique.

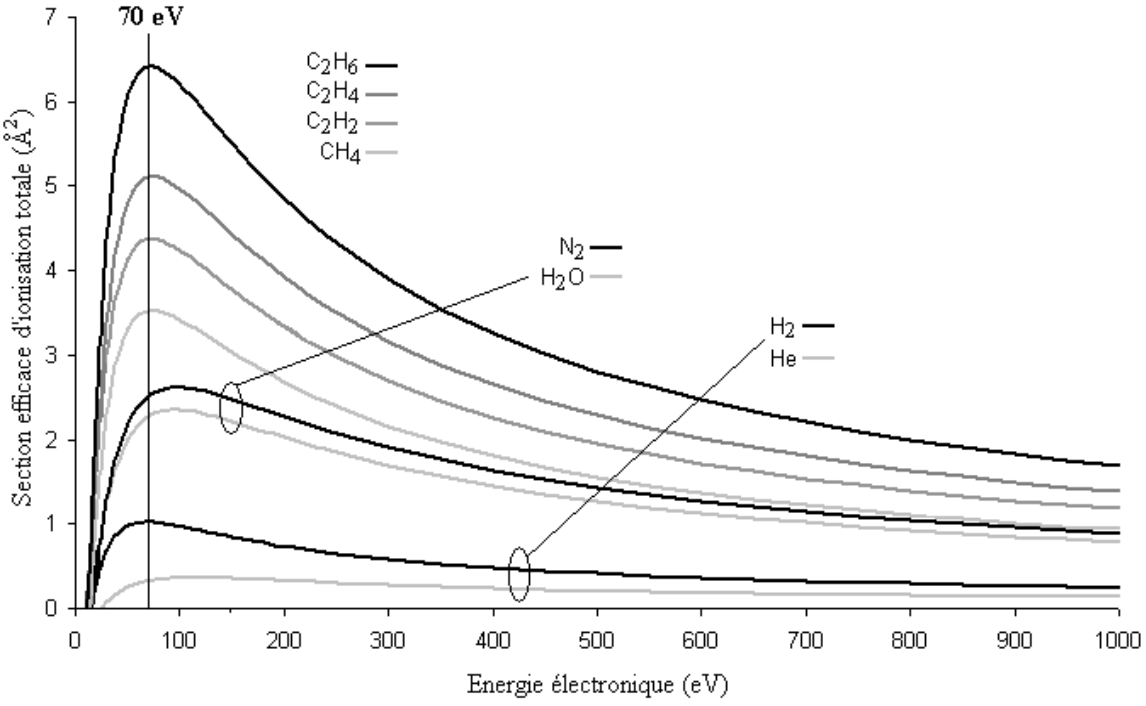


Figure 10 : sections efficaces d'ionisation totale de quelques molécules courantes (d'après [2]).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

2.3.2. Analyse quantitative en spectrométrie de masse

Supposons qu'une espèce A entre dans la chambre d'ionisation et donne sous impact électronique un fragment B^+ (entre autres) qui est à l'origine du courant ionique I_{B^+} mesuré. Ce courant dépend de la densité atomique de A en phase gaz (N_A) suivant la relation :

$$I_{B^+} \sim N_A \cdot \sigma_{(A \rightarrow B^+)} \cdot I_{e^-} \cdot L \cdot Tr_{B^+} \cdot D_{B^+} \qquad \text{(III.7)}$$

où $\sigma_{(A \rightarrow B^+)}$ est la section efficace d'ionisation dissociative de A en B^+, I_{e^-} est le courant d'émission électronique, L est la longueur effective d'interaction du faisceau électronique avec le gaz analysé (L dépend de la fonction de recouvrement du flux électronique et des neutres), Tr_{B^+} et D_{B^+} sont les facteurs de transmission et de détection de l'ion B^+. Les paramètres L et D sont considérés communs à toutes les espèces analysées. Pour la plupart des molécules que nous avons analysées (0 à 60 amu), le facteur de transmission T des différents ions peut être considéré comme constant (sauf dans le cas de l'hydrogène atomique qui est détaillé dans le paragraphe 3.1.2). Ceci est confirmé par le fait que les rapports de fragmentation mesurés sont très proches de ceux des bases de données. A courant d'émission électronique constant, l'intensité des courants ioniques mesurés dépend donc directement de la densité en phase gazeuse N_A et de la section efficace d'ionisation spécifique $\sigma_{(A \rightarrow B^+)}$.

Analyse quantitative de la fraction molaire des composants d'un mélange gazeux

Les différentes espèces neutres formées lors de l'activation du gaz précurseur dans l'injecteur sont analysées sous impacts électroniques à 70 eV. La composition du mélange analysé sera assimilée à celle en sortie de l'injecteur, ce qui signifie que l'on considère que la composition du gaz résiduel reflète celle en sortie de l'injecteur. Plusieurs neutres pouvant former des fragments ionisés de même rapport m/z, il faut déconvoluer le spectrogramme obtenu. Dans le cas où le pic moléculaire d'une des espèces n'est pas présent, cette opération est difficile. Cette analyse est plus précise si la fragmentation des différentes espèces isolées a été mesurée préalablement avec le même dispositif expérimental. Dans le cas contraire, on utilise la fragmentation issue des banques de données. Les interférences isobariques sont particulièrement abondantes dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures, dont les fragments correspondent souvent à la perte de groupement CH_3, C_2H_5, C_3H_7... Une éventuelle ambiguïté sur la nature des espèces chimiques analysées peut également être levée en mesurant les potentiels d'ionisation.

Les valeurs des sections efficaces d'ionisation correspondant à l'ionisation ou à un processus de fragmentation donné sont assez rares. En conséquence, il est plus facile de sommer la contribution de tous les courants ioniques I_{K^+} correspondant aux fragments du neutre A et d'utiliser sa section efficace d'ionisation totale σ_T à 70 eV. Cette dernière dépend de la géométrie de la molécule et de sa configuration électronique (les valeurs sont plus abondantes dans la littérature). Dans ce cas :

$$\Sigma I_{K^+} \sim N_A \cdot \sigma_T \qquad \text{(III.8)}$$

En comparant les intensités provenant des différentes espèces, on peut remonter à leur fraction molaire dans la phase gazeuse. La stœchiométrie de ce mélange doit être égale à celle du précurseur introduit dans le craqueur. Connaissant le débit du précurseur, on peut déduire celui des différentes espèces formées. Si l'on connaît en plus la distribution du flux gazeux sortant de l'injecteur, on peut calculer leurs flux sur la surface du substrat.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Analyse quantitative des flux de radicaux (spectrométrie de masse à ionisation de seuil)

Dans le cas où le mélange gazeux contient une espèce radicalaire en faible concentration, le courant ionique provenant de son ionisation est faible et souvent confondu avec la fragmentation d'un neutre de formule chimique proche. Prenons l'exemple d'une faible concentration d'hydrogène atomique $H^{\bullet}$, dont le signal interfère avec celui de l'ionisation dissociative de H_2. Cependant, dans la plupart des cas, le potentiel d'ionisation du radical est plus faible de quelques eV (environ l'énergie d'une liaison) au potentiel d'apparition du fragment :

$$H^{\bullet} + e^- \rightarrow H^+ + 2\,e^- \qquad EI=13,6\ eV \qquad (III.9)$$

$$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H^{\bullet} + 2\,e^- \qquad AE=18,0\ eV \qquad (III.10)$$

Il est possible de s'affranchir des ces interférences en utilisant des énergies électroniques inférieures à AE, ce qui permet de détecter et de mesurer le signal provenant uniquement de l'ionisation des radicaux. Il faut noter que la valeur entre l'énergie moyenne réelle des électrons et la consigne demandée peut varier de plusieurs eV et doit être calibrée en mesurant l'énergie d'ionisation d'une espèce témoin (H_2 ou CH_4 dans notre cas). De plus, le faisceau électronique possède une dispersion en énergie d'environ 1 à 2 eV. En pratique, il faut mesurer l'évolution de l'intensité du signal dû à l'ionisation du radical en fonction de l'énergie électronique (rapport m/z et plage d'énergie donnés). En la comparant avec celle de l'ionisation du neutre dont on connaît la pression, on peut remonter à la fraction molaire du radical dans le gaz résiduel.

Etant donnée la plus forte réactivité chimique des espèces radicalaires par rapport à celles des neutres et leur probabilité élevée de neutralisation sur les parois du réacteur, on ne peut pas considérer que la fraction molaire mesurée dans le résiduel représente celle en sortie de l'injecteur. Il faut alors mesurer la densité des ces espèces dans le flux, ce qui est réalisé en interposant un cache entre la cellule et le spectromètre. La différence entre le signal mesuré sans cache (SC : gaz résiduel et flux direct) et celui avec cache (AC : gaz résiduel uniquement) correspond au flux de l'espèce analysée. On considère pour cela que la composition du gaz résiduel dans l'espace d'ionisation n'est pas modifiée par le flux (discuté en 2.2.1). La comparaison des intensités mesurées sur l'ionisation du flux de radicaux et du flux de l'espèce prise comme référence permet de calculer leur rapport dans le flux gazeux. Il faut connaître les sections efficaces d'ionisation du radical et du neutre de référence en fonction de l'énergie électronique ($\sigma(E)$ en cm^2). Si elles ne sont pas connues, elles peuvent être approchées par la section efficace d'ionisation totale si la fragmentation est négligeable (cas de H_2) ou par celle d'un neutre de structure proche à l'énergie d'ionisation près (la section efficace d'ionisation partielle de CH_4 peut être utilisée pour $CH_3^{\bullet}$). En travaillant à courant d'émission électronique I_{e^-} constant et en considérant que la fonction de recouvrement L (cm) entre les faisceaux électroniques et de neutres est identique pour les radicaux *Rad* et l'espèce référence *Ref*, le rapport entre leur flux est donné par :

$$\frac{F_{Rad}}{F_{Ref}} = \frac{I^{SC}_{Rad^+} - I^{AC}_{Rad^+}}{I^{SC}_{Ref^+} - I^{AC}_{Ref^+}} \cdot \frac{\sigma_{(Ref \rightarrow Ref^+)}}{\sigma_{(Rad \rightarrow Rad^+)}} \cdot \frac{Tr_{Ref^+} \,.\, D_{Ref^+}}{Tr_{Rad^+} \,.\, D_{Rad^+}} \cdot \sqrt{\frac{T_{Rad} \,.\, M_{Ref}}{T_{Ref} \,.\, M_{Rad}}} \qquad (III.11)$$

F désigne le flux du radical *Rad* et de l'espèce de référence *Ref* ($cm^{-2}.s^{-1}$), I le courant ionique mesuré dans le gaz résiduel seul (AC) ou avec le flux (SC), σ les sections efficaces d'ionisation (cm^{-2}), Tr et D les facteurs de transmission et de détection des ions et T et M sont les températures (K) et les masses molaires ($kg.mole^{-1}$) de ces espèces. Le dernier terme rend compte de la différence de vitesse thermique V_{th} ($cm.s^{-1}$) entre le radical et la référence ($V_{th} = (8RT/\pi M)^{1/2}$).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Pour remonter aux valeurs absolues des débits et des flux de radicaux, il faut connaître celui de l'espèce de référence. Idéalement, ceci peut être réalisé en ajoutant une quantité bien définie de gaz inerte (Ar, He) au précurseur. Dans notre cas, la référence est le gaz précurseur utilisé et deux possibilités permettent de quantifier le débit de radicaux :

- en prenant comme référence le signal du précurseur lorsque le gaz est activé (injecteur chaud). Dans ce cas, son débit n'est connu que si l'on a mesuré au préalable son taux de décomposition dans les mêmes conditions. Aucune hypothèse sur les températures du précurseur et du radical n'est nécessaire (elles sont égales).

- en prenant comme référence le signal du précurseur lorsque le gaz n'est pas craqué (injecteur à température ambiante). Dans ce cas, son débit est connu précisément, mais il faut émettre une hypothèse sur la température du radical (c'est à dire considérer qu'il est en équilibre thermique avec l'injecteur). Il faut également s'assurer que la distribution angulaire des flux n'est pas modifiée par la différence de température.

3. Analyse des sources d'hydrogène atomique

3.1. Décomposition thermique - cellule GRZ-40

La cellule GRZ-40 (*Dr. Karl Eberl, MBE Komponenten*) est un craqueur thermique spécialement conçu pour dissocier l'hydrogène moléculaire sur la surface d'un filament de tungstène. Le gaz est en contact direct avec le filament, ce qui permet d'optimiser sa décomposition et devrait produire un flux d'hydrogène atomique important, sans espèce ionisée. Un schéma de cette cellule est donné figure 11.

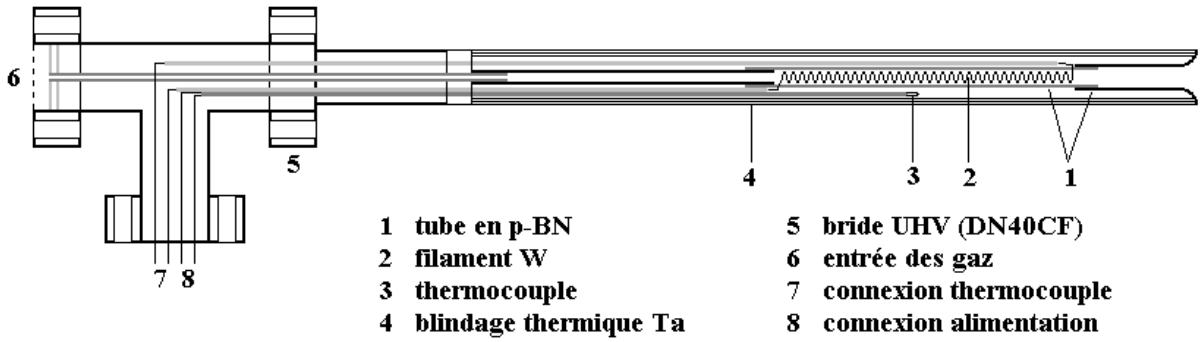


Figure 11 : schéma de principe de la cellule GRZ-40 (échelle non respectée).

L'étage de craquage est un tube en p-BN dans lequel est enroulé le filament de tungstène. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple positionné entre le blindage thermique et le tube. En raison de sa localisation, la température indiquée par le thermocouple est largement inférieure à celle du filament. La température maximale d'utilisation est de 1350°C thermocouple. Au-delà de cette température, le p-BN commence à se décomposer (émission d'azote détectée au spectromètre de masse à partir de 1400°C). A cette température de 1350°C thermocouple, le constructeur considère que la température réelle du filament W est de 1700-1800°C. Les indications de température données par la suite sont les valeurs mesurées par le thermocouple.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3.1.1. Conditions expérimentales

Le flux de H_2 injecté dans la cellule est contrôlé par un débitmètre massique de capacité maximale de 10 sccm, étalonné pour H_2 à 20°C et 0,8 bar. Le débit peut varier de 0,1 à 10,0 sccm avec une erreur correspondant à moins de 1 % de la pleine échelle. Pour l'analyse en spectrométrie de masse, nous avons utilisé des débits gazeux relativement faibles, la dissociation étant d'autant plus importante que le débit est faible.

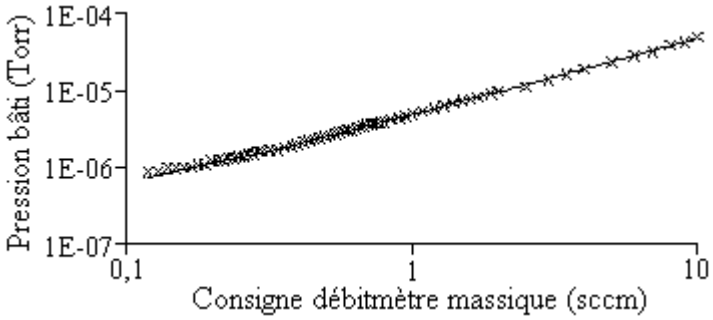


Figure 12 : pression mesurée avec une jauge Bayard-Alpert en fonction du débit d'hydrogène introduit.

Pour les faibles débits gazeux, entre 1,0 et 0,1 sccm, l'incertitude sur les débits donnée par le constructeur devient importante (de ± 0,1 sccm). Cependant, les mesures successives des pressions en fonction des débits (présentées sur la figure 12) montrent que les flux d'hydrogène sont stables et reproductibles.

3.1.2. Mesures qualitatives et détection de H•

Plusieurs auteurs [3,4] ont évalué la fraction molaire d'hydrogène atomique à partir de la diminution du signal du rapport m/z=2 après ignition d'une source plasma [3] ou pendant la montée en température d'un craqueur thermique [4], ce qui permet de déterminer la fraction de H_2 décomposé et donc celle de H•. Ce mode opératoire est également justifié par le fait que la dissociation de H_2 par impact électronique est assez faible quelle que soit l'énergie d'ionisation.

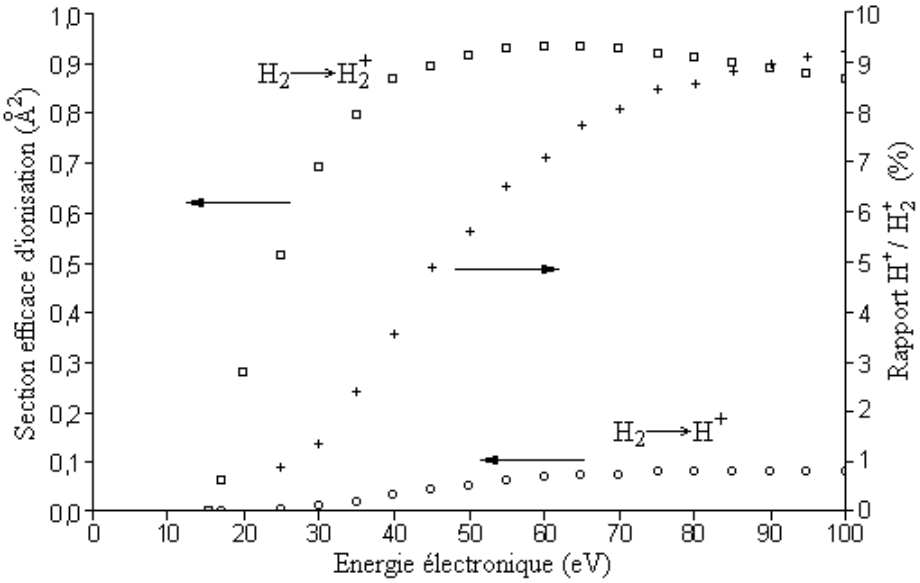


Figure 13 : sections efficaces d'ionisation partielle et d'ionisation dissociative de H_2 par impact électronique, ainsi que le rapport de ces sections, d'après [5].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

La figue 13 présente la section efficace d'ionisation de H_2 et la section efficace d'ionisation dissociative de H_2 en H^+. On constate que le signal à m/z=1 provenant de H_2 n'excède pas 8 % de celui à m/z=2 à 70 eV. Cette faible fragmentation peut être mise à contribution pour détecter l'hydrogène atomique à 70 eV, à condition d'avoir mesuré précisément ce rapport de fragmentation. Ceci est d'autant plus facile que les sections efficaces d'ionisation de $H^\bullet$ et de H_2 sont semblables (environ 0,3 $Å^2$ à 20 eV).

Nous avons constaté que les signaux à m/z=1 et m/z=2 détectés à 70 eV ne varient pas (dans l'incertitude des mesures) lorsque la température de la cellule GRZ augmente de 23°C à 1350°C. Ces premières mesures prouvent que l'efficacité de cette cellule est trop faible pour détecter $H^\bullet$ par cette méthode. Nous avons alors séparé le signal à m/z=1 provenant de l'hydrogène atomique de celui provenant de la dissociation de H_2 par spectrométrie à ionisation de seuil. L'hydrogène moléculaire s'ionise et se fragmente par impacts électroniques [6-8] en donnant :

$$H_2 + e^- \rightarrow H_2^{\bullet +} + 2\ e^- \qquad EI=15,4\ eV \qquad (III.12)$$
$$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H^- + e^- \qquad AE=17,3\ eV \qquad (III.13)$$
$$H_2 + e^- \rightarrow H^+ + H^\bullet + 2\ e^- \qquad AE=18,0\ eV \qquad (III.14)$$

Le processus de fragmentation III.13 est négligeable devant III.14 à faible énergie électronique. Si l'hydrogène moléculaire est dissocié thermiquement dans le craqueur, un signal supplémentaire en m/z=1 doit provenir de l'hydrogène atomique qui s'ionise à :

$$H^\bullet + e^- \rightarrow H^+ + 2\ e^- \qquad EI=13,6\ eV \qquad (III.15)$$

Une énergie électronique comprise entre 13,6 et 17,3 eV permet d'analyser uniquement les ions H^+ provenant de l'ionisation de $H^\bullet$. L'utilisation d'une faible énergie d'ionisation et donc de faibles courants d'émission (20 µA) diminue la sensibilité de détection. Pour chaque énergie électronique, six spectrogrammes sont moyennés (voir encarts figure 14) avant soustraction du bruit de fond (polynôme d'ordre 2).

La figure 14 présente un exemple de détection de l'hydrogène atomique. Quand l'injecteur est chauffé à 1350°C (thermocouple), un signal à m/z=1 apparaît pour des énergies électroniques inférieures à celles requises pour fragmenter H_2, ce qui prouve la détection de l'hydrogène atomique. Les énergies d'ionisation mesurées diffèrent légèrement de leurs valeurs théoriques, mais restent très proches des valeurs attendues étant données la dispersion en énergie des électrons et l'activation thermique des molécules.

3.1.3. Mesures quantitatives de $H^\bullet$

Pour déterminer la fraction molaire d'hydrogène atomique détectée, il faut connaître les sections efficaces d'ionisation de $H^\bullet$ et de H_2 dans la plage d'énergie électronique utilisée. Pour $H^\bullet$, la section efficace d'ionisation $H^\bullet \rightarrow H^+$ est la section efficace d'ionisation totale. Pour H_2, la section efficace d'ionisation $H_2 \rightarrow H_2^{\bullet +}$ peut être assimilée à la section efficace d'ionisation totale puisque la fragmentation n'excède pas quelques % à ces énergies. La figure 15 présentent les valeurs mesurées par différents auteurs pour des énergies proches du seuil d'ionisation. On constate que les sections efficaces d'ionisation de $H^\bullet$ et de H_2 sont du même ordre de grandeur.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

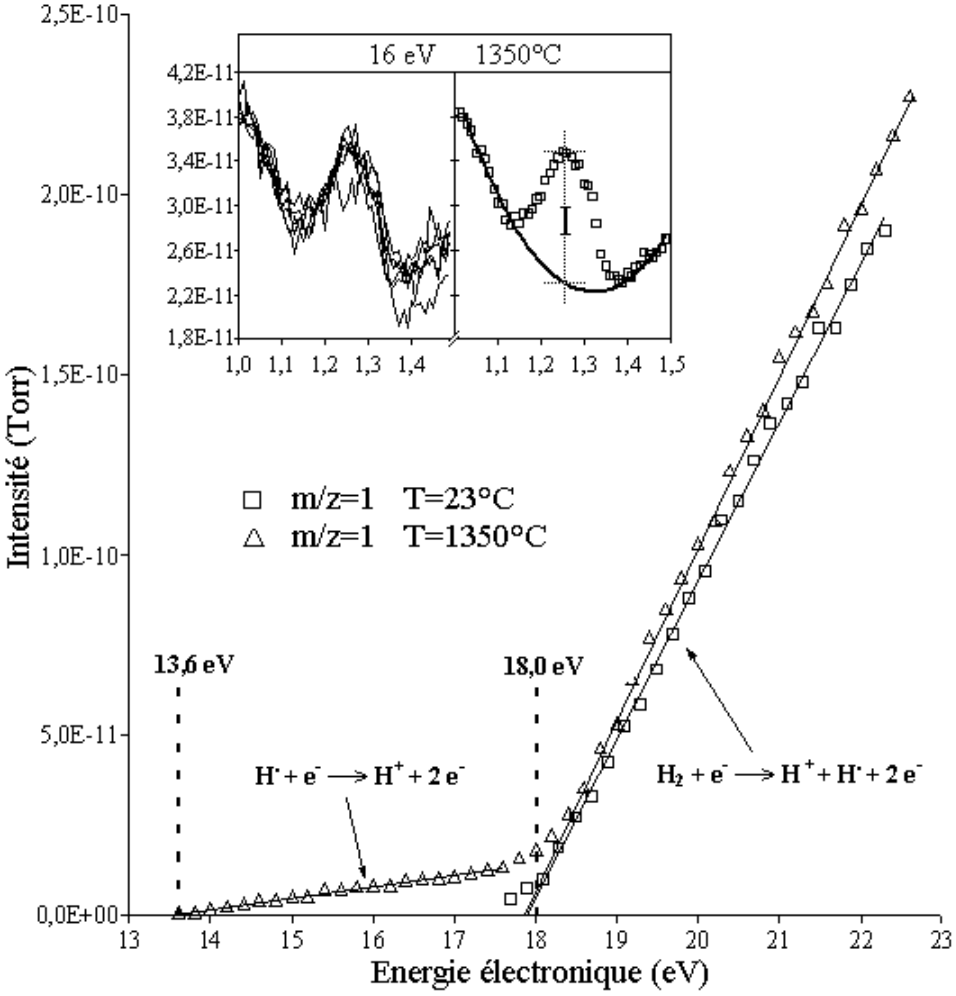


Figure 14 : intensités (flux + résiduel) détectées au rapport m/z=1 pour des températures de cellule de 23°C et 1350°C thermocouple (débit de H_2 de 0,3 sccm). L'encart présente la méthode utilisée pour traiter les données.

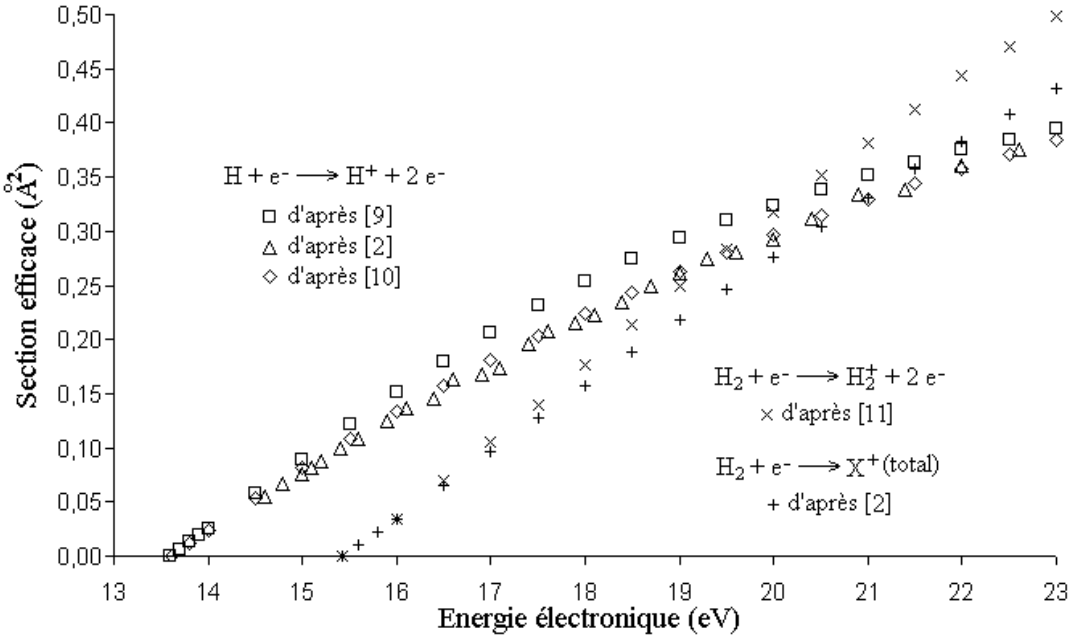


Figure 15 : sections efficaces d'ionisation de H• et d'ionisation totale et partielle de H_2.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Fraction molaire de H• dans le gaz résiduel

Etant donnés les paramètres de résolution utilisés (*Resol* = + 50 %), le facteur de transmission peut varier significativement pour ces deux espèces. L'ionisation de H_2 à 70 eV nous permet de mesurer un rapport H^+/H_2^+ de 1,0 %. Les mesures de différents auteurs [12-15] varient entre 5 et 8 %. La transmission de H^+ est donc inférieure d'un facteur d'environ 5 à 8 à celle de H_2^+ : c'est la principale source d'erreur dans ce cas. En comparant les intensités mesurées à m/z=1 entre 13,6 et 17,3 eV avec celles mesurées à m/z=2 (voir figure 16), on peut déduire le rapport $H^•/H_2$ et donc la fraction molaire X_H de H• dans le gaz résiduel :

$$\mathbf{X_H^{résiduel} = (0{,}20 \pm 0{,}05)\%}$$

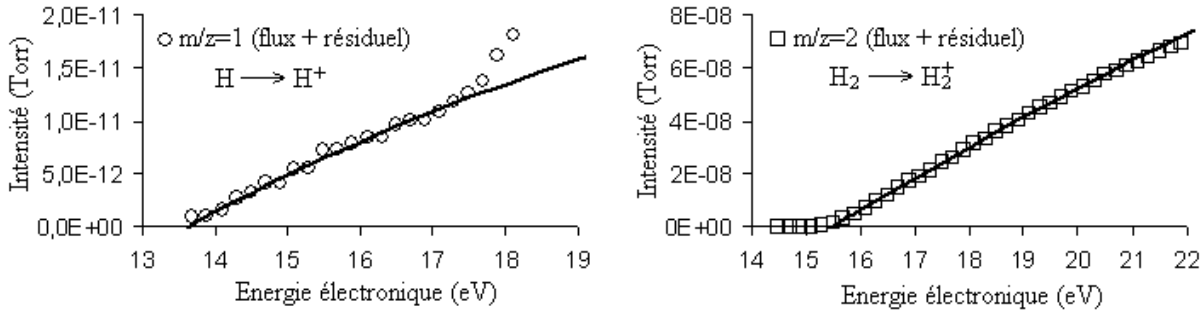


Figure 16 : intensités analysées aux rapports m/z=1 et 2, les courbes continues représentent l'ajustement par les sections efficaces d'ionisation.

Rapport H• / H_2 dans le flux

Plusieurs séries de mesures ont été effectuées avec différents débits de gaz (0,3 sccm et 1,0 sccm) pour les rapports m/z=1 et m/z=2 en fonction de la température de l'injecteur (23°C et 1350°C thermocouple). Les résultats obtenus pour un débit de 0,3 sccm sont présentés sur la figure 17. On constate sur les courbes à 23°C que le signal provenant du flux est très faible et que l'on mesure essentiellement le gaz résiduel. Ceci est normal compte tenu de la distance entre la cellule et le spectromètre de masse (55 cm) et du fait que l'orifice d'entrée des gaz dans l'espace d'ionisation n'est que de 3 mm de diamètre. Etant donnée la nature radicalaire de l'hydrogène atomique, on pourrait s'attendre à ce que sa neutralisation sur les parois froides du bâti soit presque totale. Nous avons observé que ce n'était pas le cas ; des constatations similaires ont été obtenues par d'autres auteurs [7]. La contribution du flux sur le signal de l'hydrogène atomique est donc légèrement plus marquée que pour l'hydrogène moléculaire (plus faible pression partielle dans le résiduel). Deux possibilités permettent de quantifier le flux d'hydrogène atomique :

- en le comparant au flux d'hydrogène non craqué (injecteur à 23°C) : il faut alors émettre une hypothèse sur la température de l'hydrogène atomique, c'est à dire considérer qu'il est en équilibre thermique avec l'injecteur.

- en le comparant au flux d'hydrogène moléculaire lorsque l'injecteur est chaud : dans ce cas la pression de H_2 n'est pas connue (dissociation) et l'activation vibrationnelle des molécules à haute température peut fausser les mesures [16].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

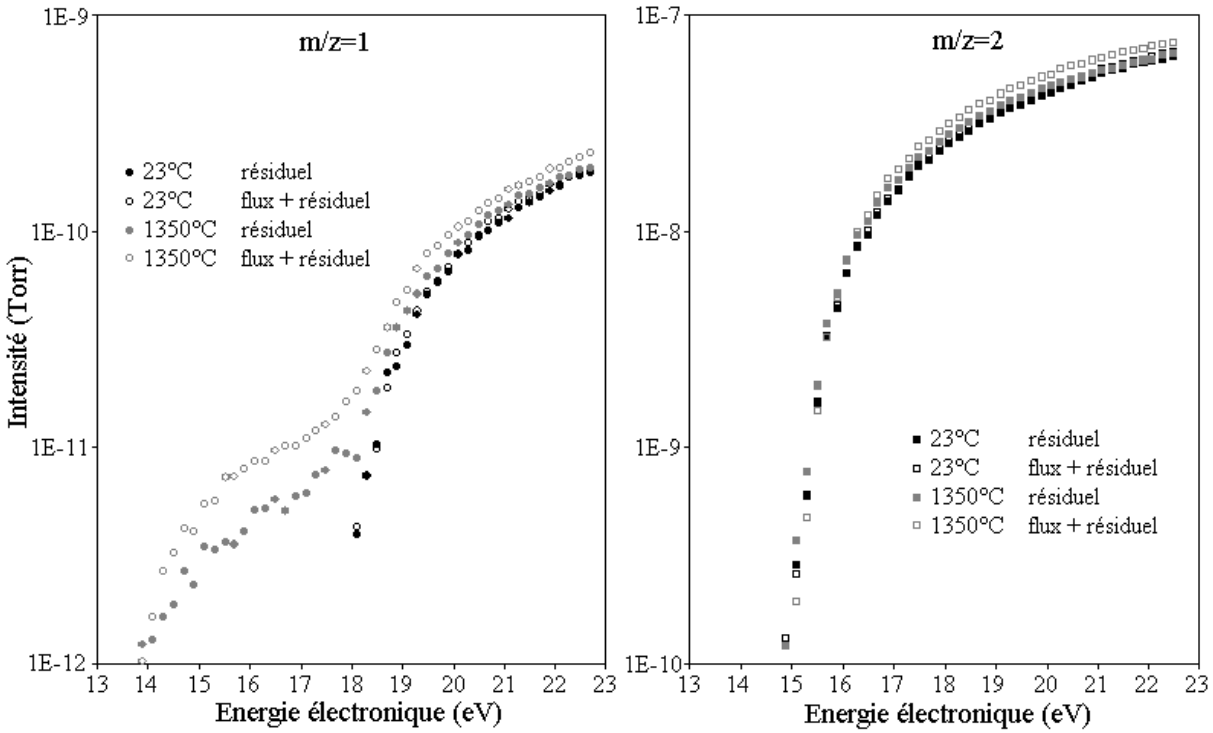


Figure 17 : mesures des intensités aux rapports m/z=1 et 2 en fonction de l'énergie électronique (0,3 sccm H_2).

On remarque que la contribution du flux au rapport m/z=2 est plus importante pour la température de 1350°C thermocouple que pour 23°C. Ce résultat peut paraître incorrect puisque le flux de H_2 doit diminuer avec la température en raison de sa décomposition en H• dans la cellule et de l'augmentation de sa vitesse thermique. Ceci est dû au fait que la distribution angulaire du flux est modifiée par le profil de pression dans l'injecteur, qui est une fonction du débit d'hydrogène et de la température. Cet effet est traité en détail dans l'annexe III.1. La distribution angulaire est plus étroite lorsque le débit est faible et la température élevée. Ces variations modifient l'intensité analysée, leurs effets étant d'autant plus marqués que le flux est fortement focalisé par la cellule et que le spectromètre en intercepte un faible angle solide. La mesure quantitative du flux d'hydrogène atomique doit donc se faire en comparant les flux de H• et de H_2 dans les mêmes conditions de débit et de température. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 1 :

Débit H_2	H_2 (1350°C)		H• (1350°C)		**$F_{H•}$ / F_{H_2}** (réf. à 1350°C)
	I_{flux} / $I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement (I_{flux} / σ_{H_2})	I_{flux} / $I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement (I_{flux} / $\sigma_{H•}$)	
0,3 sccm	12 %	$2{,}3.10^{-8}$	43 %	$2{,}6.10^{-11}$	**(1,0 ± 0,2) %**
1,0 sccm	10 %	$5{,}5.10^{-8}$	35 %	$3{,}5.10^{-11}$	**(0,6 ± 0,1) %**

Tableau 1 : résumé des résultats obtenus sur la dissociation de H_2 avec la cellule GRZ.

En considérant que le flux d'hydrogène moléculaire de référence analysé à 1350°C correspond à un débit de 1 sccm (dissociation négligeable) et qu'il se répartit sur une surface de 2 cm de diamètre à la distance cellule-substrat d'environ 14 cm (voir annexe III.1), on obtient des flux d'hydrogène atomique de :

$(4 \pm 1).10^{14}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ pour 0,3 sccm de H_2
$(8 \pm 2).10^{14}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ pour 1,0 sccm de H_2

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3.1.4. Conclusion

Les mesures effectuées en spectrométrie de masse montrent que l'efficacité de la cellule GRZ pour dissocier thermiquement l'hydrogène est assez faible. L'analyse exposée en annexe III.1 montre que les flux mesurés sont certainement légèrement inférieurs à ceux qui arrivent sur le substrat. Néanmoins, ils sont estimés à environ 10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$, soit inférieurs d'un facteur d'environ 10^5 aux flux utilisés en CVD.

Cette faible efficacité provient, entre autres, de la température du filament (1700°C pour une température thermocouple de 1350°C). Le tungstène a un point de fusion élevé (3410°C) et peut normalement être utilisé à des températures maximales de 2560°C (évaporation massique de 1 % en 100 heures). Cependant, le tungstène réagit avec la plupart des céramiques à T>1700°C. Même si le p-BN commence à se sublimer à environ 3000°C, il se décompose au contact du tungstène à ces températures. La température du filament n'est pas le seul paramètre qui limite l'efficacité de la cellule. Ce dernier n'occupe que la partie finale de la cellule. La zone de haute pression (régime laminaire) où l'accommodation thermique du gaz est bonne, n'est pas chauffée. Si elle l'est, la température du filament n'est pas suffisante pour dissocier l'hydrogène moléculaire à ces pressions. Par exemple, à une température de 2000 K, le libre parcours moyen de H_2 est inférieur au diamètre de la cellule pour des pressions supérieures à environ 16,6 Pa, ce qui donne une fraction molaire de $H^\bullet$ inférieure à 12 % (équilibre thermodynamique). En régime moléculaire, l'accommodation thermique entre molécules est nulle. Le nombre de collisions des molécules avec la surface du filament est fixé par leur temps de séjour dans l'injecteur, qui est estimé à 1,5 ms (pour un débit de 1 sccm et une longueur en régime moléculaire de 10 cm). Pour un coefficient d'accommodation thermique donné, un nombre de collisions trop faible ne permet pas de dissocier l'hydrogène moléculaire.

3.2. Activation de l'hydrogène par plasma

3.2.1. Présentation de la cellule plasma radiofréquence à couplage inductif

Devant la faible efficacité du craqueur thermique testé précédemment, nous avons décidé d'activer la dissociation de l'hydrogène à l'aide d'un plasma. En raison des fortes pressions nécessaires pour maintenir un plasma (comparées à celles utilisées en EJM), l'hydrogène est dissocié dans une cellule post-décharge. Dans ce système, la décharge plasma est produite dans une cavité isolée du bâti d'épitaxie par un diaphragme qui permet de maintenir le différentiel de pression nécessaire. Ce diaphragme est un disque en p-BN percé de plusieurs orifices d'effusion dont la conductance permet de maintenir une pression de quelques Torr (0,1 à 10 Torr) dans la cavité pour des débits gazeux de quelques sccm.

La cellule utilisée (voir figure 18) permet de coupler la puissance radiofréquence (13,56 MHz) au plasma par induction, via un solénoïde. La puissance RF est fournie par un générateur (0 à 600 W) via un circuit d'accord d'impédance. La cavité en p-BN contient la décharge qui n'entre pas en contact avec l'antenne, permettant de minimiser les problèmes de pollution. Le plasma H_2 est de couleur rouge/mauve intense, qui correspond aux trois transitions électroniques de l'hydrogène atomique dans le visible. Il devient rose pâle en cas de pollution par l'air ou les hydrocarbures.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

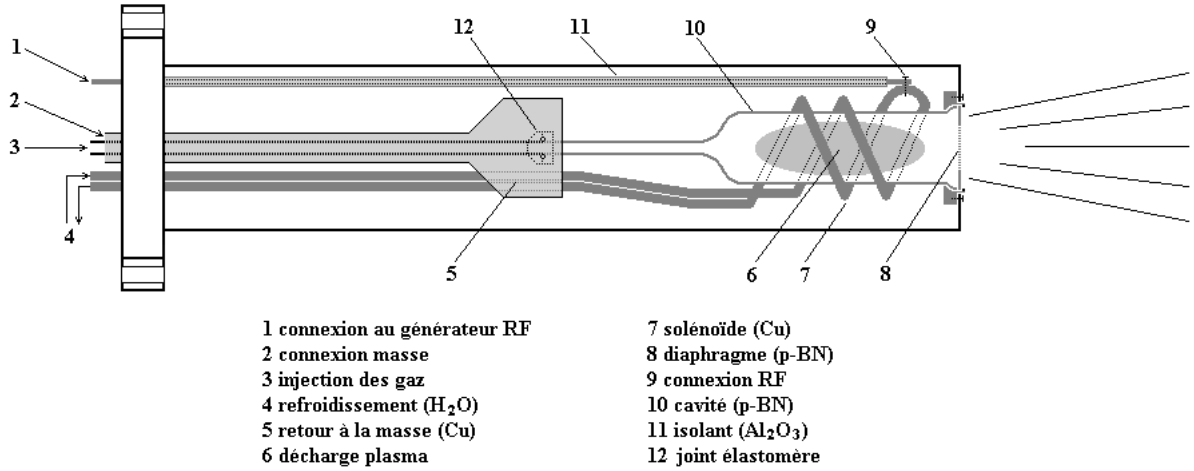


Figure 18 : schéma de la cellule plasma radiofréquence à couplage inductif utilisée.

3.2.2. Principe de fonctionnement

La cellule plasma RFICP permet de générer des plasmas faiblement ionisés dits plasmas froids, dans lesquels les ions et les électrons ne sont pas en équilibre thermodynamique (température des électrons de 2 à 7 eV supérieure à celle des ions ~ 0,05 eV). Cette différence de température conduit à une chimie permettant de générer des radicaux libres à partir de molécules relativement inertes. Dans les décharges inductives, la puissance RF est couplée au plasma par l'interaction des électrons avec un champ électromagnétique induit. Le courant circulant dans le solénoïde crée un flux magnétique alternatif le long de l'axe central qui induit un champ électrique formant des boucles fermées perpendiculaires à cet axe (d'après la loi de Faraday : $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial \mathbf{t}}$) et accélère les électrons de la décharge. La tension à travers le solénoïde peut être de plusieurs kV et il faut tenir compte d'un effet supplémentaire de couplage électrostatique créé par le champ électrique axial, dû à la différence de potentiel entre les spires (les différentes spires du solénoïde agissent comme les électrodes dans une décharge capacitive). Ces ondes électromagnétiques ne se propagent que si leur fréquence est supérieure à la fréquence électronique du plasma (dans les ICP basse température à 13,56 MHz, cette condition est remplie pour des densités supérieures à environ 10^6 cm^{-3}) et sont atténuées quand elles pénètrent dans le plasma. La faible profondeur de pénétration de l'onde ('profondeur de peau') tend à donner au plasma une géométrie toroïdale. A basse pression, la diffusion augmente la densité au centre de la décharge, ce qui la rend plus homogène. Même si les mécanismes de couplages inductifs et capacitifs coexistent, nous avons observé deux modes de fonctionnement distincts de la cellule. En augmentant progressivement la puissance RF fournie, on observe d'abord un plasma de faible densité électronique accompagné d'une décharge luminescente peu intense : le plasma fonctionne en régime capacitif (mode E). Au dessus d'une certaine valeur seuil du courant, la décharge passe brutalement à un état beaucoup plus brillant, de densité électronique plus élevée : le plasma fonctionne en régime inductif (mode H). Nous avons rencontré certaines difficultés pour allumer et maintenir la décharge en hydrogène. Pour démarrer le plasma, nous avons parfois dû utiliser de l'hélium, avant de le remplacer progressivement par l'hydrogène une fois le plasma stabilisé en mode H. Ce gaz plus lourd diminue les pertes d'énergie aux parois et facilite l'allumage de la cellule. Le maintien de la décharge en hydrogène est parfois difficile et les conditions de stabilité maximale correspondent à la puissance fournie et aux débits maximaux (10 sccm H_2 - 600 W).

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

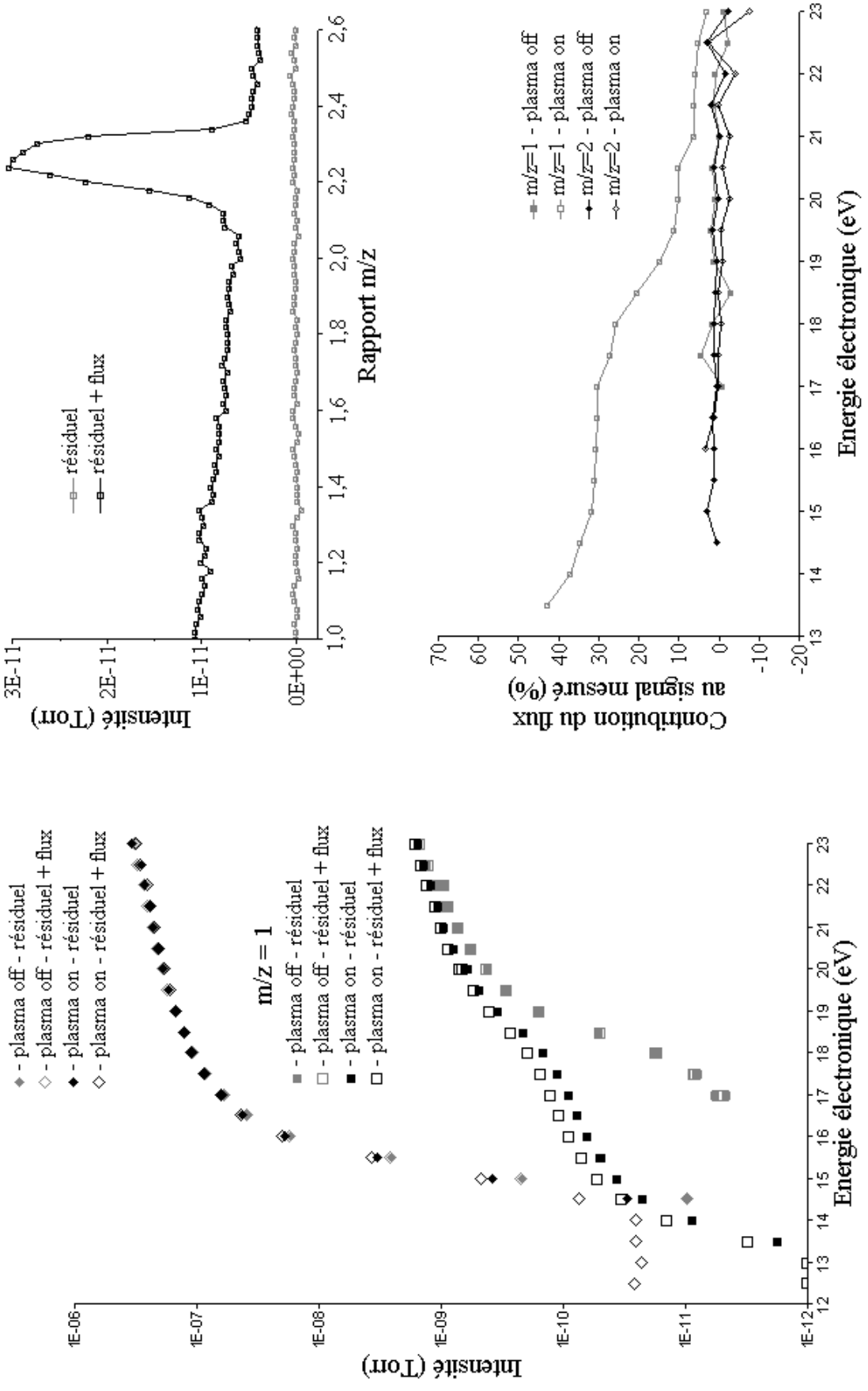


Figure 19 : à gauche, intensités analysées aux rapports m/z=1 et m/z=2 lorsque le plasma est allumé ou éteint (signal du résiduel et du résiduel+flux). Conditions d'acquisition : 3 sccm de H_2 - plasma à 600 W - cellule équipée du diffuseur n°1. En haut à droite, analyse des ions pour une énergie électronique nulle, mettant en évidence la présence de H_2^+. En bas à droite, contribution du flux au signal total mesuré.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.2.3. Analyse de la décomposition de H_2 dans la cellule RFICP

Diffuseur mince

Le premier diaphragme en p-BN que nous avons utilisé a une faible épaisseur (0,3 mm) et est percé d'environ 150 orifices de 100 µm de diamètre (diffuseur n°1). Il permet de maintenir le différentiel de pression en limitant la recombinaison des espèces actives dans la zone de transition haute-basse pression. Les premières analyses de l'activation de l'hydrogène ont été effectuées avec des débits de 3 sccm et une puissance de 600 W. Il est nécessaire de démarrer le plasma à l'hélium avant de l'enrichir progressivement en hydrogène. L'acquisition des spectrogrammes est effectuée après 30 minutes de plasma hydrogène afin de purger la partie commune des lignes He / H_2 et les volumes morts. Ils sont présentés sur la figure 19. Plusieurs différences par rapport à ceux obtenus avec la GRZ sont à noter. Le signal à m/z=2 n'est pas nul aux faibles énergies électroniques mais est constant de 0 à environ 15 eV. Il correspond aux ions H_2^+ formés dans la décharge. Lorsque le cache est interposé, ce signal s'annule, ce qui implique que ces ions sont entièrement neutralisés sur les parois, contrairement aux radicaux. Les intensités mesurées à m/z=2 (plasma allumé et éteint) et à m/z=1 (plasma éteint) ne sont pas modifiées par l'interposition du cache. Le flux ne contribue notablement au signal mesuré que pour le rapport m/z=1 qui correspond à l'hydrogène atomique (plasma allumé). Sa contribution s'élève à environ 30 % du signal total. Il n'est donc pas possible de mesurer précisément la fraction molaire d'hydrogène atomique dans le flux. On peut néanmoins calculer celle dans le résiduel et dans le résiduel+flux, qui donne une limite inférieure à la fraction molaire de $H^\bullet$ dans le flux (voir figure 20). On considère les sections efficaces et les facteurs de transmission présentés précédemment, et l'on obtient :

Fraction molaire de $H^\bullet$ dans le résiduel : **(0,7 ± 0,2) %**
Fraction molaire minimale de $H^\bullet$ dans le flux : **(1,0 ± 0,2) %**

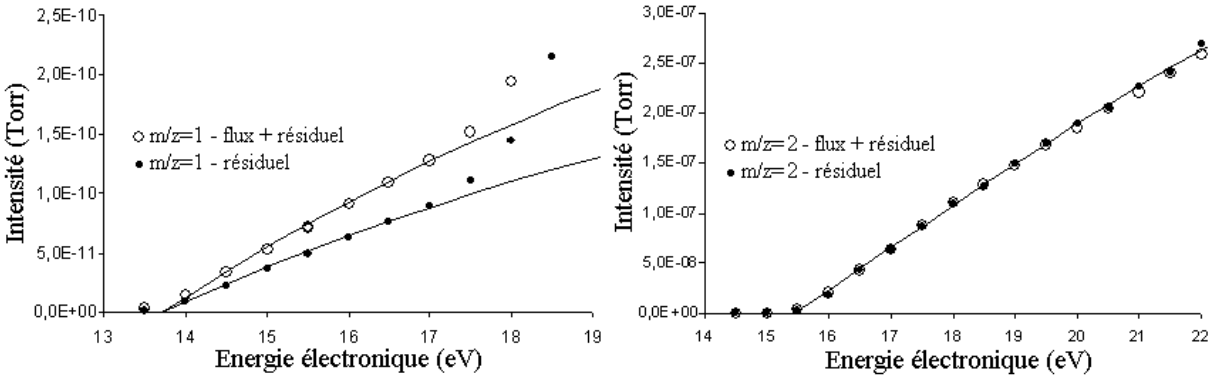


Figure 20 : intensités analysées aux rapports m/z=1 et 2 ; les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes représentent l'ajustement par les sections efficaces d'ionisation.

Le flux généré par la cellule RFICP équipée du diffuseur n°1 n'est pas dirigé préférentiellement vers le substrat. Dans ces orifices, le gaz se détend directement en régime moléculaire à partir d'un régime collisionnel et chaque orifice peut être considéré comme une source d'émission hémisphérique. Ceci nous empêche de mesurer le flux d'hydrogène moléculaire référence et donc de déterminer la fraction molaire de l'hydrogène atomique dans le flux.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Diffuseur à 'capillaires'

Etant donnée la dimension des substrats diamants HPHT, il n'est pas nécessaire d'avoir un flux homogène sur de grandes surfaces. Nous avons décidé de changer le diffuseur de la cellule par un diaphragme plus épais (environ 1 mm - diffuseur n°2). Les orifices d'effusion, dont le nombre et le diamètre sont inchangés, deviennent des capillaires, ce qui permet de focaliser le flux d'hydrogène. Entre ces deux séries de mesures, la cellule RFICP a subi quelques modifications. La connexion entre la bobine d'induction et l'arrivée du courant RF a été modifiée (isolation électrique) et le blindage a été éloigné. Suite à des problèmes provenant de l'oxydation des connexions en cuivre dans le circuit d'accord d'impédance, les différentes connexions ont été remplacées par de la tresse de cuivre dorée. Le couplage de la puissance au plasma est amélioré et la décharge peut être démarrée directement avec l'hydrogène. Un état plasma stable peut être maintenu pour des débits d'hydrogène de 3 à 10 sccm (pour une puissance fournie de 600 W).

Quelques exemples de spectrogrammes sont présentés sur la figure 21. Suite aux problèmes de durée de vie rencontrés avec les filaments Ir/ThO_2, le spectromètre de masse a été équipé de filaments de W. La production d'hydrogène atomique sur les filaments est prise en compte pour les mesures quantitatives (voir figure 21 a). Nous avons mesuré les flux d'hydrogène atomique pour trois débits gazeux (3, 6 et 10 sccm) à une puissance fournie de 600 W (problèmes de stabilité du plasma à plus basse puissance). Pour H_2 (non dissocié), la contribution du signal du flux au signal total est inférieure à 2 %. Le diffuseur n°2 produit une distribution angulaire de flux moins large que celle générée par le diffuseur n°1, mais qui reste élevée par rapport à celle obtenue avec la cellule GRZ. Cette contribution n'a pas pu être mesurée précisément avec le plasma allumé (instabilité du plasma et activation de H_2 faussant le rendement d'ionisation à faible énergie électronique). La référence est donc prise par rapport à H_2 non dissocié. Etant donnée la faible focalisation du flux, cela n'induit pas d'erreurs notables, mais il faut estimer la température de l'hydrogène atomique lorsque le plasma est allumé. D'après le constructeur, la température des gaz est d'environ 800°C. Les résultats des études menées avec le diffuseur n°2 sont récapitulés dans le tableau 2.

Débit H_2	H_2 (plasma éteint)		$H^{\bullet}$ (plasma allumé)		$F_{H^{\bullet}} / F_{H_2}$ (réf. plasma éteint)
	$I_{flux} / I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement (I_{flux} / σ_{H2})	$I_{flux} / I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement ($I_{flux} / \sigma_{H^{\bullet}}$)	
3,0 sccm	1,9 %	$8{,}0.10^{-9}$	39 %	$1{,}4.10^{-10}$	**(31 ± 7) %**
6,0 sccm	1,5 %	$1{,}1.10^{-8}$	35 %	$5{,}5.10^{-11}$	**(9 ± 2) %**
10,0 sccm	1,5 %	$1{,}8.10^{-8}$	22 %	$1{,}1.10^{-10}$	**(10 ± 2) %**

Tableau 2 : résumé des résultats obtenus sur la dissociation de H_2 avec la cellule RFICP (diffuseur n°2).

On constate que la fraction d'hydrogène atomique est plus importante aux faibles débits (3 sccm). Cette baisse d'efficacité avec l'augmentation du débit provient probablement de la recombinaison de $H^{\bullet}$ dans les capillaires d'effusion. Pour 6 et 10 sccm, les efficacités sont les mêmes, autour de 10 % d'hydrogène atomique. Si l'on considère qu'entre 6 et 10 sccm, l'effet de flux sur H_2 est constant (1,5 %) alors que celui de $H^{\bullet}$ diminue, cela signifie que la neutralisation de $H^{\bullet}$ dans les capillaires augmente avec la pression, mais que sa fraction molaire dans le plasma a augmenté. Les rapports $H^{\bullet}/H_2$ obtenus avec le diffuseur n°2, compte tenue de l'imprécision des mesures, correspondent à des débits d'hydrogène atomique relativement invariants avec le débit de gaz, estimés entre **2** et $\mathbf{5.10^{17}.s^{-1}}$.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

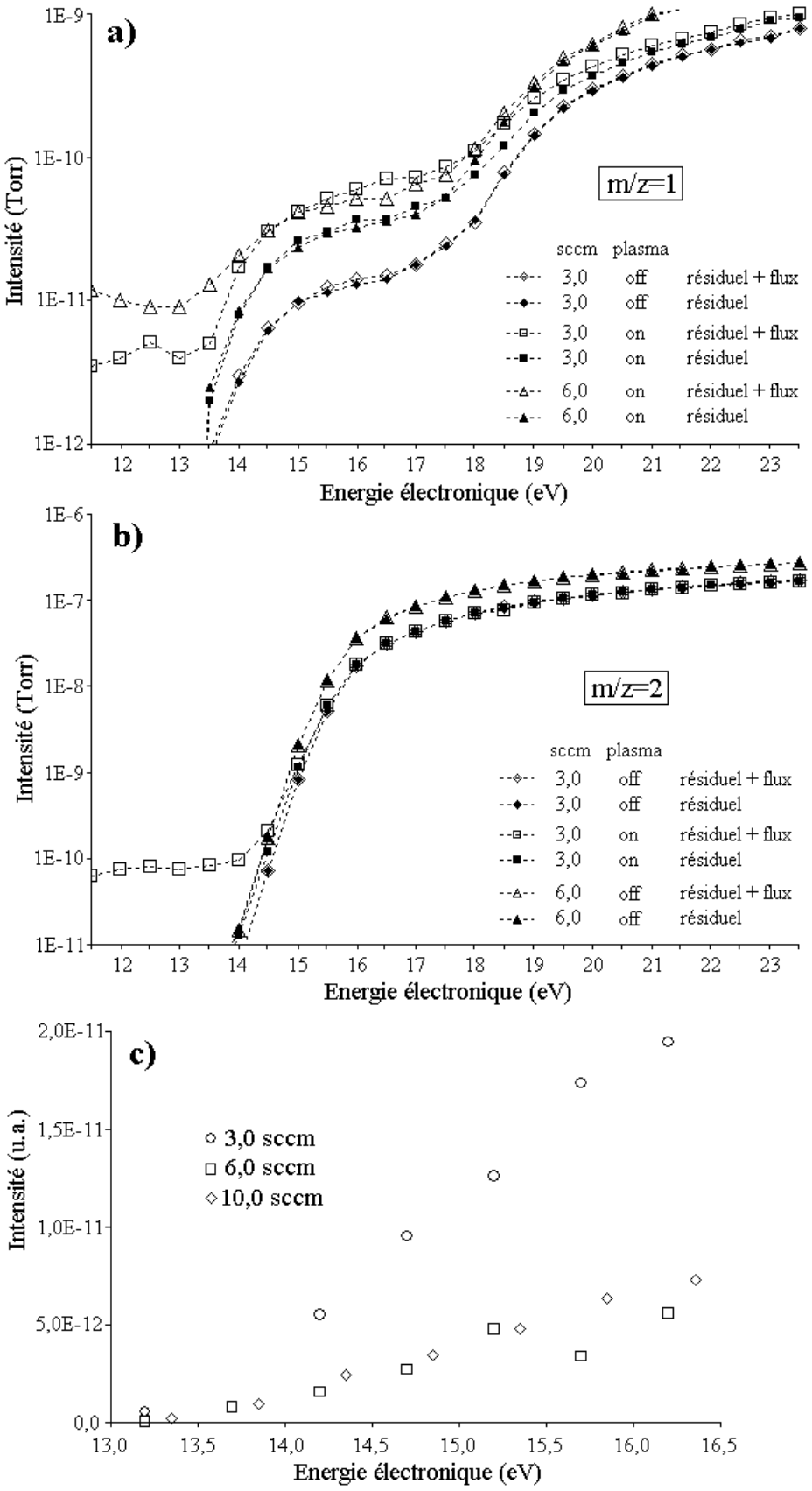


Figure 21 : exemples de résultats obtenus sur l'analyse de l'hydrogène dissocié dans la cellule RFICP équipée du diffuseur n°2. ***a)*** *mesures au rapport m/z=1 montrant la présence de H^+ et de H• généré par le plasma et par les filaments du spectromètre.* ***b)*** *mesures au rapport m/z=2 montrant la présence de H_2^+ et la faible variation du signal avec la présence du plasma (par rapport au changement de débit).* ***c)*** *signal correspondant au flux d'hydrogène atomique (H^+ soustrait) normalisé par rapport au débit d'hydrogène total.*

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3.2.4. Mesure de la distribution angulaire du flux

Nous sommes confrontés au problème suivant :

- avec le diffuseur n°1, le taux de recombinaison de l'hydrogène atomique dans les orifices est faible, mais le flux gazeux est dispersé sur un angle solide important.

- avec le diffuseur n°2, l'hydrogène est mieux focalisé sur le substrat, ce qui augmente le flux, mais également la recombinaison de l'hydrogène atomique lors du passage du diaphragme.

Plusieurs auteurs ont déjà remarqué que l'hydrogène atomique se neutralise efficacement sur le p-BN à haute température [17]. Ceci contraste avec le faible taux de recombinaison apparent sur le cache de la cellule et les parois froides du bâti. Il n'est pas possible de refroidir le diffuseur de notre cellule et nous avons alors décidé de guider le flux dans un tube placé à l'extérieur de la cellule. Ces tubes (en tantale) n'étant pas en contact avec le plasma, ils restent à des températures relativement faibles.

- pour le diffuseur n°1, le guide de flux a une longueur de 80 mm et un diamètre légèrement supérieur à celui formé par les orifices sur le diaphragme, soit 30 mm.

- pour le diffuseur n°2, le guide de flux a la même longueur mais un diamètre de 10 mm puisque les capillaires du diaphragme sont répartis sur un disque de plus petit diamètre.

Pour vérifier l'efficacité de ces guides et connaître la dispersion angulaire du flux, nous avons mesuré des profils d'érosion. Le but est d'utiliser les espèces générées par le plasma pour graver une cible placée sur le porte-substrat et de mesurer les profondeurs gravées en fonction de l'angle d'émission. Le gaz utilisé dans la cellule doit, si possible, être de l'hydrogène. L'utilisation d'un autre gaz peut changer les conditions d'obtention du plasma, le profil de flux, et peut dégrader certaines parties de la cellule (gaz corrosifs ou oxydants). Les films DLC s'imposent comme les plus attrayants à condition qu'ils soient stables aux températures utilisées (les DLC 'polymer-like' se décomposent thermiquement à partir d'environ 400-500°C). Il faut également que leur densité en carbone et leur résistance à l'érosion par l'hydrogène atomique soient faibles (les DLC type 'ta-C' sont trop inertes). N'ayant pas facilement accès à des cibles de DLC correspondant à ces critères, nous les avons synthétisées par nos propres moyens, en calcinant des résines photosensibles utilisées en lithographie électronique. La procédure de synthèse est la suivante :

1) un substrat silicium (face de croissance polie et face arrière dépolie pour le chauffage par radiation) est nettoyé avec des solvants organiques (trichloroéthylène, acétone puis méthanol, sous ultrasons pendant 10 minutes). Le substrat est pesé sur une balance analytique (précision de 10^{-4} g).

2) une résine photosensible positive de type AZ (AZ1518 *Hoechst Celanese, Somerville, NJ*), est déposée à la tournette sur le substrat de silicium (vitesse de rotation de 4000 $tr.min^{-1}$, accélération de 5000 $tr.min^{-1}.s^{-1}$ pendant 10 secondes). 2 applications successives sont nécessaires pour obtenir un film de résine plan, d'une masse d'environ 10 mg. La résine est séchée 3 minutes à l'air libre sur une plaque chauffante à 110°C. Le substrat ainsi revêtu est pesé.

3) le substrat couvert de résine est ensuite pyrolysé dans un four tubulaire sous flux d'azote à 700°C pendant 1 heure (montée en température de l'ambiante à 700°C à 20°C min^{-1}, puis laissé 1 heure à 700°C). Le substrat est retiré du four (à des températures suffisamment basses pour éviter la combustion du film à l'air libre) et à nouveau pesé afin d'estimer la masse de carbone déposé.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

4) le film de carbone est ensuite gravé (manuellement à l'aide d'une pointe) le long d'un diamètre tous les 5 mm (2,5 mm sur les 2 cm au centre) et son épaisseur est mesurée au profilomètre.

5) après érosion par l'hydrogène dans le bâti, l'épaisseur du film est à nouveau mesurée et l'on peut déduire le profil d'attaque.

Les premiers essais de gravure ont été réalisés dans une configuration où la cellule plasma était perpendiculaire à la cible, et où cette dernière n'était pas chauffée. La figure 22 donne un exemple des résultats obtenus dans ces conditions : on remarque que le guide de flux permet de focaliser et d'augmenter le flux d'hydrogène atomique.

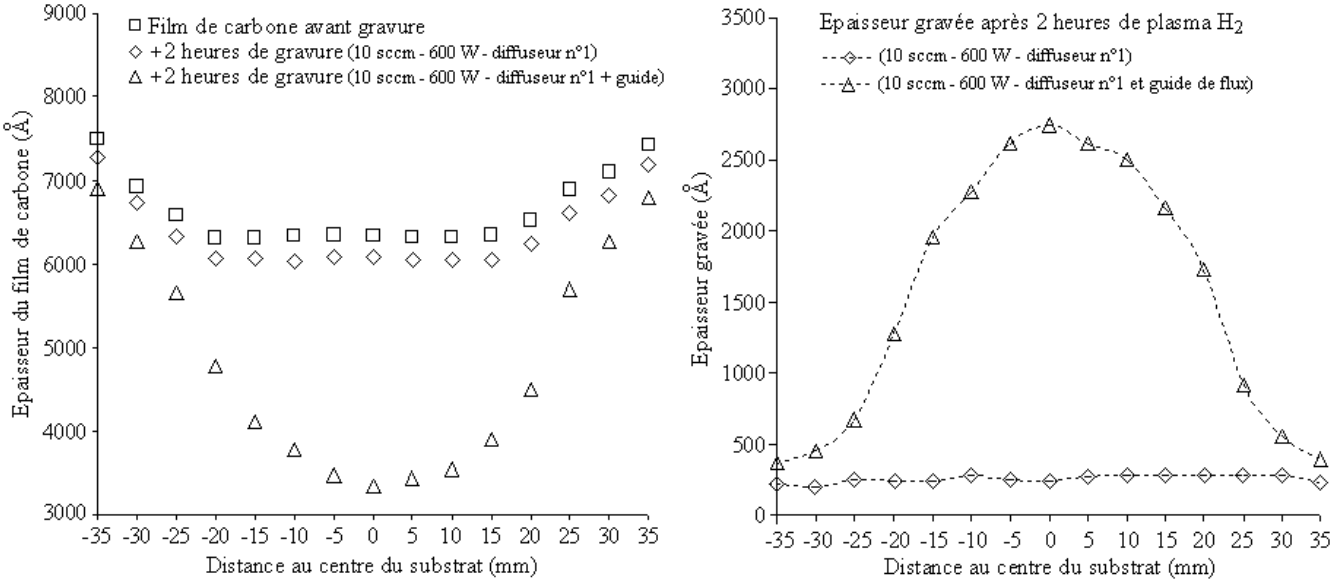


Figure 22 : à gauche : mesures de l'épaisseur du film de carbone avant gravure, après gravure avec la cellule équipée du diffuseur n°1, et après la même gravure mais en ayant ajouté le guide de flux en tantale. A droite : épaisseurs gravées après 2 heures de plasma, déduites des mesures précédentes.

Par la suite, nous avons constaté que la vitesse d'érosion des films de carbone était fortement sensible à la température de la cible. Or les guides de flux peuvent induire des variations de température. Ils réfléchissent le rayonnement émis par la source plasma et le dirige vers la cible. Ils canalisent également le flux d'hydrogène atomique, ce qui augmente les recombinaisons de $H^{\bullet}$ sur la surface. Ces deux effets chauffent la cible et augmentent la probabilité d'érosion. Nous avons effectué d'autres tests de gravure avec une cible chauffée à 500°C. Cette température est suffisamment élevée pour minimiser les effets cités précédemment et est inférieure à la température de pyrolyse des films. Elle correspond également à la probabilité d'érosion maximale (voir chapitre suivant). Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 23. Les 4 films de carbone utilisés ont été préparés et pyrolysés en même temps, ce qui assure une bonne comparaison des résultats. Les attaques ont été réalisées avec la cellule plasma en position latérale ce qui explique l'angle observé sur les profils d'érosion (angle de 45°). Le débit d'hydrogène atomique a été contrôlé en spectrométrie de masse avant et pendant l'érosion des films.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

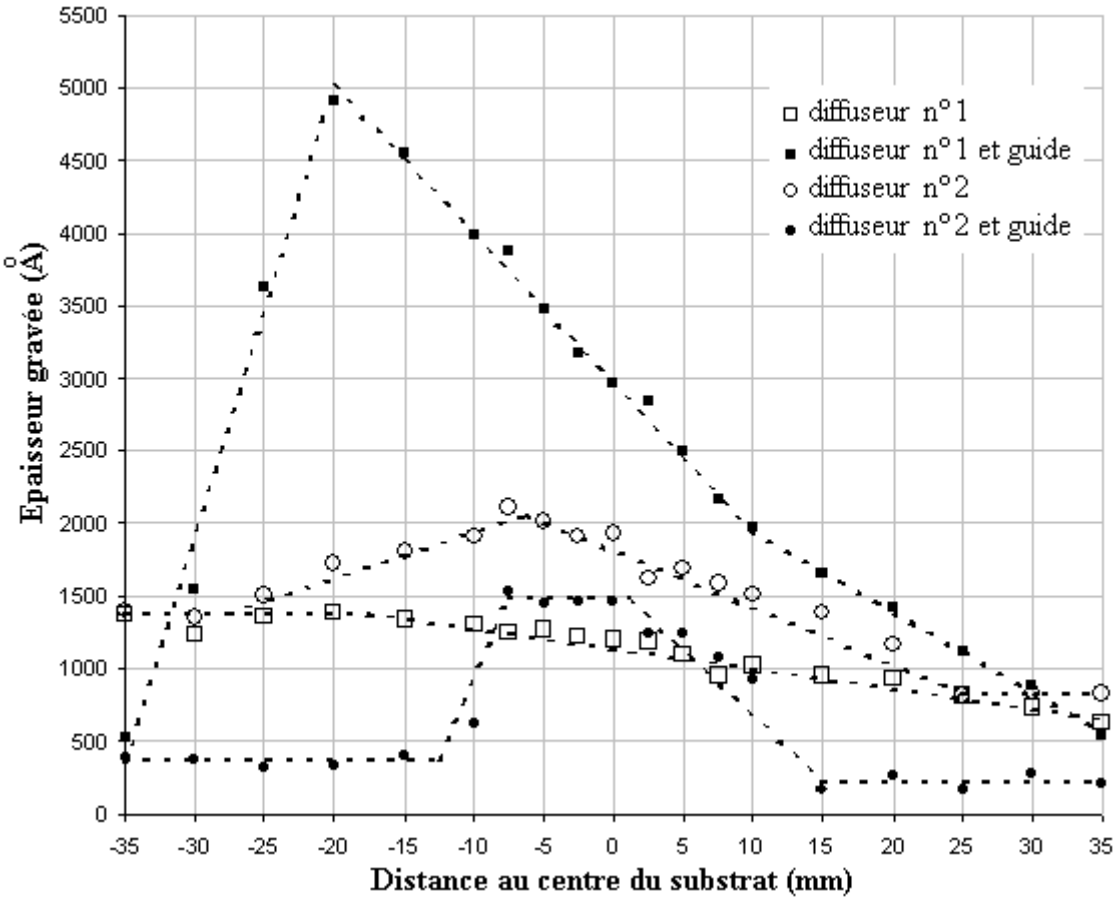


Figure 23 : épaisseurs gravées après 2 heures d'attaque par le plasma hydrogène (600 W - 10 sccm) suivant le type de diffuseur et la présence d'un guide de flux.

3.2.5. Influence des diffuseurs et des guides sur le flux de $H^{\bullet}$

Le profil d'attaque obtenu avec le diffuseur n°1 est homogène sur le diamètre du substrat (la variation d'épaisseur gravée avec la distance est due à l'angle entre le substrat et la cellule). Ce diffuseur produit un flux hémisphérique, c'est à dire que l'hydrogène atomique n'est pas dirigé vers le substrat. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus en spectrométrie de masse, pour lesquels l'effet de flux négligeable a confirmé la grande dispersion angulaire. En conséquence, le flux d'hydrogène atomique est faible. Le diffuseur n°2 permet de canaliser le flux d'hydrogène atomique sur la surface du substrat. Cet effet est peu marqué et confirme le faible effet de flux analysé en spectrométrie de masse (compte tenue de la différence des distances entre la cellule et le point d'analyse). La neutralisation de l'hydrogène atomique dans le diffuseur entre en compétition avec le gain par focalisation et le diffuseur n°2 ne permet de gagner qu'un facteur inférieur à 2 sur le flux de $H^{\bullet}$.

La combinaison entre le diffuseur n°1, qui minimise les recombinaisons de $H^{\bullet}$, avec un guide de flux de grande conductance (30 mm de diamètre) permet d'obtenir les flux les plus importants. Le diffuseur n°2 et le guide de flux produisent un profil d'érosion relativement étroit. Le flux est focalisé sur une distance qui correspond au diamètre du guide de flux (1 cm). L'épaisseur gravée est plus faible qu'en absence de guide, ce qui peut provenir de deux effets. Soit la conductance du guide de flux est trop faible et il neutralise l'hydrogène atomique, soit le flux est effectivement plus important et l'on observe un changement de réactivité en surface du film. Comme nous l'avons exposé dans le chapitre II, la probabilité

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

d'érosion diminue avec le flux de $H^{\bullet}$. Il est possible que la vitesse de désorption des atomes de carbone hydrogénés soit inférieure à la fréquence de recombinaison de l'hydrogène atomique sur la surface.

Finalement, pour des conditions de plasma données, le flux au centre du substrat obtenu avec le diffuseur mince peut être augmenté de 50 % en focalisant le flux avec le diffuseur à capillaires et de 150 % avec le guide de flux. Il est possible d'évaluer le flux d'hydrogène atomique à partir de ces profils d'érosion. Le tableau 3 récapitule les caractéristiques des films de carbone utilisés pour les tests de gravure :

diffuseur / guide		poids mesurés					épaisseur moyenne du film (Å)	densité atomique du film (m^{-3})
		substrat (g)	substrat résiné (g)	résine (mg)	après pyrolyse (g)	carbone (mg)		
1	non	3,9455	3,9567	11,2	3,9484	2,9	4290	$7,4.10^{28}$
1	oui	3,9195	3,9292	9,7	3,9233	3,8	4820	$8,7.10^{28}$
2	non	4,0076	4,0186	11,0	4,0094	1,8	4340	$4,6.10^{28}$
2	oui	4,0162	4,0281	11,9	4,0186	2,4	4620	$5,7.10^{28}$
incertitudes :		0,0002	0,0002	0,4	0,0002	0,4	100	20 %

Tableau 3 : récapitulatif des mesures permettant de calculer la densité atomique des films de carbone amorphe.

Les densités des films de carbone préparés correspondant à celles des films DLC de type a-C :H denses (d'une densité de C d'environ 9.10^{28} m^{-3} et contenant environ 40 % de H [18]). Compte tenu d'un taux d'érosion de $(2 \pm 0,7).10^{-2}$ mesuré à 650 K [18], ces expériences permettent de quantifier le flux d'hydrogène atomique. Suivant le diffuseur et la présence d'un guide de flux, ces flux sont de l'ordre de **1** à **2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$** pour un débit de 10 sccm (plasma 600 W). Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures en spectrométrie de masse. Les rapports $H^{\bullet}/H_2$ mesurés à environ 10 % dans le flux gazeux (diffuseur n°2) correspondent à un débit de $H^{\bullet}$ d'environ 5.10^{17} s^{-1} pour un débit de précurseur de 10 sccm. D'après les courbes d'érosion, la cellule équipée du diffuseur n°2 focalise le flux sur un diamètre d'environ 5 cm (à 14 cm de distance), ce qui correspond à des flux d'hydrogène atomique de **$2,5.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$**.

3.3. Conclusion

Nous avons présenté l'analyse de l'activation de l'hydrogène par spectrométrie de masse et les mesures de la distribution angulaire du flux moléculaire. La cellule GRZ qui active l'hydrogène par décomposition thermique permet une faible dissociation. Les débits utilisés doivent être réduits (~1 sccm), mais elle présente l'avantage de produire un flux bien focalisé. Les résultats pour un débit de 1 sccm et une distance de 14 cm sont :

Rendement (flux de $H^{\bullet}$ / flux de H_2 injecté) : **~ 1 %**
Flux d'hydrogène atomique : **~ 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$**

La cellule plasma RFICP permet des taux de dissociation et des débits gazeux beaucoup plus élevés que le craqueur thermique. Cependant, le flux est moins bien focalisé et contient des ions (H^+ et H_2^+). A l'usage, le plasma se révèle stable pour les plus fortes pressions (débit de 10 sccm) et une puissance fournie de 600 W. Les résultats pour un débit de 10 sccm et une distance de 14 cm sont :

Rendement (flux de $H^{\bullet}$ / flux de H_2 injecté) : **~ 10 %**
Flux d'hydrogène atomique : **~ 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$**

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

4. Etude de la formation de radicaux méthyles

Nous présentons ici les études relatives à la décomposition thermique de différents hydrocarbures dans le but de générer un flux de radicaux méthyles. Les résultats sont regroupés selon la nature du gaz précurseur, les injecteurs utilisés étant décrits au fur et à mesure de l'exposé. L'injecteur initialement commandé avec le bâti d'épitaxie devait permettre d'atteindre de très hautes températures (2000°C). Le développement et la livraison de cet injecteur ont duré plus d'un an. Ceci explique que nous ayons utilisé d'autres injecteurs et divers types de gaz.

4.1. Décomposition thermique du méthane

Le premier hydrocarbure que nous avons essayé de dissocier thermiquement est le méthane (CH_4). La rupture homolytique d'une liaison C-H permet de générer deux radicaux instables ($H^{\bullet}$ et $CH_3^{\bullet}$), ce qui explique l'énergie élevée de cette liaison (~ 415 kJ.mole^{-1}).

4.1.1 Sections efficaces d'ionisation de CH_4 et de $CH_3^{\bullet}$

L'ionisation et la fragmentation du méthane par impact électronique à 70 eV produit majoritairement des ions CH_4^+ et CH_3^+, en quantités similaires. Nous avons mesuré un rapport CH_3^+/CH_4^+ de 87 % à 70 eV. Les valeurs des sections efficaces d'ionisation à 70 eV issues de la littérature sont résumées dans le tableau 4 :

Sections efficaces à 70 eV (Å^2)		CH_3^+ / CH_4^+	Références :
$CH_4 \rightarrow CH_4^+$	$CH_4 \rightarrow CH_3^+$		
1,65	1,42	86 %	[14]
1,75	1,31	75 %	[19]
1,82	1,81	99 %	[20]
1,70	1,38	81 %	[21]

Tableau 4 : sections efficaces d'ionisation de CH_4 et rapport de fragmentation CH_3^+/CH_4^+.

Nos mesures sont très proches de ces valeurs. En conséquence, aucune correction sur les facteurs de transmission entre CH_3^+ et CH_4^+ n'est effectuée. La fragmentation de CH_4 à 70 eV est importante et peut masquer la présence des radicaux méthyles. L'analyse de ces composés en spectrométrie de masse à ionisation de seuil peut différencier les radicaux méthyles pour des énergies électroniques de 9,8 à environ 14,3 eV :

$$CH_4 + e^- \rightarrow CH_4^{\bullet +} + 2\ e^- \qquad EI = 12{,}6\ eV \qquad (III.16)$$

$$CH_4 + e^- \rightarrow CH_3^+ + H + 2\ e^- \qquad AE \approx 14{,}3\ eV \qquad (III.17)$$

$$CH_3^{\bullet} + e^- \rightarrow CH_3^+ + 2\ e^- \qquad EI = 9{,}8\ eV \qquad (III.18)$$

L'analyse quantitative des flux de radicaux méthyles est faite par comparaison avec les flux de CH_4. Ces mesures sont beaucoup plus précises que pour l'analyse de l'hydrogène atomique : le facteur de transmission est élevé et identique pour ces deux ions et leurs masses (donc les vitesses) diffèrent peu. De plus, le bruit de fond négligeable permet l'acquisition de spectrogrammes de type 'pic à pic' qui permettent d'obtenir une meilleure précision sur la contribution du flux. Les sections efficaces près du seuil d'ionisation de ces deux composés sont résumées sur la figure 24.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

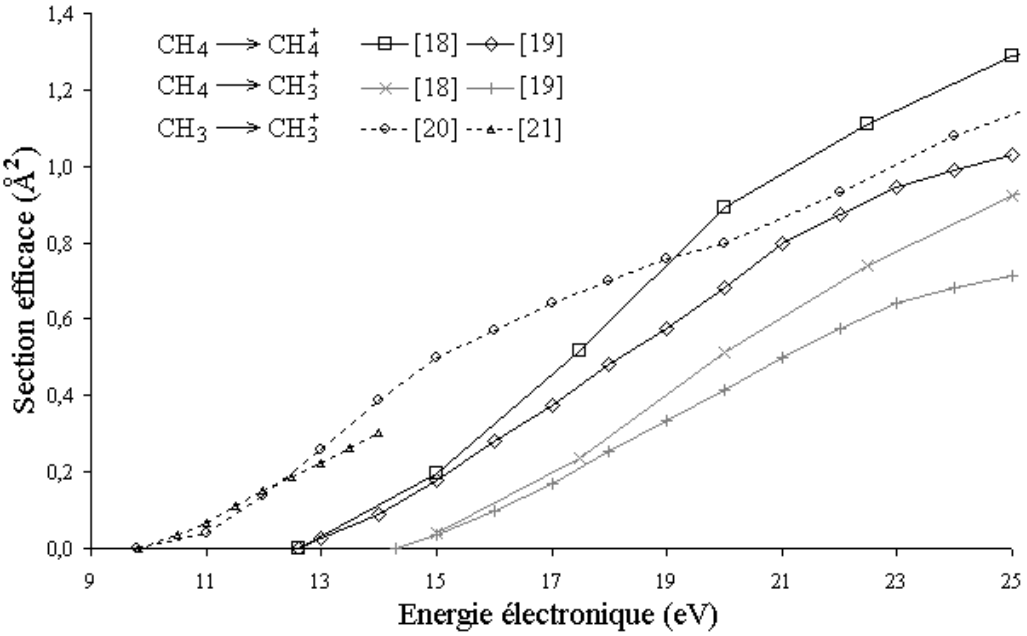


Figure 24 : sections efficaces d'ionisation partielle de CH_4 en CH_4^+ et en CH_3^+ et celle de CH_3• en CH_3^+.

4.1.2 Décomposition du méthane - injecteur HTI

Le premier injecteur que nous avons utilisé est un craqueur thermique RIBER (HTI-440) initialement conçu pour décomposer AsH_3 et PH_3. Un schéma descriptif de cet injecteur est donné sur la figure 25. Le HTI permet de décomposer les gaz dans un tube en molybdène, chauffé par un filament de tantale placé à l'extérieur de ce tube. Des chicanes et des diffuseurs en molybdène sont disposés à l'intérieur du tube afin de diminuer sa conductance et d'homogénéiser le flux gazeux. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple placé à l'extérieur du tube à environ 3 mm du filament. La valeur mesurée est donc supérieure à celle du tube en molybdène.

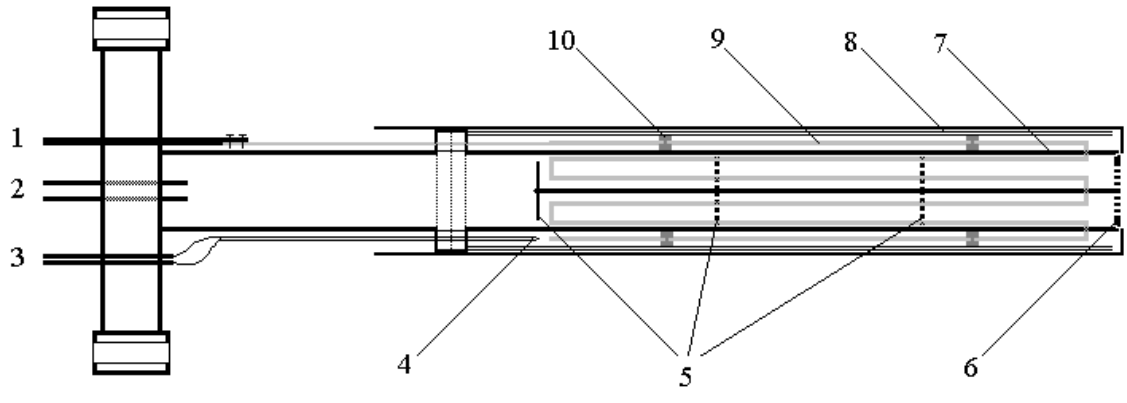


Figure 25 : schéma de l'injecteur RIBER modèle HTI-440.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

La figure 26 présente les espèces chimiques émises en fonction de la température de l'injecteur, mesurées en spectrométrie de masse. On constate une désorption significative de N_2 (m/z = 28 et 14) à partir de 1300°C, ainsi qu'une faible désorption d'eau (m/z=18) due à l'échauffement des parois du bâti. La température limite d'utilisation de l'injecteur est donc fixée par les céramiques d'isolation électrique (p-BN) dont la décomposition est catalysée par le molybdène à partir de 1300°C environ. Afin d'éviter la dégradation de ces céramiques, nous avons intercalé une feuille de tantale entre le tube en molybdène et ces-dernières. Cette modification permet d'utiliser l'injecteur à 1400°C sans dégagement de N_2. A ces températures, nous avons cependant rencontré des problèmes de dilatation et de torsion du filament, provoquant des court-circuits par contact avec les blindages thermiques en tantale. Quatre rangées de céramiques en p-BN ont été installées pour le maintenir dans sa configuration géométrique initiale.

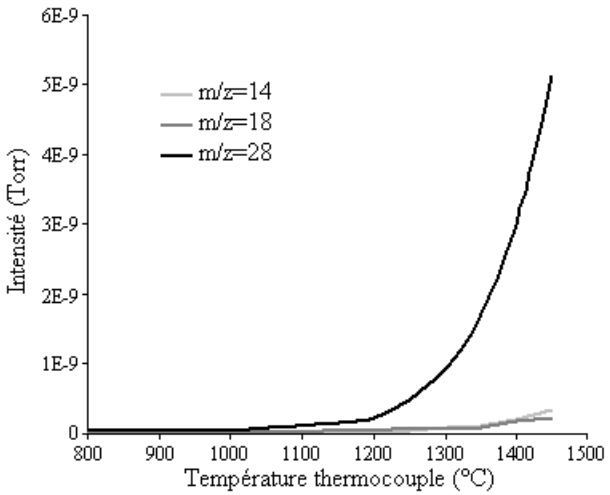


Figure 26 : espèces dégazées par le HTI-440.

La génération d'un flux de radicaux méthyles par décomposition du méthane dans cet injecteur a été un échec. Même pour des températures de 1450°C thermocouple, aucune décomposition thermique du méthane n'a été observée sur les spectrogrammes acquis à 70 eV ni aucun radical sur les spectrogrammes à ionisation de seuil (voir figure 27).

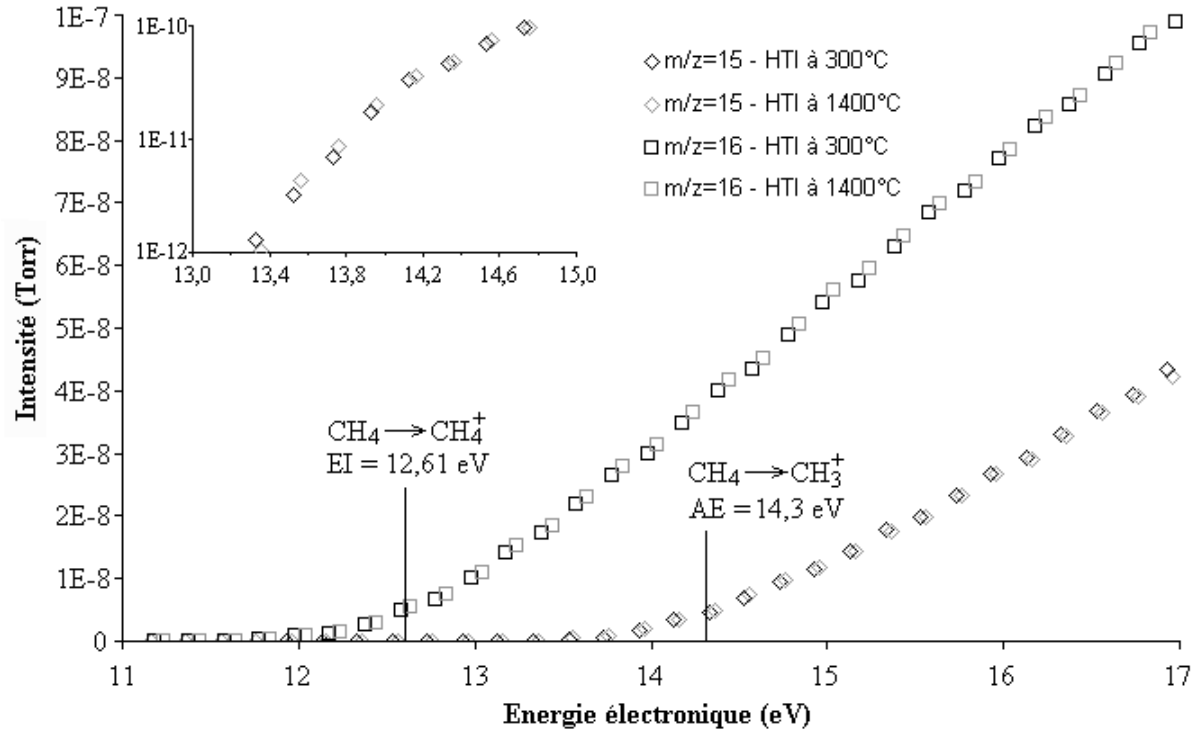


Figure 27 : intensités mesurées aux rapports m/z=15 et 16 (résiduel+flux) pour un débit de CH_4 de 1 sccm (l'encart présente les courbes m/z=15 à faible énergie, en échelle logarithmique).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

4.1.3. Décomposition du méthane - cellule RFICP

La force des liaisons C-H dans le méthane et l'inertie chimique de cette molécule ne permettent pas de la décomposer aux températures accessibles avec le HTI (inférieures à 1400°C). En attendant le craqueur thermique haute température, nous avons essayé de décomposer le méthane avec la cellule plasma RFICP. Le principal problème vient du fait qu'un plasma CH_4 pur, bien que plus facile à maintenir qu'un plasma hydrogène, conduit au dépôt d'un film de carbone conducteur dans la cavité. Même pour des faibles épaisseurs déposées, ce film suffit à absorber les champs radio-fréquences et à empêcher l'apport de puissance au plasma. Ce dépôt peut être minimisé en maintenant le plasma en mode E. Pour des débits gazeux élevés (20 sccm), le plasma est stable en basse brillance pour des puissances fournies de 100 à 600 W. Pour des débits plus faibles, un trop fort apport de puissance déclenche le couplage inductif qui produit rapidement un dépôt de carbone dans la cavité. Pour un débit de 3 sccm, le couplage reste capacitif pour des puissances de 100 à 300 W et inductif pour des puissances supérieures. Nous avons donc effectué les analyses en spectrométrie de masse à des débits de 3 sccm et une puissance de 250 W.

Les spectrogrammes présentés figure 28 prouvent la présence de radicaux méthyles. Leur énergie d'ionisation est mesurée à environ 9,5 eV, proche de la valeur théorique de 9,8 eV. Il est intéressant de noter qu'aucun ion n'est détecté. Les mesures de la contribution du flux (environ 2,5 % pour CH_4 et 5 % pour $CH_3^{\bullet}$) nous permettent d'estimer la fraction molaire des radicaux méthyles à 0,05 %. Cette très faible fraction molaire et la nécessité de nettoyer le dépôt de carbone dans la cavité (avec un plasma H_2) prohibe l'utilisation d'un plasma méthane pur. Nous avons alors réalisé plusieurs analyses sur des mélanges CH_4/H_2 en espérant que la dilution par l'hydrogène permettrait d'attaquer le carbone déposé et de limiter le dépôt dans la cavité. Nous avons constaté que cette dilution abaisse la fraction molaire de $CH_3^{\bullet}$ (pour un mélange de 3 sccm CH_4 + 1 sccm H_2, la fraction molaire de $CH_3^{\bullet}$ est divisée par 2) et n'empêche pas significativement le dépôt de carbone. La formation de radicaux carbonés dans la cellule RFICP a donc été abandonnée.

4.1.4 Décomposition du méthane - cellule VHTI 163

Nous avons ensuite reçu la version finale de l'injecteur destiné à décomposer les hydrocarbures. Cet injecteur RIBER (VHTI-163) est composé d'un filament en carbone fixé sur des arrivées de courant en tungstène et situé à l'intérieur d'un tube en carbone pyrolytique. Un schéma de principe est donné figure 29. La mise au point de cet injecteur fut longue, principalement pour fiabiliser la jonction entre les arrivées de courant et le filament (les arrivées de courant initialement prévues en carbone ont été remplacées par des pièces en tungstène). Il permet d'atteindre de très hautes températures dans l'étage de craquage puisque les parties en carbone restent stables (environ 1800°C contre moins de 1400°C pour le HTI). Le thermocouple est positionné derrière un écran thermique en carbone et donne une lecture de température inférieure à celle du filament. Nous avons constaté que l'alumine d'isolation du thermocouple était réduite en aluminium par le carbone (déposé par la dissociation des hydrocarbures) à hautes températures. Suite à ces problèmes de pollution par l'aluminium, le thermocouple a été enlevé. Le dépôt de carbone dans la cellule pose deux problèmes :

- le volume du filament augmente pendant l'utilisation (les spires finissent par se joindre) ce qui change les couples courant-tension pour une température donnée.

- la céramique d'isolation en p-BN, située dans une région de faible conductance, se couvre de carbone conducteur, induisant des fuites électriques.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

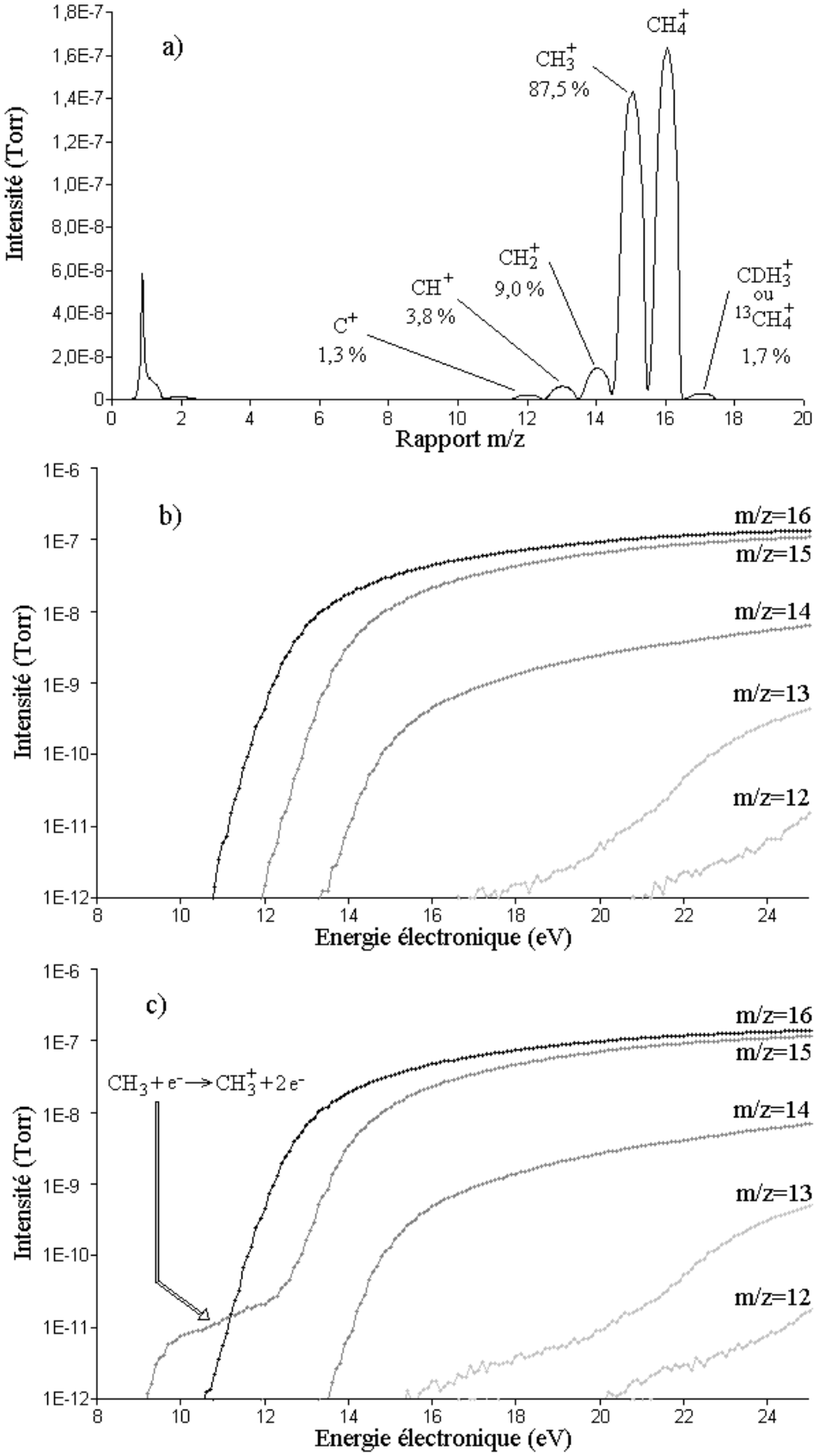


Figure 28 : ***a)*** *spectrogramme de fragmentation de CH_4 sous impacts électroniques à 70 eV.* ***b)*** *Fragmentation de CH_4 en fonction de l'énergie électronique (cellule RFICP - 3 sccm CH_4 - 0 W).* ***c)*** *Analyse des rapports m/z=12 à 16 en fonction de l'énergie électronique, montrant la présence de radicaux méthyles en plus du méthane (cellule RFICP - 3 sccm CH_4 - 250 W).*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

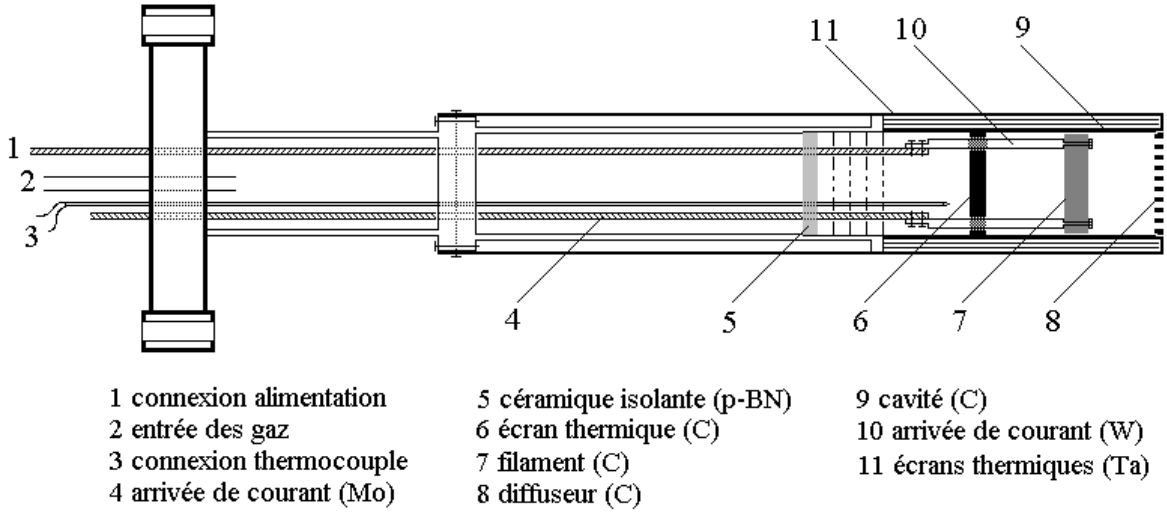


Figure .29 : schéma de l'injecteur RIBER modèle VHTI-163.

Décomposition en régime moléculaire

Les premiers essais sur la décomposition du méthane dans le VHTI ont été réalisés en régime moléculaire. Le diffuseur placé après le filament est un disque de carbone percé de 18 orifices de 2,6 mm de diamètre (grande conductance) qui assure une faible pression dans l'étage de craquage. Les hautes températures atteintes par cet injecteur permettent de décomposer CH_4 (voir figure 30). Dans ces conditions de basse pression, le méthane peut être décomposé à environ 30 % à la température maximale du VHTI. Aucun radical ni aucune autre espèce chimique que CH_4 n'est détecté, à l'exception de l'hydrogène. Le méthane se décompose donc en carbone (déposé sur les parois de la cellule) et en hydrogène :

$$CH_4 \xrightarrow{\Delta} C + H_2$$

Décomposition en régime collisionnel

Le méthane est une molécule très stable et les très hautes températures nécessaires pour activer la rupture d'une liaison C-H conduisent à le décomposer totalement sur les parois. Nous avons alors décidé de craquer le méthane à plus haute pression (quelques Torr). Le but est d'activer la dissociation du méthane en phase gaz : les collisions entre molécules améliorant l'accommodation thermique, nous espérons décomposer ce gaz à plus basse température et limiter ainsi la décomposition totale. Dans ce but, le diffuseur précédent est remplacé par un disque de carbone percé d'un seul orifice de 700 µm de diamètre. Le flux est alors focalisé en ajoutant un guide en tantale (8 cm de longueur et 3 cm de diamètre).

En augmentant la pression, nous avons effectivement réussi à générer des radicaux méthyles. Une température optimale existe au delà de laquelle la fraction molaire de radicaux méthyles décroît, par décomposition totale en carbone sur les parois de l'injecteur. Il est intéressant de constater que cette température varie peu avec le débit de gaz (donc avec la pression). La figure 31 présente l'évolution du taux de radicaux méthyles en fonction de la température de l'injecteur VHTI (thermocouple).

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

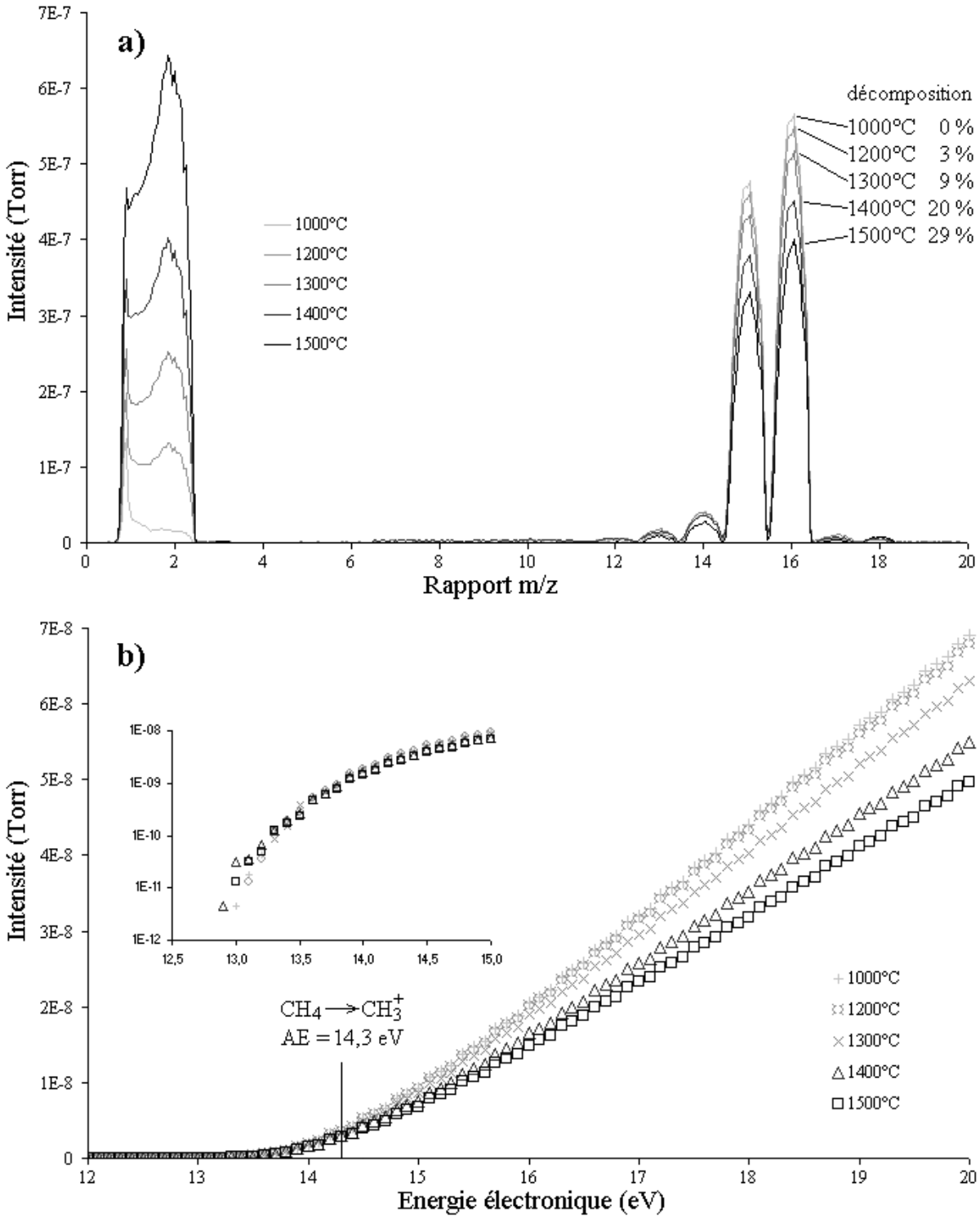


Figure 30 : spectrogrammes montrant la décomposition thermique de CH_4 dans la cellule VHTI-163 en régime moléculaire. ***a)*** *Analyse de la décomposition de CH_4 à une énergie électronique de 70 eV (1 sccm CH_4).* ***b)*** *Intensités mesurées au rapport m/z=15 en fonction de l'énergie électronique, montrant que les ions CH_3^+ proviennent uniquement de la fragmentation de CH_4 (l'encart présente les courbes à faible énergie en échelle logarithmique).*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Si la température optimale de décomposition (maximum de CH_3•) varie peu avec le débit de CH_4, l'efficacité (rapport entre la pression partielle de CH_3• et le débit de CH_4) augmente avec le débit. Les mesures en spectrométrie de masse à 70 eV présentées figure 31 montrent qu'environ 15 % de CH_4 est décomposé à cette température optimale. On constate également la formation de molécules en C_2H_x, mais aucun autre hydrocarbure de plus haut poids moléculaire n'est détecté.

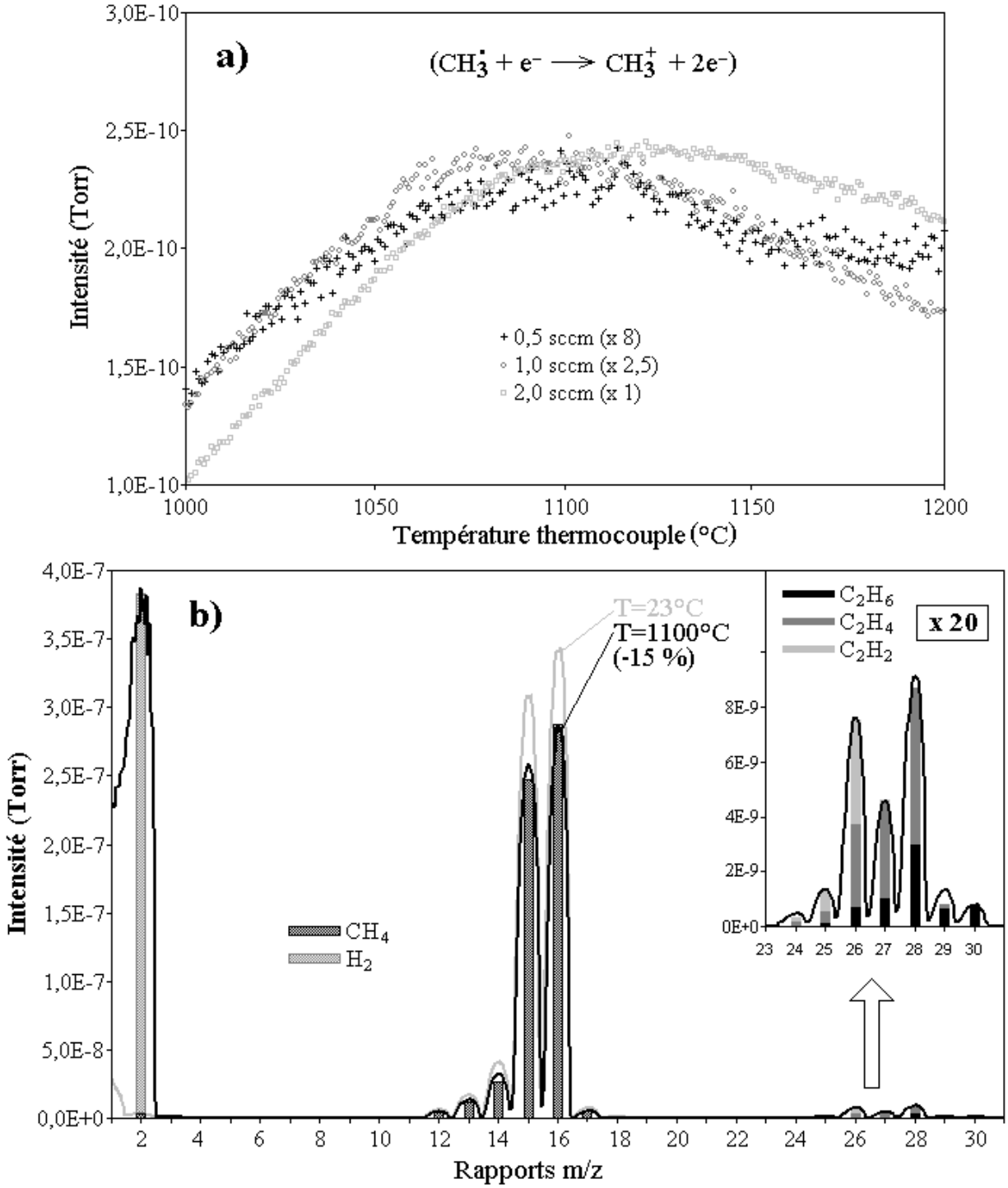


Figure 31 : ***a)*** *intensités provenant de l'ionisation de CH_3• en fonction de la température de l'injecteur, pour différents débits de CH_4 (rapport m/z=15 mesuré à une énergie électronique de 11 eV).* ***b)*** *Analyse du mélange gazeux à 70 eV montrant la formation d'hydrocarbures en C_2H_x (2,0 sccm de CH_4 à une température T_{VHTI}=1100°C).*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les fractions molaires des différentes espèces ont été calculées après déconvolution des spectres, en utilisant les sections efficaces d'ionisation totale à 70 eV (environ 6.10^{-16} cm^2 pour C_2H_6, $5{,}5.10^{-16}$ cm^2 pour C_2H_4, 5.10^{-16} cm^2 pour C_2H_2, $3{,}5.10^{-16}$ cm^2 pour CH_4 et 1.10^{-16} cm^2 pour H_2). Le tableau 5 résume les pressions partielles des divers composés ramenées à celle du méthane non-décomposé :

espèces détectées (VHTI 1100°C)	pressions partielles / pression CH_4 non décomposé (%) pour différents débits de CH_4.		
	0,5 sccm	1,0 sccm	2,0 sccm
CH_4	84 %	85 %	84 %
C_2H_6	0,2 %	0,3 %	0,6 %
C_2H_4	0,1 %	0,5 %	1,2 %
C_2H_2	0,1 %	0,2 %	0,5 %
H_2	(140 %)	(190 %)	(190 %)
C déposé ($mg.h^{-1}$) :	2,5	4,3	7,2

Tableau 5 : pressions partielles des différentes espèces issues de la décomposition de CH_4 dans le VHTI (T=1100°C) à différents débits et estimation de la masse de carbone déposée dans le VHTI par heure.

Quel que soit le débit gazeux, le méthane est décomposé à environ 15 % selon le processus majoritaire :

$$CH_4 \xrightarrow{\Delta} C + H_2$$

La fraction molaire des hydrocarbures en C_2H_x augmente avec la pression (débit de gaz) mais reste faible, de l'ordre de 1 à 2 %. Les mécanismes de formation de ces espèces sont la recombinaison de deux radicaux méthyles en présence d'un troisième corps (molécule ou paroi) :

$$2\,CH_3^{\bullet} \longrightarrow C_2H_6$$

puis la déshydrogénation de l'éthane (thermodynamiquement instable aux températures utilisées) :

$$C_2H_6 \xrightarrow{\Delta} H_2 + C_2H_4 \xrightarrow{\Delta} H_2 + C_2H_2$$

Notons que le taux d'hydrogène indiqué dans le tableau 5 est supérieur à celui possible (deux fois le taux de décomposition de CH_4, soit 30 % au maximum). Ceci est dû au fait que le taux de compression de la pompe turbomoléculaire pour H_2 est trop faible pour maintenir une pression partielle d'hydrogène dans le gaz résiduel qui correspond à celle du flux de gaz (H_2 s'accumule). La conservation du nombre total d'atomes de carbone permet d'estimer la masse de carbone déposée dans l'injecteur par heure de fonctionnement.

Les rapports des flux de CH_3• et de CH_4 ont été mesurés en spectrométrie de masse à ionisation de seuil. Les mesures de la contribution des flux de CH_4 et de CH_3• au signal total (flux + résiduel) sont réalisées en suivant les intensités mesurées aux rapports m/z=15 et 16 en fonction de la présence du cache (voir figure 32). La contribution du flux au signal total passe d'environ 3,5 % à 5 % de la température ambiante à une température de 1100°C (1 sccm CH_4). A distribution constante, elle devrait baisser en raison du taux de décomposition de 15 % et de l'augmentation de vitesse des molécules. La distribution angulaire de CH_4 est donc modifiée avec la température du VHTI, malgré la présence du guide de flux. La quantification de la fraction molaire de CH_3• est donc effectuée par référence au flux de CH_4 à une température de 1100°C, en considérant le taux de décomposition de 15 % mesuré à 70 eV. Les températures de CH_4 et de CH_3• étant égales, leurs vitesses ne diffèrent que par leur différence de masse. La principale source d'incertitude provient de la valeur des sections efficaces d'ionisation partielle (mesurées par des auteurs différents pour CH_4 et CH_3•) qui peut induire une erreur de 20 %. Les résultats sont résumés dans le tableau 6.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

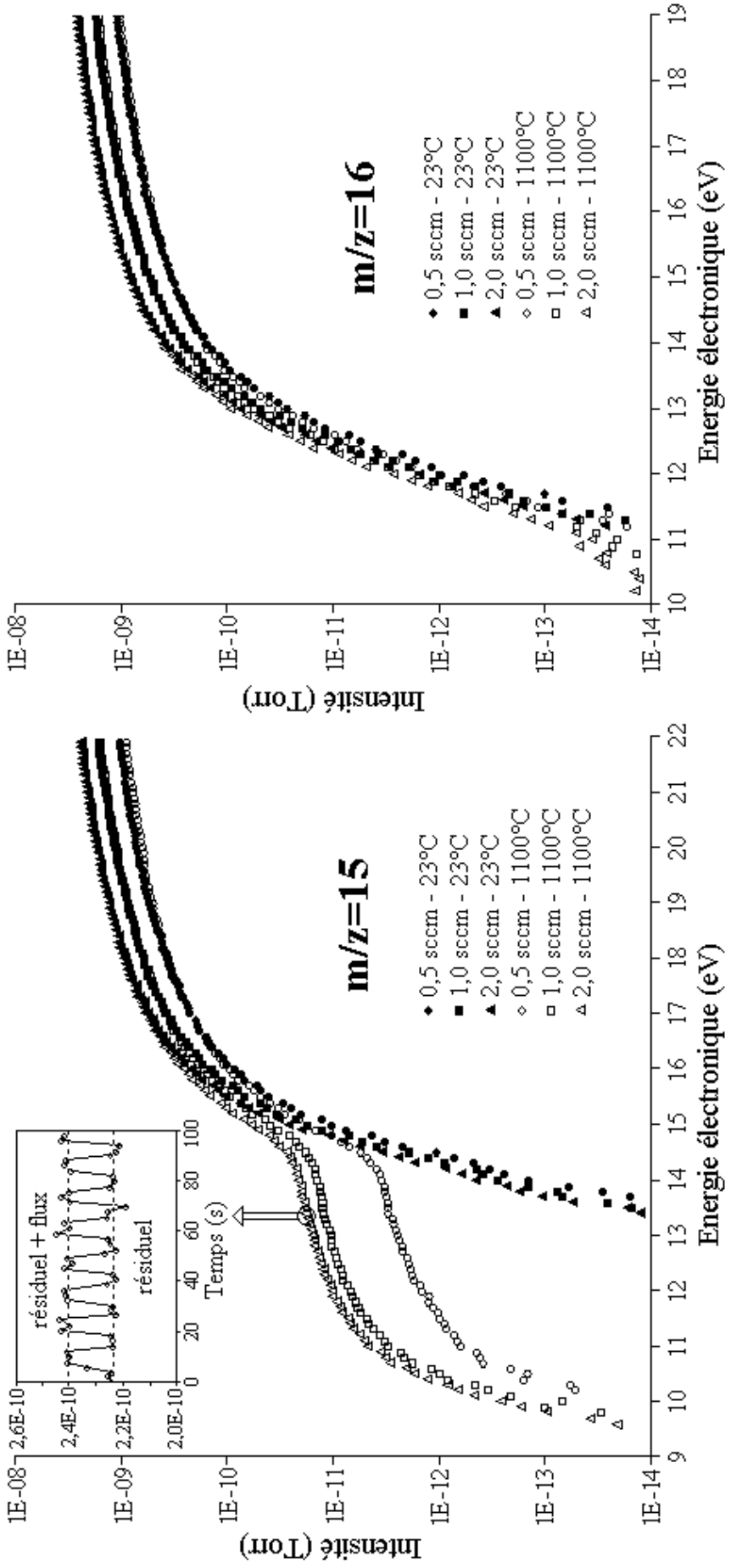


Figure 32 : intensités mesurées aux rapports m/z=15 et 16 pour différents débits de CH_4. Les intensités correspondent aux flux [(résiduel+flux)-résiduel] qui sont mesurés par des acquisitions en suivi de pic (voir encart).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

débit de CH_4	CH_4 (1100°C)		CH_3• (1100°C)		$F_{CH_3•} / F_{CH_4}$ (Réf à 1100°C)
	$I_{flux} / I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement (I_{flux} / σ_{CH_4})	$I_{flux} / I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement ($I_{flux} / \sigma_{CH_3•}$)	
0,5 sccm	5,4 %	$1,8.10^{-9}$	9,5 %	$1,1.10^{-11}$	**(0,8 ± 0,2) %**
1,0 sccm	5,0 %	$2,9.10^{-9}$	10,5 %	$5,0.10^{-11}$	**(2,1 ± 0,4) %**
2,0 sccm	4,7 %	$4,6.10^{-9}$	7,5 %	$7,4.10^{-11}$	**(2,0 ± 0,4) %**

Tableau 6 : résumé des résultats obtenus sur la formation de CH_3• par décomposition de CH_4 dans le VHTI.

D'après les analyses à 70 eV, le méthane est décomposé à hauteur de 15 %. En considérant que le flux de CH_4 de référence correspond à un débit de 0,85 sccm et que le guide canalise le flux sur une surface d'environ 3 cm de diamètre, la décomposition de CH_4 en régime collisionnel dans le VHTI permet de générer des flux de CH_3• de :

$(2,4 \pm 0,5).10^{14}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ pour 0,5 sccm de CH_4
$(1,4 \pm 0,3).10^{15}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ pour 1,0 sccm de CH_4
$(2,5 \pm 0,5).10^{15}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ pour 2,0 sccm de CH_4

Peu d'hydrocarbures en C_2H_X sont générés et le seul inconvénient de ce procédé est le dépôt de carbone sur le filament du VHTI.

4.2. Décomposition thermique de l'éthane

Suite à l'échec de la décomposition du méthane dans le HTI, nous avions décidé d'étudier la formation de radicaux méthyles par décomposition de l'éthane. L'avantage de ce gaz sur le méthane se situe au niveau de la liaison C-C dont l'énergie (~ 330 $kJ.mole^{-1}$) est plus faible que celle des liaisons C-H dans le méthane (~ 415 $kJ.mole^{-1}$). La rupture de la liaison C-C conduit à la formation de deux radicaux méthyles. Avec l'injecteur HTI, les résultats furent similaires à ceux obtenus avec le méthane, à savoir que la température maximale de l'injecteur ne suffit pas à activer la décomposition de cet hydrocarbure. Par la suite, nous avons étudié la décomposition de l'éthane dans le VHTI. Avec le diffuseur de haute conductance (18 orifices de 2,6 mm de diamètre), la décomposition de C_2H_6 permet de générer des radicaux méthyles (contrairement au méthane qui se décomposait uniquement en C et H_2). Il existe une température optimale (maximum de CH_3) au delà de laquelle la décomposition totale du gaz est favorisée : environ 1350°C thermocouple (voir figure 33).

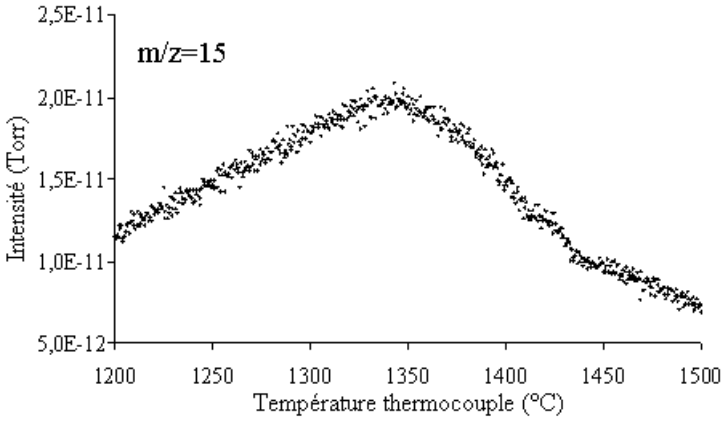


Figure 33 : détermination de la température optimale pour la génération de CH_3• (1,0 sccm C_2H_6 - 11 eV).

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

4.2.1. Analyse de la décomposition

Un exemple de spectrogramme acquis à 70 eV est présenté figure 34. La décomposition thermique de l'éthane en régime moléculaire à 1350°C est importante. Elle est respectivement de 39, 48 et 62 % pour des débits gazeux de 0,5 - 1,0 et 2,0 sccm (bien supérieure à celle du méthane). La température optimale pour la formation de CH_3• ne varie pas avec le débit gazeux, ce qui est en accord avec le régime moléculaire. La fraction d'éthane décomposée augmente avec le débit, ce qui peut être dû à une meilleure accommodation thermique dans la partie haute pression de la cellule (au niveau de l'isolation électrique en p-BN).

La déconvolution des spectrogrammes à 70 eV montre que le principal schéma réactionnel est la déshydrogénation de C_2H_6 en C_2H_4 (suivi de la formation de C_2H_2 en plus faible quantité). Le second chemin réactionnel, moins favorable d'un point de vue thermodynamique, est la rupture de la liaison C-C de l'éthane qui permet de former deux radicaux méthyles. La plupart de ces radicaux sont neutralisés et forment du méthane (hydrogénation sur les parois de l'injecteur). Aucun hydrocarbure en C_3H_X n'est détecté ce qui indique que la condensation des radicaux sur les espèces C_2H_x insaturées est négligeable. La formation des neutres C_2H_4 et C_2H_2 a été confirmée en spectrométrie à ionisation de seuil (leurs énergies d'ionisation sont respectivement de 10,5 et 11,4 eV). Ces spectrogrammes sont présentés figure 34. Les résultats quantitatifs, calculés avec les sections efficaces d'ionisation totale présentées pour CH_4, sont résumés dans le tableau 7. On remarque que la conservation de masse en carbone ne présente pas de défaut notable. L'hydrogène détecté provient majoritairement de la déshydrogénation de l'éthane.

espèces détectées (VHTI 1350°C)	pressions partielles / pression C_2H_6 non décomposé (%) pour différents débits de C_2H_6.		
	0,5 sccm	1,0 sccm	2,0 sccm
C_2H_6	61 %	52 %	38 %
C_2H_4	27 %	31 %	31 %
C_2H_2	3 %	5 %	9 %
CH_4	13 %	19 %	28 %

Tableau 7 : pressions partielles des différentes espèces détectées lors de la décomposition de C_2H_6

4.2.2. flux de radicaux méthyles

La fraction molaire de radicaux méthyles dans le flux a été analysée selon la même procédure que celle décrite pour CH_4. La section efficace d'ionisation partielle de C_2H_6 utilisée est celle mesurée par Chatham et al [19] (voir figure 35). La contribution du flux au signal total, mesurée sur l'ionisation de C_2H_6 à température ambiante, varie légèrement avec la pression. Elle est respectivement de 4,8 - 3,5 et 3,2 % pour des débits de 0,5 - 1,0 et 2,0 sccm. Ceci signifie que l'ouverture angulaire du flux varie avec le débit, malgré la conductance élevée du diffuseur. De même, une augmentation de température diminue la distribution du flux. Pour les débits cités, la contribution du flux augmente à 5,7 - 5,0 et 4,1 % pour une température de 1350°C. La fraction molaire de CH_3• doit donc être calculée à partir de l'ionisation de C_2H_6 mesurée à 1350°C, compte tenu des taux de décomposition calculés dans le paragraphe précédent. Le facteur de transmission est le même pour CH_3• et C_2H_6 et les corrections de vitesse correspondent à la différence de masse entre CH_3• et C_2H_6.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

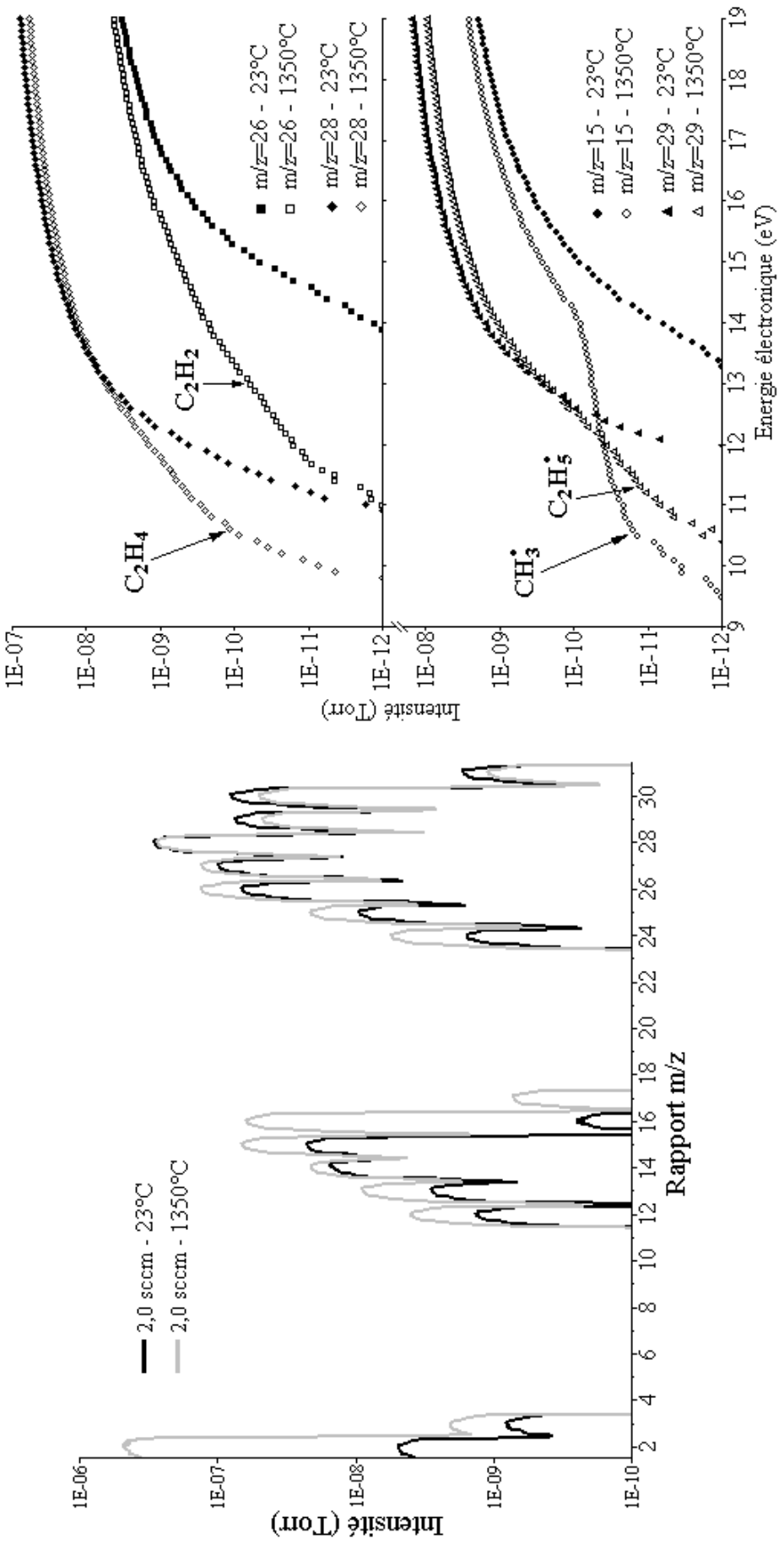


Figure 34 : analyse de la décomposition de C_2H_6 en régime moléculaire dans le VHTI (2 sccm C_2H_6 - 1350°C). A droite, l'analyse en spectrométrie à ionisation de seuil permet de confirmer la présence de C_2H_4 et de C_2H_2 et de détecter les radicaux $CH_3^{\bullet}$ et $C_2H_5^{\bullet}$.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les incertitudes sur les sections efficaces sont estimées à 50 %, puisqu'elles ne proviennent pas des mêmes auteurs et parce que le pic moléculaire de C_2H_6 ne correspond pas à l'ion majoritaire, même à ces énergies (EI C_2H_6 = 11,5 eV et AE $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4^+$ = 12,1 eV).

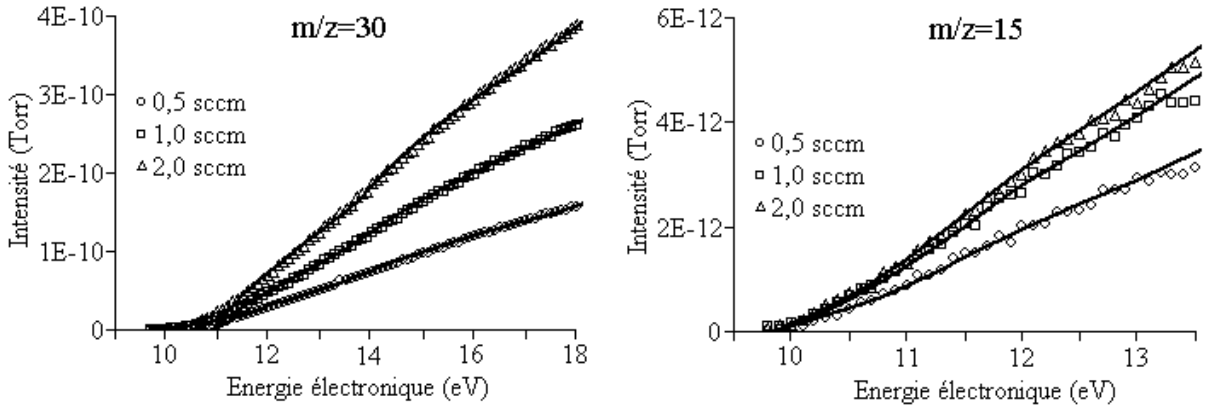


Figure 35 : intensités mesurées sur les flux de C_2H_6 et de CH_3•.

Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau 8 :

débit de C_2H_6	C_2H_6 (1350°C)		CH_3• (1350°C)		**$F_{CH_3•}$ / $F_{C_2H_6}$** (Réf à 1350°C)
	I_{flux} / $I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement : (I_{flux} / σ_{C2H6})	I_{flux} / $I_{(flux+résiduel)}$	facteur d'ajustement : (I_{flux} / $\sigma_{CH3•}$)	
0,5 sccm	5,7 %	$4{,}05.10^{-10}$	9,0 %	$1{,}30.10^{-11}$	**(4,5 ± 2,3) %**
1,0 sccm	5,0 %	$6{,}75.10^{-10}$	8,5 %	$1{,}85.10^{-11}$	**(3,9 ± 1,9) %**
2,0 sccm	4,1 %	$9{,}90.10^{-10}$	7,4 %	$2{,}05.10^{-11}$	**(2,9 ± 1,5) %**

Tableau 8 : résumés des résultats sur les mesures de la fraction molaire de CH_3•.

Par la suite, nous avons également testé le changement de décomposition induit par la pression en installant des diffuseurs de plus faible conductance. Dans le cas de l'éthane, l'augmentation de pression permet de fortement réduire la température de décomposition, mais les recombinaisons deviennent importantes (des hydrocarbures en C_3 proviennent de la condensation de CH_3• sur les C_2H_X insaturés). Nous avons alors constaté que les flux de CH_3• étaient toujours inférieurs à ceux présentés ci-dessus.

4.2.3. Conclusion

L'injecteur HTI ne permet pas de décomposer l'éthane. Son activation thermique est possible à haute température dans l'injecteur VHTI. Dans ces conditions, le flux de radicaux méthyles est plus élevé à pression réduite (régime moléculaire). Une température optimale permet de limiter la décomposition totale de cet hydrocarbure et de favoriser la production de CH_3•. Le rapport des flux de CH_3• et de C_2H_6 est plus important que celui obtenu en décomposant le méthane, environ 4 % contre 2 %. Quand le débit d'éthane augmente, ce rapport diminue mais le taux de décomposition du précurseur augmente. Le flux de CH_3• est donc constant sur la plage de débit étudiée. Si ce flux est réparti sur une surface de 3 cm de diamètre à une distance de 14 cm, il est de :

$$\mathbf{(5 \pm 2).10^{15}\ cm^{-2}.s^{-1}}\ \text{par sccm de } C_2H_6$$

Le principal inconvénient lié à l'utilisation de ce précurseur gazeux est la formation importante d'hydrocarbures insaturés par déshydrogénation de l'éthane. Les fractions molaires de C_2H_4 et de C_2H_6 sont d'environ 30 et 20 %.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

4.3. Décomposition thermique de l'isobutène

Avant de recevoir le VHTI, d'autres gaz ont été testés afin de générer des radicaux méthyles avec l'injecteur HTI. L'isobutène (i-C_4H_8 : $(CH_3)_2C{=}CH_2$) présente l'avantage de posséder deux liaisons C-C de plus faible énergie que dans l'éthane. Ceci s'explique par le fait que leur rupture aboutit à la formation d'un radical méthyle et d'un radical secondaire plus stable.

L'isobutène est le seul hydrocarbure que nous avons réussi à activer dans l'injecteur HTI. Sa décomposition produit de nombreux hydrocarbures et radicaux qui rendent l'analyse des spectrogrammes délicate. L'injecteur HTI opérant en régime moléculaire, les réactions de condensation entre les différentes espèces sont limitées. Nous avons détecté un flux de radicaux méthyles important, à une température optimale de 1275°C thermocouple (température réelle inférieure). La décomposition de ce gaz dans l'injecteur VHTI (équipé du diffuseur de conductance élevée) est très similaire à celle observée dans le HTI, à la température optimale près qui est alors d'environ 1400°C thermocouple (température réelle supérieure). Cette différence est attribuée à l'activité catalytique du molybdène (le VHTI est en carbone).

L'analyse de la décomposition de i-C_4H_8 à une énergie électronique de 70 eV est présentée figure 36. De nombreux produits de décomposition sont formés, nous avons notamment détecté des hydrocarbures de haut poids moléculaire tels que le benzène. Ces éléments ont été détectés en très faibles concentrations et leur fragmentation n'influe pas significativement sur les intensités détectées aux rapports m/z = 0 à 60. La présence des différentes espèces chimiques utilisées pour déconvoluer le spectrogramme a été confirmée par spectrométrie de masse à ionisation de seuil (voir annexe III.2). L'analyse quantitative de la composition nécessite des sections efficaces qui ne sont pas disponibles dans la littérature. Les sections efficaces d'ionisation totale de certaines espèces sont extrapolées suivant le nombre de liaisons C-H et C-C (σ et π) selon une loi linéaire. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 9 et exprimés en % par rapport à la pression de i-C_4H_8 non décomposé.

pressions partielles / pression i-C_4H_8 non décomposé (%)	
C_4H_6	2 %
C_4H_4	1 %
C_4H_2	0,2 %
C_3H_6	8 %
C_3H_4	21 %
C_2H_6	3 %
C_2H_4	10 %
C_2H_2	10 %
CH_4	45 %
$CH_3^{\bullet}$	19 %
i-C_4H_8 : 38 %	taux de décomposition : 62 %
Défaut en C : 10 %	soit 3 mg de carbone déposé par heure à 1 sccm

Tableau 9 : pressions partielles des espèces détectées à 70 eV (1 sccm i-C_4H_8 – HTI à 1275°C thermocouple).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

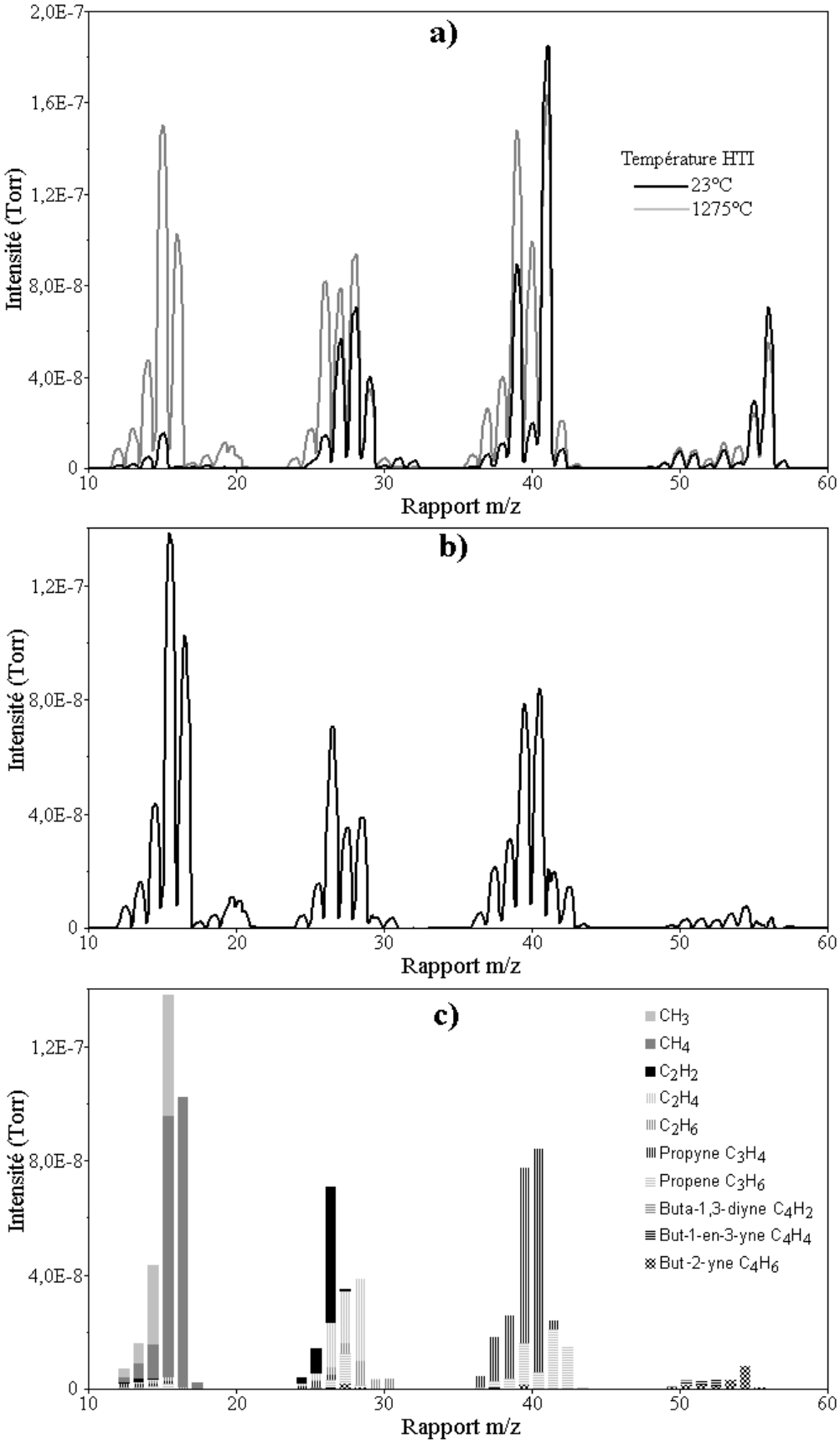


Figure 36 : ***a)*** *analyse de la fragmentation de i-C_4H_8 à 70 eV et du mélange de gaz issu de sa décomposition (1 sccm i-C_4H_8 - HTI à 1275°C).* ***b)*** *Intensités correspondant au mélange de gaz après soustraction de la fragmentation de i-C_4H_8.* ***c)*** *Déconvolution du spectrogramme correspondant au mélange de gaz.*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Détection des radicaux

En plus des espèces neutres présentées ci-dessus, plusieurs radicaux ont été détectés. Ces radicaux peuvent être confondus avec l'ionisation ou la fragmentation des espèces neutres citées précédemment. Les mesures des intensités détectées aux différents rapports m/z en fonction de l'énergie électronique sont présentées en annexe III.2. Elles confirment la présence de tous les composés utilisés pour déconvoluer les acquisition à 70 eV.

Les radicaux méthyles sont détectés sans ambiguïté sur les mesures à 70 eV et en fonction de l'énergie. La spectrométrie à ionisation de seuil met également en évidence la présence de radicaux $C_3H_5^\bullet$ (voir figure 37). Ils apparaissent à une énergie qui ne correspond à aucune fragmentation des composés de plus haut poids moléculaire analysés. Les radicaux $C_3H_5^\bullet$ n'apparaissent pas sur les analyses à 70 eV (figure 36). Il est probable que leur dissociation par impact électronique à 70 eV donne majoritairement des fragments aux rapports m/z=26 et m/z=15. Ceci explique qu'ils soient confondus avec les ions provenant de l'ionisation et de la fragmentation de C_2H_2, CH_4 et de $CH_3^\bullet$.

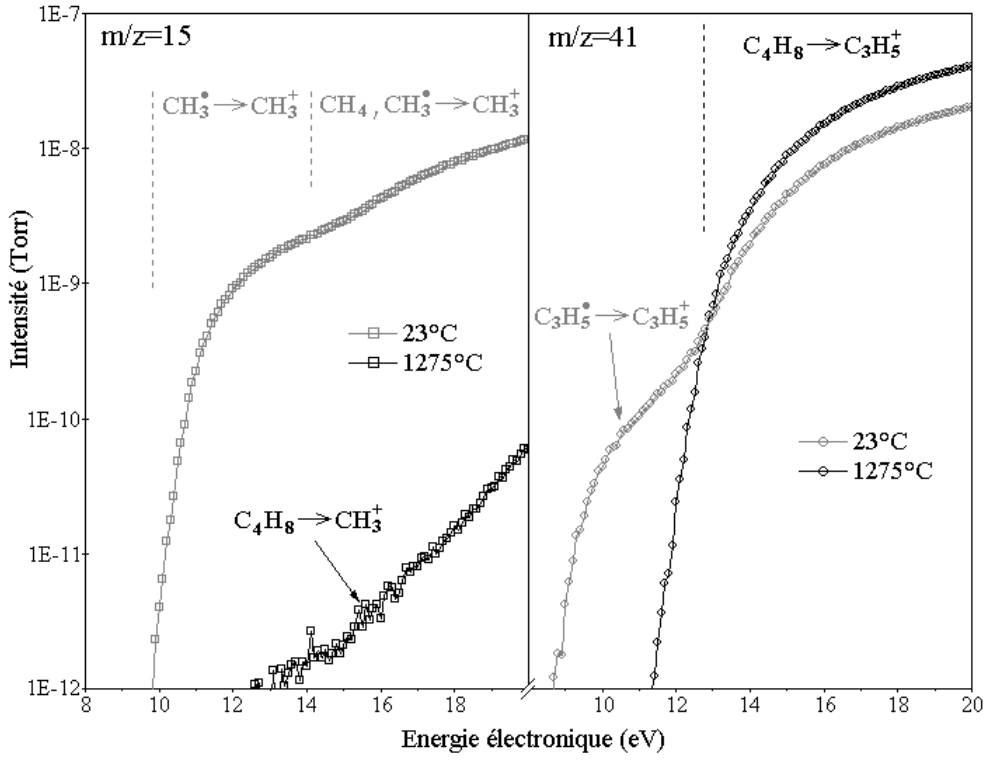


Figure 37 : analyse de la décomposition de l'isobutène (1 sccm C_4H_8 – HTI). Les radicaux $CH_3^\bullet$ et $C_2H_5^\bullet$ sont détectés à partir de leur énergie d'ionisation (respectivement 9,8 et 8,2 eV).

La fraction molaire de radicaux méthyles ne peut pas être calculée précisément en raison de l'absence de valeur sur les sections efficaces d'ionisation de i-C_4H_8. Le spectrogramme à 70 eV indique une pression partielle, ramenée à celle de i-C_4H_8 non décomposé, d'environ 20 %. Pour un flux réparti sur une surface de 3 cm de diamètre à une distance de 14 cm, cette valeur correspond à des flux de $1{,}3.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$. La correction due à la différence de réactivité de $CH_3^\bullet$ et de i-C_4H_8 (effet de flux) peut être évaluée en comparant les spectrogrammes à ionisation de seuil avec ceux mesurées pour CH_4 et C_2H_6, ce qui permet d'estimer le flux de $CH_3^\bullet$ à :

$$\sim \mathbf{2.10^{16}\ cm^{-2}.s^{-1}} \text{ pour 1 sccm de i-}C_4H_8$$

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

4.4. Décomposition thermique de l'acétone

Nous avons étudié la décomposition thermique de l'acétone (CH_3-CO-CH_3). Cette molécule présente l'avantage de posséder un groupe carbonyle qui est un bon 'groupe partant'. La stabilité de CO permet de générer des radicaux CH_3• à plus basse température. Contrairement aux précurseurs présentés précédemment, l'acétone est en phase liquide dans les conditions normales de température et de pression. Il est stocké dans un récipient en acier qui est fixé sur le bâti par le biais d'une vanne de fuite. Cette vanne permet de contrôler le débit d'acétone en variant la conductance entre le récipient ou règne la pression de vapeur saturante de l'acétone à température ambiante (185 Torr à 300 K) et le bâti en ultra-vide. La mesure de ce débit est réalisée par lecture de la pression dans le bâti à l'aide d'une jauge Bayard-Alpert. Cette valeur est directement comparée aux pressions obtenues par injection d'isobutène (abaque pression bâti / débit de C_4H_8 régulé au débitmètre massique). Nous considérons que les sections efficaces d'ionisation totale de l'isobutène et de l'acétone sont les mêmes à l'énergie électronique utilisée par la jauge de pression.

Les premiers essais d'activation ont été réalisés avec la cellule GRZ. Ils ont mis en évidence la formation d'une fraction molaire de CH_3• importante mais aussi la décomposition totale d'une partie du gaz. Etant donnée la fragilisation des filaments de tungstène après carburation, nous avons décidé de ne pas exposer la cellule à la formation de dépôts de carbone. La majeure partie des études sur la décomposition de l'acétone a été réalisée avec l'injecteur VHTI. Des résultats similaires ont été obtenus avec le HTI.

Température optimale de décomposition

La température optimale de décomposition peut être définie comme celle qui permet d'obtenir le flux de CH_3• le plus important pour un débit d'acétone donné. Au delà de cette température, la quantité de radicaux décroît par décomposition sur les parois chaudes de l'injecteur. Néanmoins, si l'acétone s'avère gênant lors de la croissance de films de diamant (réactions 'parasites' sur les surfaces), cette température est mieux définie comme celle permettant d'obtenir le rapport entre le flux de CH_3• et celui de CH_3-CO-CH_3 le plus élevé, ou le flux de CH_3• maximum pour une décomposition totale de CH_3-CO-CH_3.

La décomposition de CH_3-CO-CH_3 dépend de la pression dans la partie chauffée de VHTI, donc du débit d'acétone et de la conductance du diffuseur. Nous avons donc étudié l'activation de plusieurs débits de CH_3-CO-CH_3 en utilisant différents diffuseurs (18 trous de ∅=2,6 mm, 3 trous de ∅=2,5 mm et 1 trou de ∅=0,7 mm). Les résultats pour un débit d'acétone de 0,1 sccm sont présentés figure 38. Les débits de 0,5 et 1,0 sccm ont donné des résultats similaires. On constate que le diffuseur de plus grande conductance permet de générer le flux de CH_3• le plus important, mais qu'il ne permet pas la décomposition totale de l'acétone, même aux températures maximales du VHTI. Au contraire, le diffuseur de faible conductance permet de décomposer entièrement le flux d'acétone, mais au dépend des radicaux méthyles dont les pertes par recombinaisons sont élevées. Le diffuseur de moyenne conductance (3 trous de 2,5 mm) offre un bon compromis, permettant un flux de CH_3• important pour une décomposition de 70 %.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

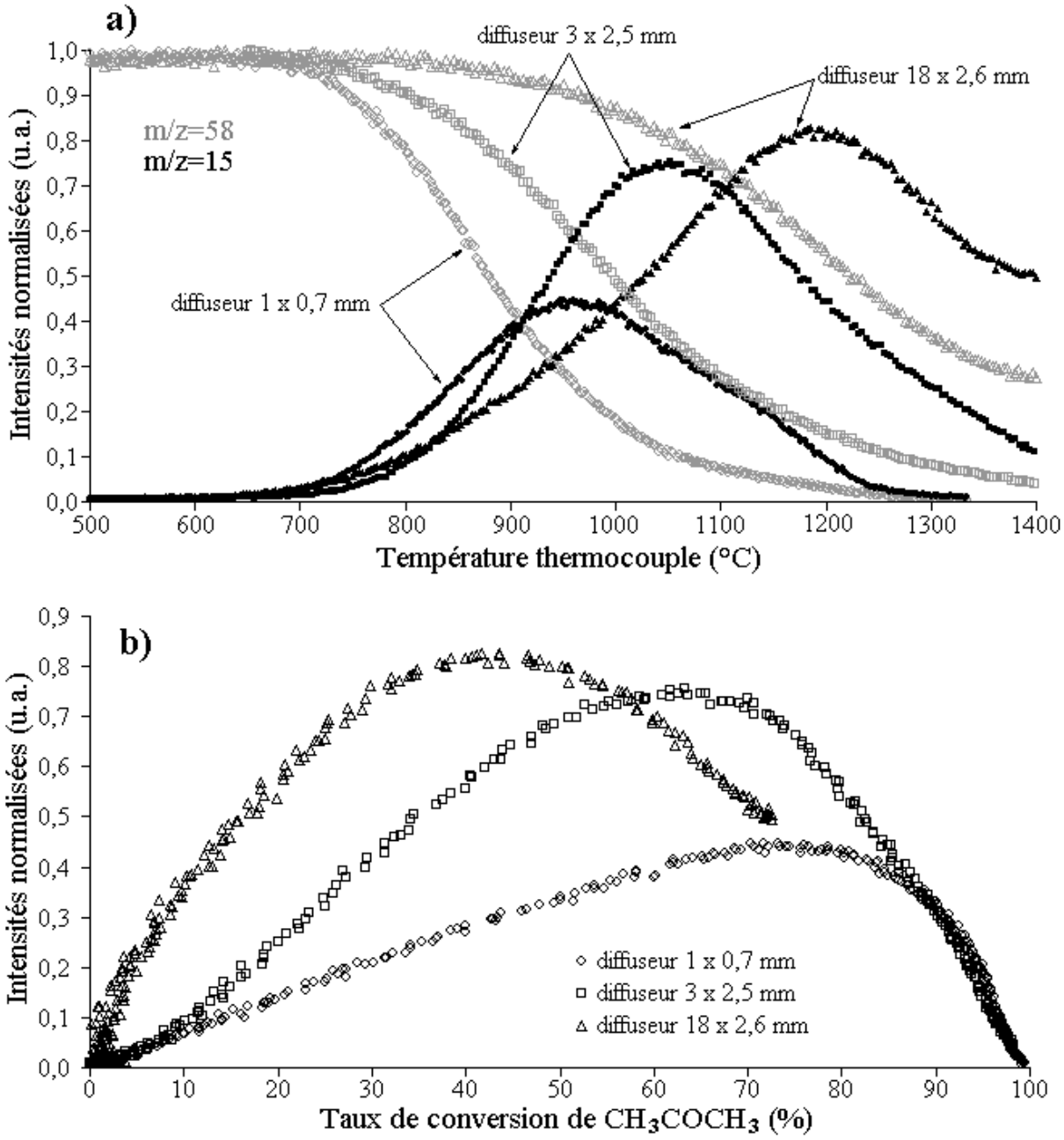


Figure 38 : ***a)*** *évolution de l'intensité mesurée aux rapports m/z=58 (acétone) et 15 (radicaux méthyles) en fonction de la température de l'injecteur VHTI et de la conductance du diffuseur (énergie électronique de 12 eV - débit d'acétone de 0,1 sccm - intensités normalisées par rapport à m/z=58 mesuré à température ambiante).* ***b)*** *Intensités correspondant aux radicaux méthyles en fonction du taux de décomposition de l'acétone déduites des courbes présentées en a).*

Analyse des produits de décomposition de l'acétone

Les analyses à 70 eV des produits de décomposition de l'acétone sont résumées dans le tableau 10. Un exemple des spectrogrammes correspondant à l'analyse de l'acétone et de ses produits de décomposition est exposé figure 39. Ces analyses mettent en évidence la production majoritaire de monoxyde de carbone, de méthane et de radicaux méthyles, ce qui confirme que la stabilité de CO permet l'expulsion du groupe carbonyle lors de l'activation thermique.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Parmi les autres composés détectés, les espèces C_2H_x x=2,4,6 proviennent probablement de la recombinaison des radicaux méthyles. Des composés en C_3H_x sont également détectés en très faible concentration. La précision des acquisitions ne permet pas leur analyse précise (il s'agit vraisemblablement d'un mélange de propane CH_3-CH_2-CH_3, d'allène CH_2=C=CH_2 et de propyne HC≡C-CH_3). Ces composés proviennent de la condensation des radicaux méthyles sur l'acétone qui produit du kétène CH_2=CO et des molécules issues de la décomposition de composés de plus haut poids moléculaire. Une section efficace d'ionisation totale moyenne de 7,5 Å^2 est utilisée pour leur quantification. Les autres sections efficaces sont de 8,4 Å^2 pour CH_3COCH_3, 6,4 Å^2 pour C_2H_6, 5,1 Å^2 pour C_2H_4, 4,4 Å^2 pour C_2H_2, 2,5 Å^2 pour CO, 3,5 Å^2 pour CH_4, 3,1 Å^2 pour CH_3• [2], et celle de CH_2CO est estimée à 6,3 Å^2. Les débits d'acétone varient légèrement entre les acquisitions à différentes températures (stabilité de la vanne de fuite) et la pression mesurée dans le bâti dépend à la fois du débit d'acétone et de son taux de décomposition. Les bilans de conservation atomique sont donc basés sur l'oxygène (l'oxygène contenu dans l'acétone n'est converti qu'en monoxyde de carbone et en kétène). Cela permet de calculer le taux de décomposition de l'acétone, et le bilan de conservation atomique du carbone permet de calculer la fraction d'acétone décomposée entièrement en carbone dans l'injecteur. Les pressions partielles des différentes espèces, ramenées à celle de l'acétone non décomposé, sont récapitulées dans le tableau 10.

	température correspondant à la plus forte pression partielle de CH_3•			température maximale ou permettant une décomposition > 95%		
diffuseur	18×2,6 mm	3×2,5 mm	1×0,7 mm	18×2,6 mm	3×2,5 mm	1×0,7 mm
T thermocouple	1200°C	1050°C	950°C	1400°C	1400°C	1150°C
CH_3COCH_3 (%)	59	50	21	30	4	4
CH_2CO (%)	3	5	5	4	2	2
CO (%)	38	45	74	66	94	93
C_3H_x (%)	0	2	0	1	0	0
CH_3CH_3 (%)	3	6	7	3	1	3
CH_2CH_2 (%)	0	2	7	0	1	3
CHCH (%)	0	2	2	0	0	1
CH_4 (%)	27	39	80	33	15	46
CH_3 (%)	31	23	15	18	6	11
C précipité (%)	13	5	25	76	164	120

Tableau 10 : résumés des résultats de l'analyse quantitative à 70 eV des produits majeurs de décomposition de l'acétone, exprimés en % par rapport à la pression partielle de l'acétone décomposé (débit d'acétone ≈ 0,1 sccm).

A basse pression (diffuseur 18 x 2,6 mm) et pour la température donnant la plus forte pression de radicaux CH_3•, l'acétone est décomposé à 40 %, donnant presque uniquement CO, CH_4 et CH_3• dans des proportions identiques. Il se forme également, en plus faible quantité, de l'éthane et du kétène. Une augmentation de température permet de décomposer l'acétone à 70 % (température maximale du VHTI), au détriment de la formation de CH_3• qui est décomposé en carbone et en hydrogène.

Pour la pression intermédiaire (diffuseur 3 x 2,5 mm) et à la température donnant la plus forte pression de radicaux CH_3•, l'acétone est décomposée plus efficacement (50 %) et à une température plus faible. Cela permet de diminuer la décomposition sur les parois et devrait donner une plus forte pression partielle de CH_3• qu'avec le diffuseur de grande conductance.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

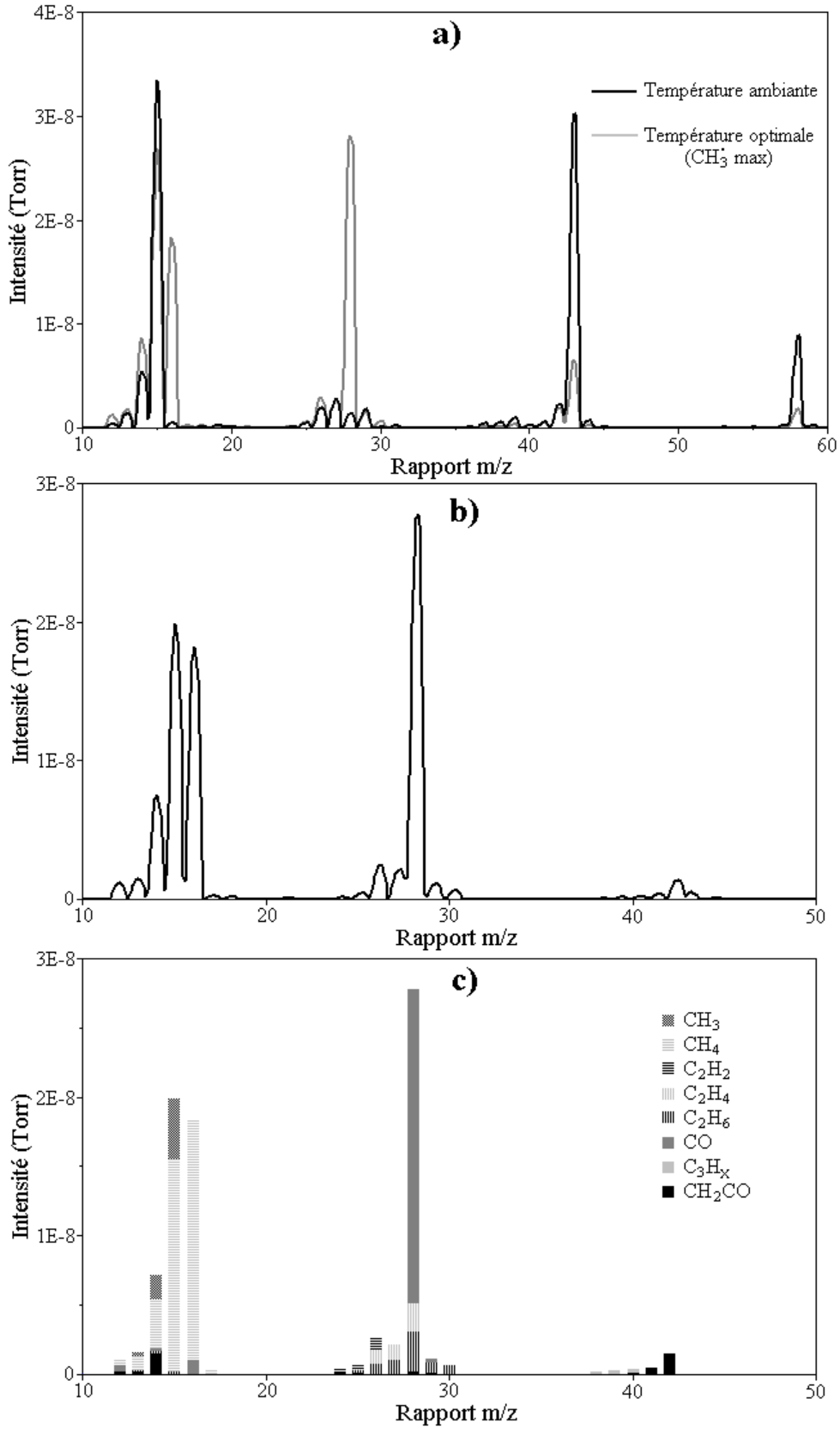


Figure 39 : ***a)*** *analyse de la fragmentation de CH_3COCH_3 à 70 eV et du mélange de gaz issu de sa décomposition (VHTI - diffuseur 1x0,7 mm) à la température donnant le maximum de radicaux CH_3•.* ***b)*** *Intensités correspondant au mélange de gaz après soustraction des intensités provenant de la fragmentation de l'acétone.* ***c)*** *Déconvolution du spectrogramme correspondant au mélange de gaz.*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

On remarque que les réactions de recombinaison contrecarrent cet effet, ce qui diminue le rendement de la production de CH_3• au profit des composés en C_3 et C_2. Pour la température maximale de l'injecteur, l'acétone est décomposée à plus de 95 %, donnant alors majoritairement du CO et du carbone déposé dans l'injecteur. La diminution de la production de CH_4 confirme qu'il est produit par des réactions mettant en jeu les radicaux CH_3• ; en effet, si les radicaux méthyles sont facilement décomposés à cette température, ce n'est pas le cas du méthane.

Pour la plus faible conductance (diffuseur 1 x 0,7 mm), l'acétone est décomposée à 80 % à plus basse température. Cependant, la pression plus élevée convertit les CH_3• en éthane (qui est successivement décomposé en éthène et éthyne). Par contre, la décomposition totale de l'acétone (> 95 %) est obtenue à basse température. Ceci limite la formation de carbone sur les parois et permet un flux de CH_3• plus important qu'avec le diffuseur de moyenne conductance (les espèces en C_2 sont également moins décomposées).

Flux de radicaux méthyles

Il n'est pas possible de quantifier précisément le flux de radicaux méthyles, en raison de l'absence de section efficace d'ionisation pour l'acétone à faible énergie. On peut néanmoins comparer l'intensité analysée au rapport m/z=15 dans le gaz résiduel avec celle mesurée pour CH_4. La figure 40 présente cette mesure pour différents débits (diffuseur 1 x 0,7 mm - température donnant la plus forte pression partielle de CH_3•). A débits de précurseurs identiques, la pression partielle de CH_3• mesurée est au moins dix fois supérieure pour l'acétone que pour le méthane.

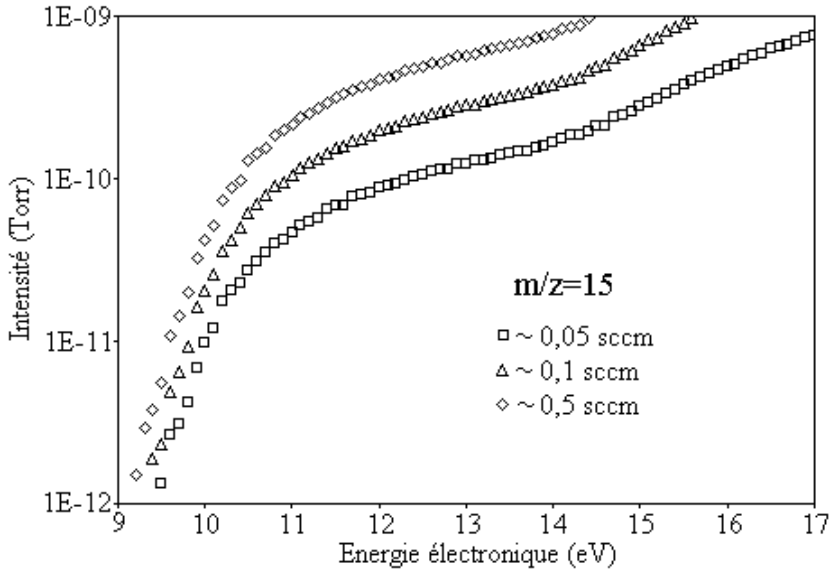


Figure 40 : intensités correspondant aux radicaux méthyles dans le gaz résiduel.

Pour ces mesures, l'injecteur est utilisé avec le même diffuseur ; on peut donc estimer le flux de CH_3• à :

$$\sim 2.10^{16}\ cm^2.s^{-1}$$

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les études sur la formation de flux moléculaires d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles. L'analyse des gaz en spectrométrie de masse a permis de calculer les fractions molaires des différentes espèces stables et radicalaires. Parmi les différentes combinaisons gaz-injecteur étudiées, les solutions que nous avons retenues pour la croissance de diamant, ainsi que les flux des espèces actives générées sont résumés dans le tableau 11.

Injecteur	**gaz**	**flux**	**autres espèces générées**
Flux d'hydrogène atomique			
GRZ	H_2 (1 sccm)	1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$	H_2
RFICP	H_2 (10 sccm)	$1\text{-}2.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$	H_2 (H_2^+ - H^+)
Flux de radicaux méthyles			
VHTI (1×0,7 mm)	CH_4 (1 sccm)	1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$	CH_4
VHTI (18×2,6 mm)	C_2H_6 (1 sccm)	5.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$	C_2H_6 - C_2H_4 - C_2H_2
HTI / VHTI (18×2,6 mm)	i-C_4H_8 (1 sccm)	2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$	C_4H_8 - C_3H_x - $C_3H_5^{\bullet}$ - C_2H_x - CH_4
HTI / VHTI (1×0,7 mm)	CH_3COCH_3 (1 sccm)	2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$	CO - CH_4

Tableau 11 : résumé des solutions retenues pour générer l'hydrogène atomique et les radicaux méthyles. Les flux mesurés ainsi que la nature des espèces dont les débits sont supérieurs à 5 % de celui du précurseur sont reportés.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Annexe III.1 : variations de l'ouverture angulaire du flux avec la température et le débit de gaz

Constatations expérimentales

Dans cette annexe, nous exposons les effets du débit de gaz et de la température des injecteurs sur la distribution angulaire des flux. En spectrométrie de masse à ionisation de seuil, cet effet a justifié l'utilisation d'une référence mesurée dans les mêmes conditions que le radical. L'influence du profil de flux est d'autant plus marquée si ce dernier est focalisé ; il est donc particulièrement important pour la cellule GRZ. La figure A1.1 présente les mesures de la contribution du flux de H_2 pour des débits 0,3 et 1,0 sccm en fonction de la température de cette cellule.

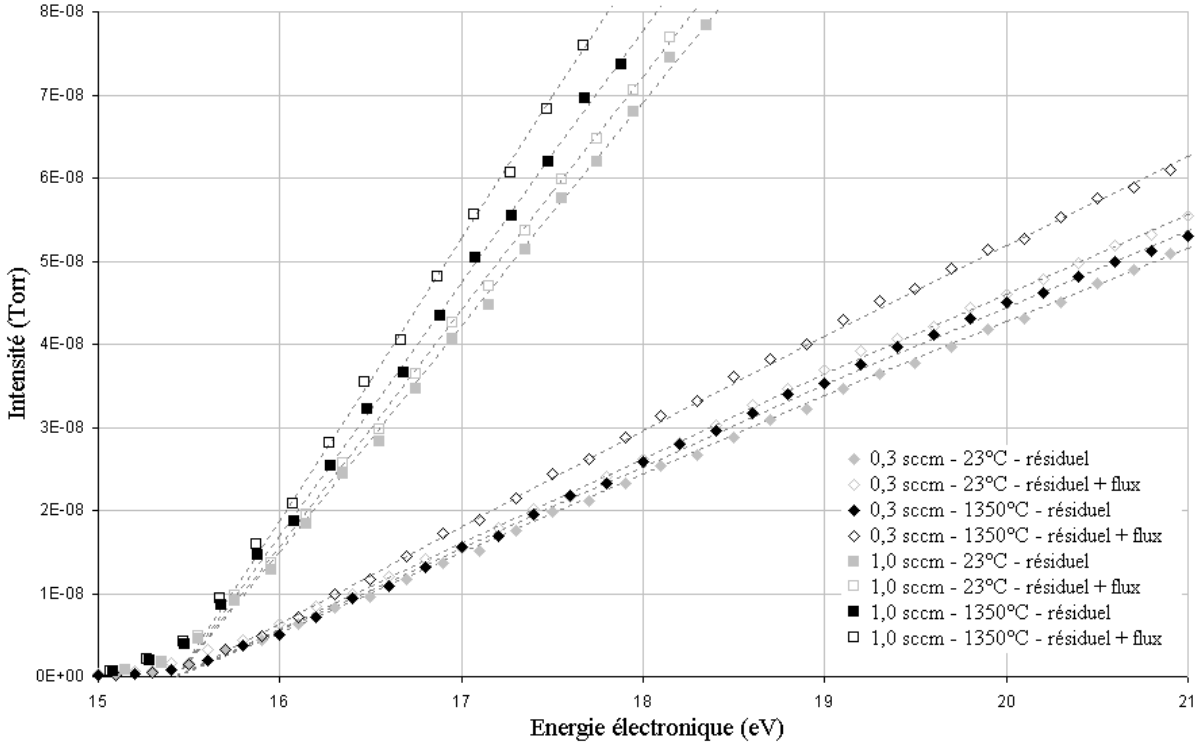


Figure A1.1 : intensités détectées au rapport m/z=2 en fonction de l'énergie électronique pour deux débits (0,3 et 1,0 sccm) avec le cache (résiduel) et sans le cache (résiduel + flux direct).

Quand le débit passe de 0,3 sccm à 1,0 sccm, le signal (flux + résiduel) du rapport m/z=2 est multiplié par environ 2,8 (et ce pour les températures de 23°C et de 1350°C). Le flux de H_2 ([résiduel+flux]-résiduel) est multiplié par un facteur 2,3 (à 23°C et 1350°C), soit une différence d'environ 20 %. Ces constatations montrent que l'augmentation du débit diminue la contribution du flux au signal total. Pour un débit donné, le changement de température de 23°C à 1350°C augmente le signal total (résiduel + flux) d'un facteur 1,15 (pour 0,3 et 1,0 sccm) alors que le signal du flux est augmenté d'un facteur 2,6 (pour 0,3 et 1,0 sccm). Ces variations sont attribuées au changement de la distribution angulaire du flux avec le débit d'hydrogène et la température de l'injecteur. Elles dépendent donc des régimes d'écoulement du gaz dans la cellule et de la formation du flux moléculaire. Pour les débits que nous utilisons, le régime d'écoulement du gaz peut être laminaire ou moléculaire suivant la pression.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Conductance et régimes d'écoulement des gaz

Selon la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen Lpm des molécules est donné par :

$$Lpm = \frac{1}{\pi\sqrt{2}\sigma^2 n} \qquad (A1.1)$$

où n est la densité de particule et σ le diamètre des molécules ($2{,}74.10^{-10}$ m pour H_2). Pour un tube de rayon R, on distingue selon le libre parcours moyen Lpm des molécules d'hydrogène :

- le régime d'écoulement laminaire pour Lpm < R/50
- le régime d'écoulement moléculaire pour Lpm > 2 R
- un régime d'écoulement transitoire entre ces deux conditions, qui est difficile à modéliser.

En régime moléculaire, on distingue deux cas suivant la distance entre le point considéré et la fin de la cellule, notée Lr :

- le régime moléculaire opaque pour Lr > Lpm > 2 R. Les molécules subissent principalement des collisions sur les parois mais ne peuvent pas sortir directement de la cellule (collisions entre molécules).
- Le régime moléculaire transparent pour Lpm > Lr. Dans ce cas, une molécule dirigée selon l'axe du tube peut quitter la cellule sans subir de collision.

Pour un débit gazeux Q fixé, le profil de pression dans la cellule dépend de la conductance C qui peut être calculée pour une canalisation cylindrique par :

$$C = \frac{\pi R^4 \left(P_1 + P_2\right)}{16 \eta L} \text{ en régime laminaire} \qquad (A1.2)$$

$$C = \frac{8 \pi R^3}{3 L} \left(\frac{R T}{2 \pi M}\right)^{1/2} \text{ en régime moléculaire} \qquad (A1.3)$$

$$Q = C\left(P_1 - P_2\right) \qquad (A1.4)$$

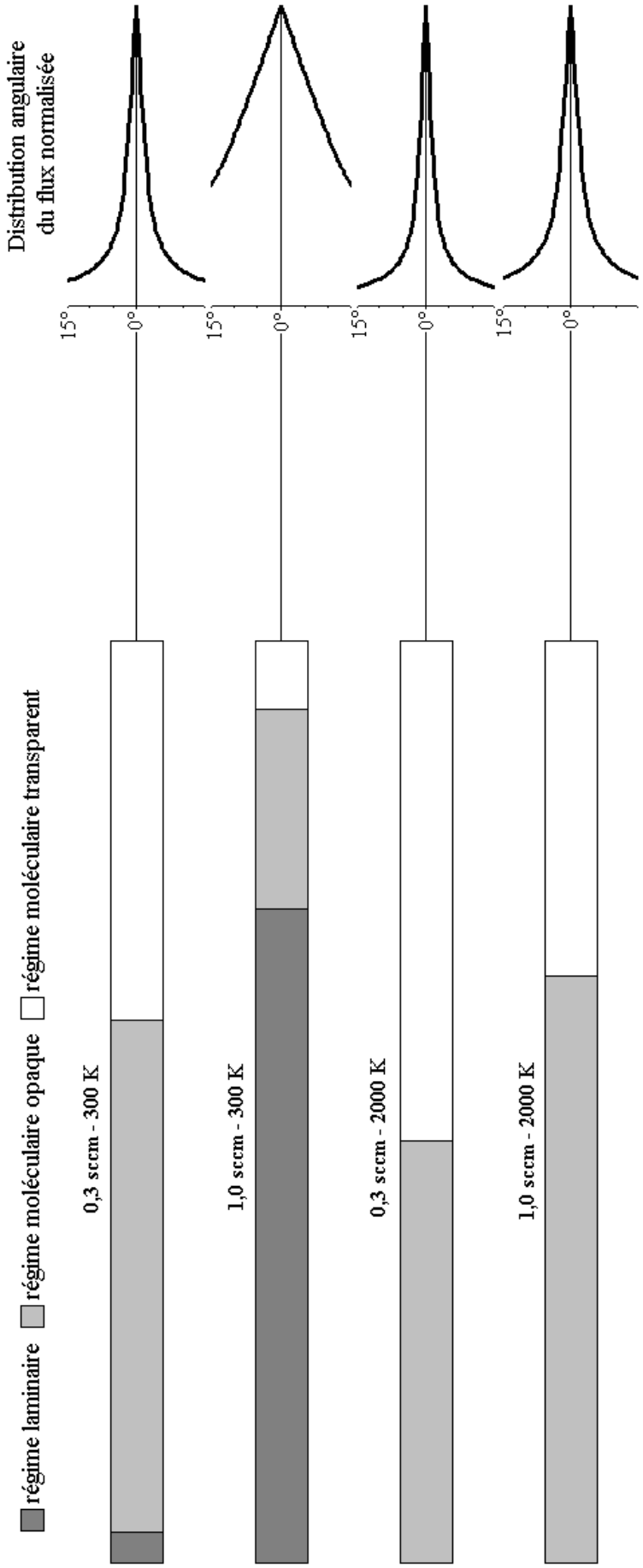
où P_1 et P_2 sont les pressions à l'entrée et la sortie de la cellule, L est la longueur du tube, η et M la viscosité dynamique et la masse molaire de l'espèce en phase gaz. La figure A1.2 présente les résultas obtenus sur les profils de pression dans la cellule (l'injecteur à une longueur L=285 mm et un rayon R=2,5 mm ; la pression P_2 est choisie égale à 0). Les conductances à 1350°C thermocouple sont calculées en considérant que la température est homogène le long de la cellule et que la température du gaz est constante à 2000 K (pas de dissociation). A haute température, le régime moléculaire est atteint à plus haute pression en raison de l'augmentation du Lpm. A haute pression et basse température, la conductance diminue brutalement à cause de la présence du régime laminaire. Ce comportement explique qualitativement les résultats de nos mesures (voir figure A1.2).

Formation du flux moléculaire

Dans nos conditions où le taux de dissociation est très faible, l'hydrogène atomique est probablement produit vers la fin de la cellule, c'est à dire dans les régions où la pression est basse et permet de déplacer l'équilibre vers la formation de $H^{\bullet}$. Dans ce cas, l'hydrogène atomique est distribué beaucoup plus largement que l'hydrogène moléculaire, ce qui peut introduire une différence entre la fraction molaire mesurée en spectrométrie de masse et la fraction molaire vue par le substrat.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl



			régime laminaire		régime moléculaire			Conductance
sccm	T	P_1 (Pa)	L (mm)	C (m^3/s)	L_{opaque} (mm)	$L_{transparent}$ (mm)	C (m^3/s)	totale (m^3/s)
0,3	300	3,4	9	5,6E-4	159	117	2,0E-4	1,5E-4
1,0	300	20,1	202	9,6E-5	63	20	6,8E-5	8,4E-5
0,3	1350	1,0	0	-	131	154	5,1E-4	5,1E-4
1,0	1350	3,31	0	-	182	103	5,1E-4	5,1E-4

Figure A1.2 : calcul des conductances et des régimes d'écoulement de l'hydrogène dans une cellule de 285 mm de longueur et 2,5 de rayon en fonction de la température et du débit de gaz. La distribution angulaire du flux moléculaire permet de rendre compte des analyses en spectrométrie de masse.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Considérons une longueur en régime moléculaire transparent de Ltr =100 mm et notons θ l'angle polaire par rapport à l'axe du tube. A l'interface entre la partie de la cellule opérant en régime moléculaire opaque et transparent, il faut distinguer les molécules qui sortent directement de la cellule de celles qui entrent en collision avec la paroi. Les molécules qui sortent directement ont une dispersion angulaire maximale de ± arctg(2R/Ltr). Selon l'hypothèse de Knudsen, les molécules diffusées sont réémises des parois avec une distribution cosinus. Ceci explique que l'intensité des molécules diffusées soit nulle selon l'axe de la cellule (θ = 0). La distribution angulaire du flux implique le calcul des flux sur les parois en fonction de la position dans la partie en régime moléculaire (fréquence de collision sur les parois et d'émission). Selon les calculs de Dayton [22], le flux des molécules qui passent directement le tube (Id) et celui des molécules qui sont diffusées sur les parois (Ip) sont donnés par :

$$\begin{cases} \mathrm{Id}(\theta) = \cos\theta \ \mathbf{F}_1(B) \\ \mathrm{Ip}(\theta) = \dfrac{4\cos^2\theta}{3\pi\,(A+1)\,\sin\theta}\left[1-\mathbf{F}_2(B)\right] + \dfrac{1}{2(A+1)}\cos\theta\left[1-\mathbf{F}_1(B)\right] \end{cases}$$

$$\begin{cases} A = \dfrac{Ltr}{2R} \quad \text{et} \quad B = \mathrm{acos}\,(A\tan\theta) \\ \mathbf{F}_1(B) = \dfrac{(2B-\sin 2B)}{\pi} \quad \text{et} \quad \mathbf{F}_2(B) = \sin^3 B \qquad \text{pour} \quad \theta < \mathrm{atan}\,\dfrac{1}{A} \\ \mathbf{F}_1(B) = \mathbf{F}_2(B) = 0 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{pour} \quad \theta \geq \mathrm{atan}\,\dfrac{1}{A} \end{cases} \qquad \text{(A1.5)}$$

La figure A13 présente la distribution angulaire de ces deux composants du flux pour A=20.

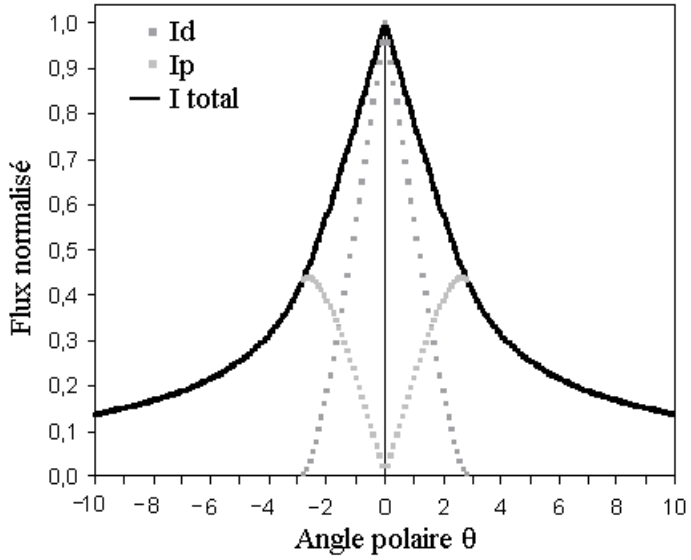


Figure A1.3 : distribution angulaire des particules qui sortent directement et de celles diffusées sur les parois pour A=Ltr/2R=20.

Considérons que notre cellule opère dans les conditions précédemment décrites (Ltr=100 mm et R=2,5), la densité du flux de particules entrant en collision avec les parois varie avec la position x dans la cellule. Cette densité est à peu près linéaire en x (Clausing [23], Gottwald [24]) et s'annule à une distance Ltr + ΔL, où ΔL≈R (relation de Gottwald [24]).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Considérons que sur la longueur Ltr, la fraction molaire d'hydrogène atomique varie linéairement de 0 à 100 %, ce qui donne les profils de pression présentés figure A1.4 :

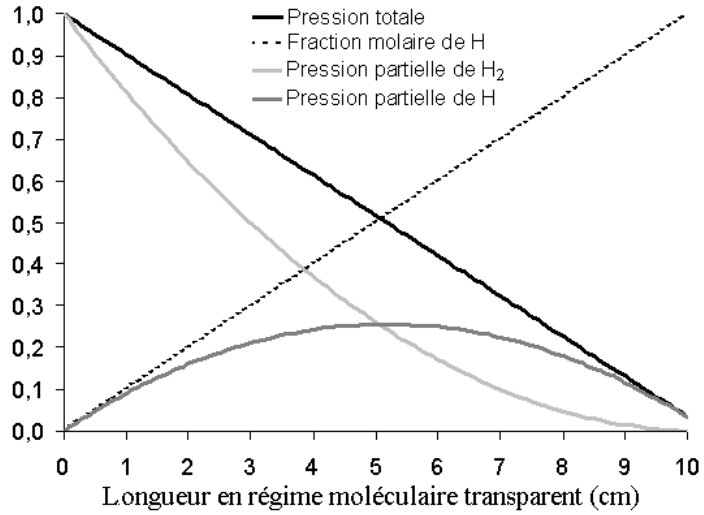


Figure A1.4 : profil de pression choisi pour calculer les distributions du flux.

L'effet de la distribution angulaire du flux sur la fraction molaire d'hydrogène atomique mesurée à une certaine distance peut être calculé. On considère qu'à l'interface entre la partie en régime moléculaire opaque et celle en régime moléculaire transparent, les particules en phase gaz possèdent une distribution de directions homogène sphérique. Celles qui entrent en collision avec les parois de la cellule sont émises selon l'hypothèse de Knudsen, c'est à dire que pour une direction θ par rapport à la normale de la paroi et un angle solide dω, l'intensité émise est proportionnelle à $(d\omega/\pi)\cos\theta$. La figure A1.5 présente l'intensité du flux de particules sur un substrat de 8 cm de diamètre, placé à des distances de 0,1 cm, de 14,0 cm et de 55,0 cm de la cellule, calculé par intégration numérique. Les calculs différencient les flux d'hydrogène moléculaire sortant directement de la cellule ou étant diffusés par les parois, et celui d'hydrogène atomique. Les résultats sont quantitatifs et normalisés par rapports aux intensités calculées à une distance de 0,1 cm. Les différentes distributions angulaires de H_2 et de H• influent sur la fraction molaire de H• mesurée en fonction de la distance entre la cellule et le point de mesure (voir figure A1.6). On remarque qu'à la distance de mesure en spectrométrie de masse (55 cm), elle est bien inférieure à celle au voisinage du substrat à une distance de 14,0 cm.

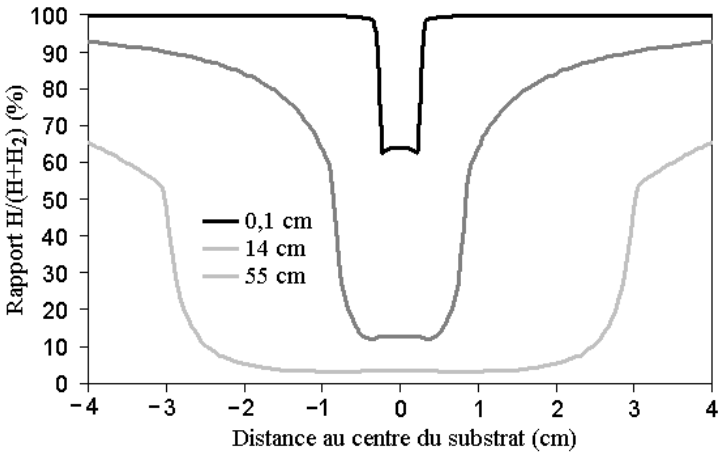


Figure A1.6 : rapport H•/(H• + H_2) calculé en fonction de la distance de la cellule.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

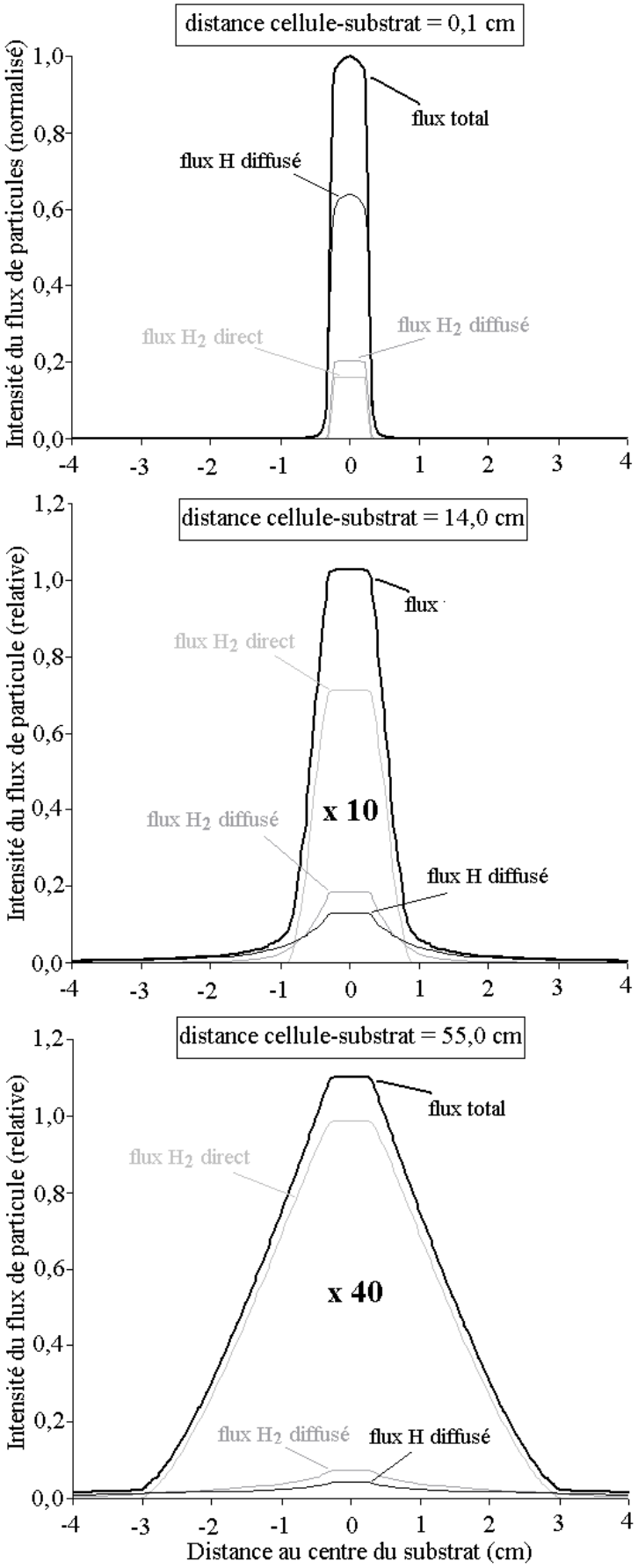


Figure A1.5 : calculs de la distribution angulaire des flux d'hydrogène atomique et moléculaire sur le substrat de 8 cm de diamètre en fonction de sa distance à la cellule

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Annexe III.2 : analyse de la décomposition thermique de i-C4H8 en spectrométrie de masse à ionisation de seuil

Dans cette annexe sont présentés les spectrogrammes mesurés en spectrométrie à ionisation de seuil sur l'isobutène. Ils ont été utilisés pour analyser qualitativement les différentes espèces présentes dans le mélange de gaz et pour détecter les radicaux $CH_3^{\bullet}$ et $C_3H_5^{\bullet}$. L'analyse est faite conjointement avec les spectrogrammes acquis à 70 eV. D'après les spectres présentés figure A2.1, on détecte plusieurs espèces neutres et radicalaires :

-m/z=56 : correspond à l'ionisation de l'isobutène (EI=9,2 eV) ; on constate une décomposition thermique d'environ 60 %.

-m/z=55 : correspond à la fragmentation de C_4H_8 (AE=11,3 eV). On note la présence d'une faible quantité de radicaux $C_3H_7^{\bullet}$.

-m/z=54 : on note l'ionisation d'un neutre formé par la décomposition de l'isobutène, il s'agit de la but-2-yne ($C_4H_6 + e^- \rightarrow C_4H_6^+ + 2\ e^-$ EI=9,6 eV). On retrouve le signal provenant de sa fragmentation à m/z=53 ($C_4H_6 + e^- \rightarrow C_4H_5^+ + 2\ e^-$ AE=12,1 eV).

-m/z=52 : on note l'ionisation de la but-1-en-3-yne ($C_4H_4 + e^- \rightarrow C_4H_4^+ + 2\ e^-$) et sa fragmentation à m/z=51 ($C_4H_4 + e^- \rightarrow C_4H_3^+ + 2\ e^-$)

-m/z=50 : on note ionisation de la buta-1,3-diyne ($C_4H_2 + e^- \rightarrow C_4H_2^+ + 2\ e^-$). Etant donné le seuil d'énergie, il ne pas s'agir de la fragmentation d'un des autres composés.

-m/z=42 : correspond à l'ionisation du propène ($C_3H_6 + e^- \rightarrow C_3H_6^+ + 2\ e^-$ EI=9,8 eV).

-m/z=41 : ionisation du radical $C_3H_5^{\bullet}$. Etant donné l'énergie du seuil, il ne peut pas s'agir de la fragmentation du propène ou des espèces de masse molaire plus élevées.

-m/z=39-38-37 : ionisation et fragmentation de la propyne ($C_3H_4 + e^- \rightarrow C_3H_4^+ + 2\ e^-$ EI=10,4 eV).

-m/z=30 : ionisation de l'éthane C_2H_6 (EI=11,5 eV), présent en faible quantité.

-m/z=28 : ionisation de l'éthène C_2H_4 (EI=10,5 eV).

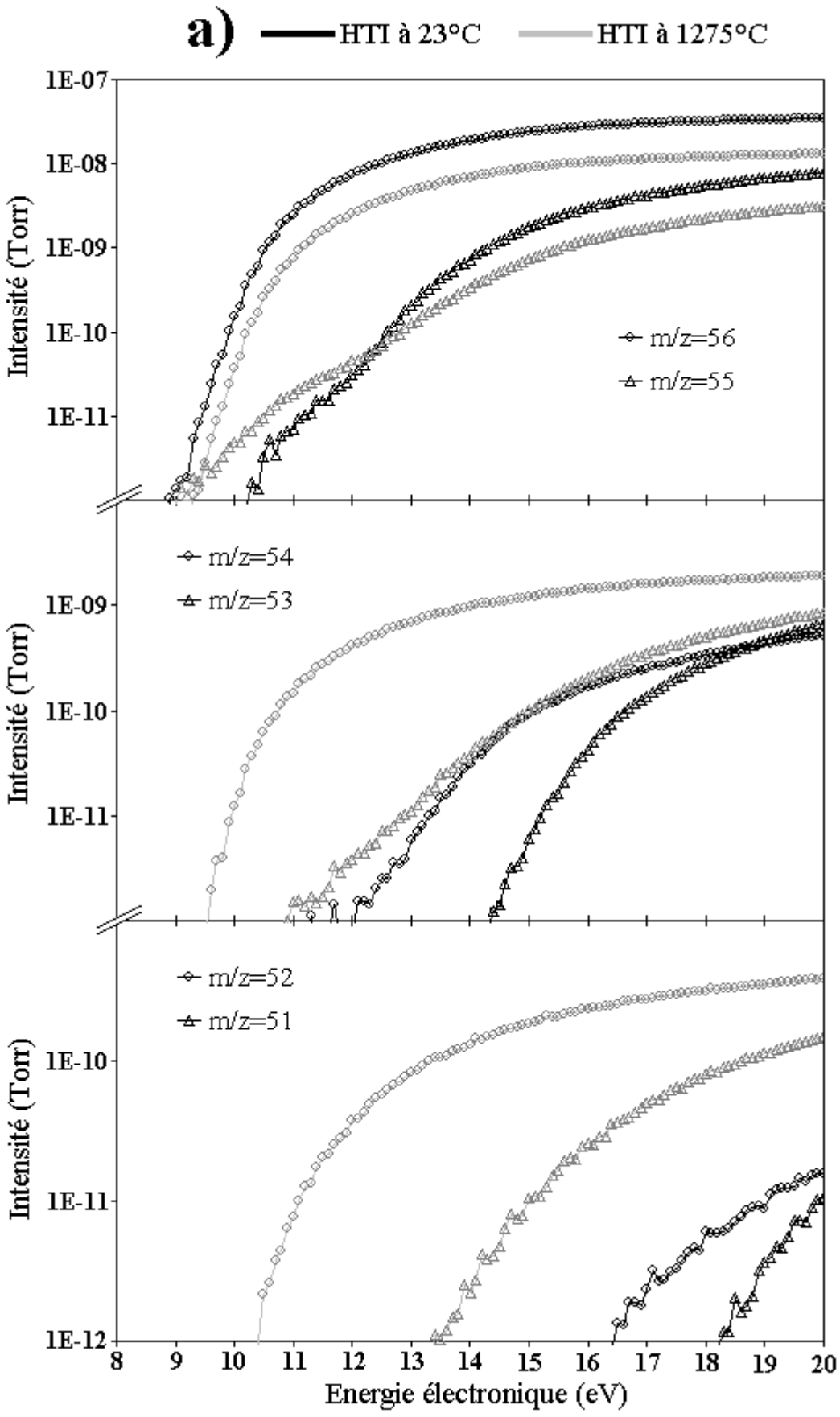
-m/z=26 : ionisation de l'éthyne C_2H_2 (EI=11,4 eV).

-m/z=16 : ionisation du méthane CH_4 (EI=12,6 eV). On note la présence d'une fragmentation (composé non identifié) de faible intensité mais à faible énergie (à partir de 11 eV).

-m/z=15 : ionisation des radicaux méthyles $CH_3^{\bullet}$. On note la fragmentation de CH_4 à partir d'environ 14 eV.

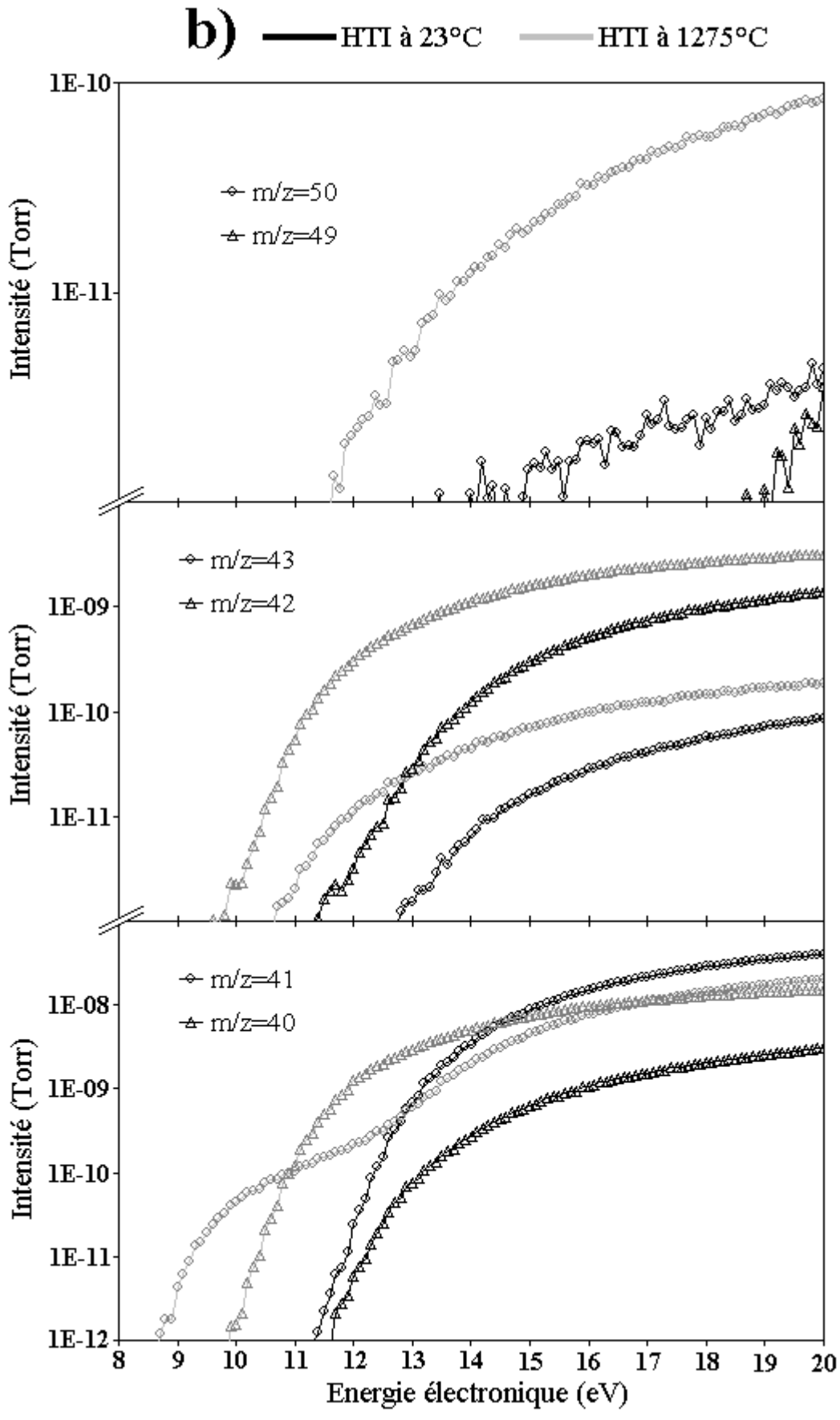
Figure A2.1 (pages 173 à 176) : présentation des courants ioniques en fonction de l'énergie électronique mesurés :
a) *aux rapports m/z=56 à 51*
b) *aux rapports m/z=50 à 40*
c) *aux rapports m/z=39 à 27*
d) *aux rapports m/z=26 à 13*

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl



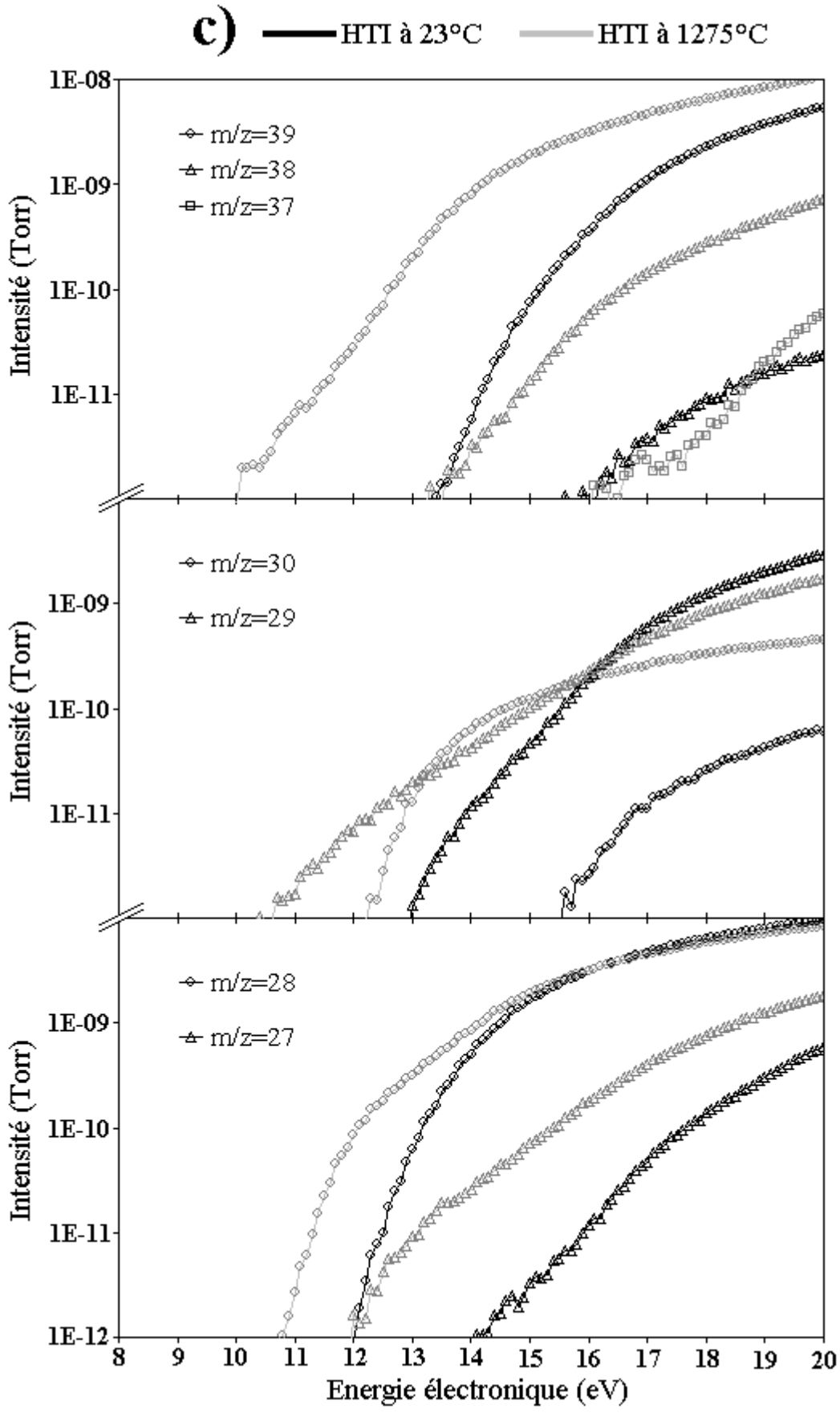
© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl



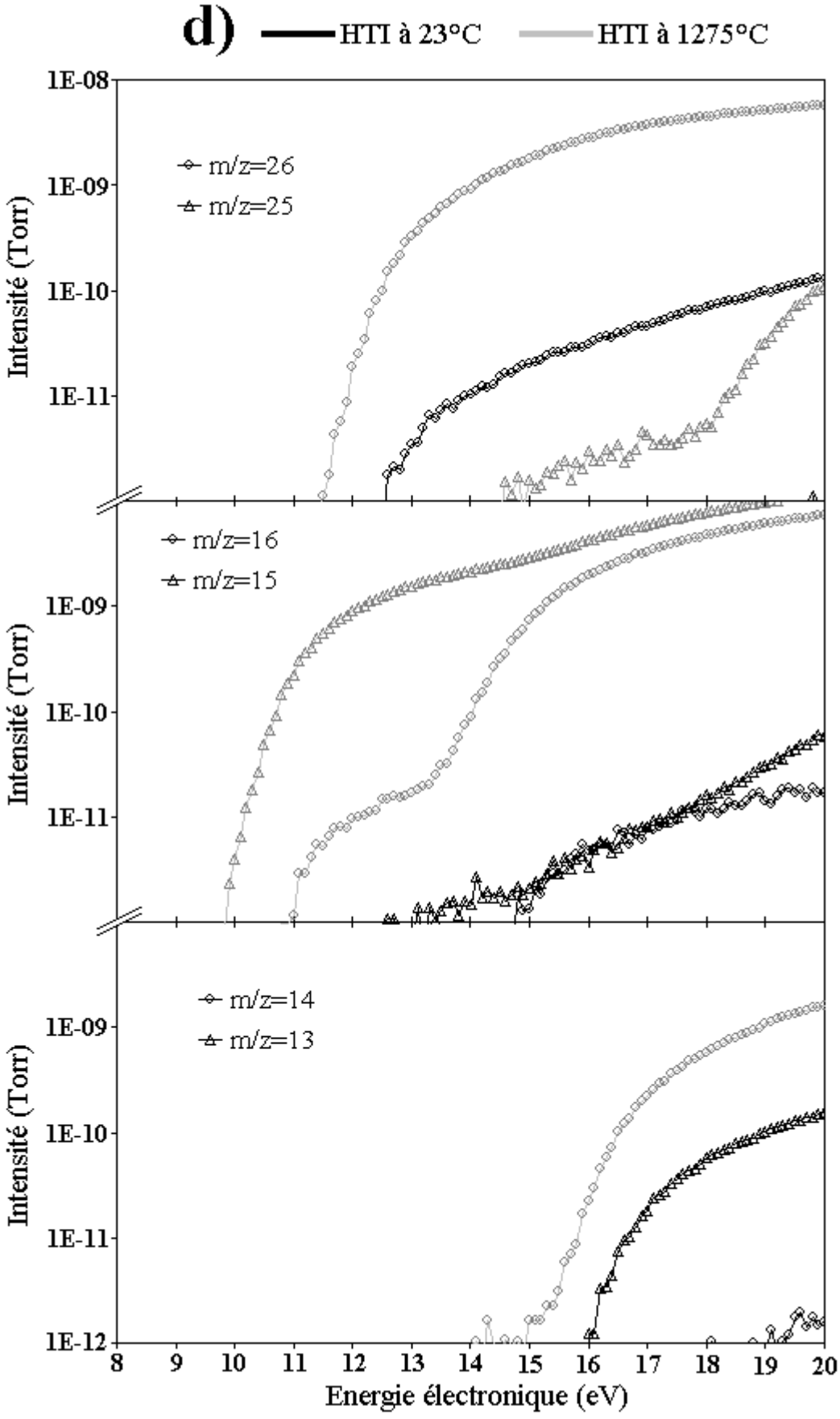
© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl



© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl



© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

6. Références bibliographiques

[1] W. Paul, H. Steinwedel, « A new mass spectrometer without a magnetic field », Zeitschrift für Naturforschung A8 (1953) 448-450

[2] Y. -K. Kim, K. K. Irikura, M. E. Rudd, M. A. Ali, P. M. Stone, J. S. Coursey, R. A. Dragoset, A. R. Kishore, K. J. Olsen, A. M. Sansonetti, G. G. Wiersma, D. S. Zucker, M. A. Zucker, « Electron-impact cross sections for ionization and exitation », National Institute of Standards and Technology (http://www.nist.gov/)

[3] J. A. B. Hodgson, A. A. Haasz, « Compact radio-frequency glow-discharge atomic hydrogen beam source », Review of Scientific Instruments 62(1) (1991) 96

[4] G. W. Wicks, E. R. Rueckwald, M. W. Koch, « Analysis of cracking efficiency of an atomic hydrogen source, and its effect on desorption of $Al_xGa_{1-x}As$ native oxides », Journal of Vacuum Science and Technology B 14(3) (1996) 2184

[5] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, « Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of H_2, N_2, and O_2 from threshold to 1000 eV », Physical Review A 54(3) (1996) 2146

[6] F. P. Lossing, G. P. Semeluk, « Threshold ionization efficiency curves for monoenergetic electron impact on H_2, D_2, CH_4 and CD_4 », International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 2 (1969) 408

[7] R. Locht, J. Momigny, « Mass spectrometric study of ion-pair processes in diatomic molecules : H_2, CO, NO and O_2 », International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics 7 (1971) 121

[8] A. Crowe, J. W. McConkey, « Dissociative ionization by electron impact. I. Protons from H_2 », Journal of Physics B 6 (1973) 2088

[9] J. W. McGowan, E. M Clarke, « Ionization of H(1s) near threshold », Physical review 167(1) (1968) 43-51

[10] M. B. Shah, D. S. Elliott, H. B. Gilbody, « Pulsed crossed-beam study of the ionisation of atomic hydrogen by electron impact », Journal of Physics B 20 (1987) 3501

[11] D. Rapp, P. Englander-Golden, « Total cross sections for ionisation and attachment in gazes by electron impact », The Journal of Chemical Physics 43(5) (1965)

[12] H. C. Straub, P. Renault, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, « Absolute partial cross sections for electron-impact ionization oh H_2, N_2 and O_2 from threshold to 1000 eV », Physical Review A 54(3) (1996) 2146

[13] E. Krishnakumar, S. K. Srivastava, « Electron correlation effects in the dissociative ionization of H_2 », Journal of Physics B 27 (1994) L251

[14] B. Adamczyk, A. J. H. Boerboom, B. L. Schram, J. Kistemaker, The Journal of Chemical Physics 44 (1966) 4640

[15] D. Rapp, P. Englander-Golden, D. D. Briglia, The Journal of Chemical Physics 42 (1965) 4081

[16] T. Schwarz-Selinger, V. Dose, W. Jacob, A. von Keudell, « Quantification of a radical beam source for methyl radicals », Journal of Vacuum Science and Technology A 19(1) (2001) 101

[17] N. Kocha, E. Steffensb, « High intensity source for cold atomic hydrogen and deuterium beams », Review of Scientific Instruments 70(3) (1999) 1631

[18] H. C. Straub, D. Lin, B. G. Lindsay, K. A. Smith, R. F. Stebbings, « Absolute partial cross sections for electron-impact ionization of CH_4 from threshold to 1000 eV », Journal of Chemical Physics 106(11) (1997)

[19] H. Chatham, D. Hils, R. Robertson, A. Gallagher, « Total and partial electron collisional ionisation cross sections for CH_4, C_2H_6, SiH_4 and Si_2H_6 », Journal of Chemical Physics 81(4) (1984) 1770

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[20] O. J. Orient, S. K. Srivastava, « Electron impact ionisation of H_2O, CO, CO_2 and CH_4 », Journal of Physics B 20(15) (1987) 3923
[21] V. Tarnovskyy, A. Leviny, H. Deutschz, K. Beckery, « Electron impact ionization of CDx (x D 1– 4) », Journal of Physics B 29(1) (1996) 139-152
[22] B. B. Dayton, *Transitional 3rd National Vacuum Symposium,* (New York : Pergamon) 1957
[23] P. Clausing, « The flow of highly rarefied gases through tubes of arbitrary length », Journal of Vacuum Science and Technology 8 (1971) 636-346.
[24] B. A. Gottwald, Vakuum-Technik 22 106 (1973)

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Chapitre IV

Etude de la croissance de films de diamant en EJM

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

1. Introduction

Les essais de croissance de diamant par EJM ont été réalisés sur deux types de substrat : des diamants monocristallins de synthèse HPHT (type Ib) provenant de deux fournisseurs (*De Beers* et *Sumitomo*) et des substrats silicium. Les premiers permettent de s'affranchir des problèmes de nucléation mais présentent l'inconvénient de compliquer la détection et l'analyse des éventuels dépôts de carbone. Les substrats silicium facilitent cette détection, notamment grâce aux techniques d'analyse de surfaces sensibles à la nature chimique des éléments. Les substrats silicium ont donc été utilisés pour analyser la réactivité des précurseurs carbonés (en présence ou non d'hydrogène atomique), alors que les substrats diamant ont été utilisés pour étudier la croissance de films minces.

Les expériences sont suivies in-situ par diffraction d'électrons rasants de haute énergie (RHEED). Cette technique de diffraction est sensible à la surface des échantillons, à leur structure cristallographique et à leur morphologie. L'analyse chimique des surfaces et des différents dépôts est réalisée ex-situ par spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X (XPS). La plupart des analyses effectuées ont fait appel à ces deux techniques, qui sont présentées plus en détail dans les paragraphes suivants. Nous avons également utilisé la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB en mode imagerie et microanalyse X) et la spectroscopie Raman confocale. Celle-ci est souvent employée pour caractériser le diamant (signal intense et étroit à 1332 cm^{-1}) et détecter la présence de carbone amorphe ou graphite (bandes larges centrées à 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1}). Ces dernières techniques, qui ont été utilisées moins fréquemment que le RHEED et la spectroscopie XPS, ne sont pas détaillées.

Si les dépôts de carbone sur substrats silicium sont facilement détectés en RHEED et en XPS, ce n'est pas le cas pour la croissance d'une faible épaisseur (quelques centaines d'angströms) de diamant sur les substrats diamant. Une solution consiste à déposer une fine couche de métal réfractaire sur une partie de la surface des substrats [1]. Après les expériences, l'attaque chimique de cette couche permet de mettre en évidence la différence de hauteur due à la croissance du film. Une partie d'un substrat diamant a ainsi été métallisée par évaporation sous vide d'un film de tungstène de 500 Å d'épaisseur. Ce substrat a ensuite été brièvement chauffé en UHV à environ 1000°C. Le tungstène, attaqué par une solution de peroxyde d'hydrogène, a laissé apparaître un dénivelé d'environ 100 Å de profondeur (mesure au profilomètre, voir figure 1). Cette méthode se révèle donc inappropriée suite à la formation de carbure entre le diamant et les métaux réfractaires.

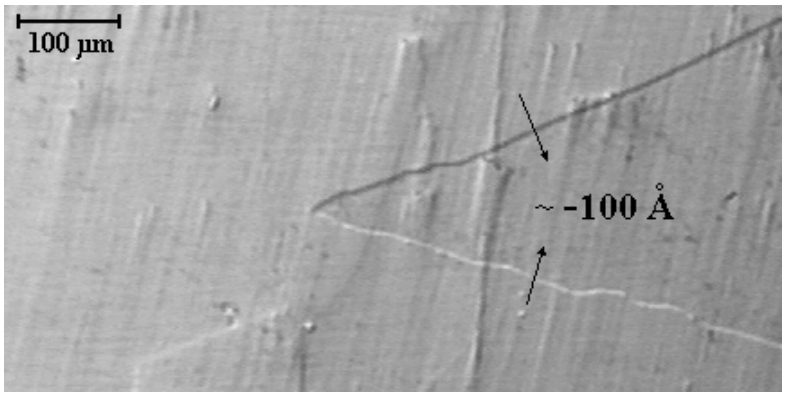


Figure 1 : vue en interférométrie optique de la surface d'un substrat diamant. En plus de la rugosité, le dénivelé dû à la formation de carbure de tungstène apparaît (triangle à droite).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Pour détecter la croissance de diamant, les substrats sont également observés en microscopie optique et en microscopie à force atomique. On estime que les analyses en RHEED et en AFM permettent de détecter des changements de morphologie sur une échelle de l'ordre de 10 Å. Une partie de la surface est protégée des flux gazeux par le porte-substrat en carbure de tantale. Son observation en interférométrie optique (Nomarski) et au profilomètre nous permet de détecter des différences d'épaisseur de l'ordre de 50 Å. Si aucune de ces analyses ne met clairement en évidence une modification de la surface des substrats, nous considérons qu'il n'y a pas eu de croissance. Etant donné que la durée des expériences est de l'ordre de quelques heures (typiquement 3 à 6 heures), ceci signifie que des vitesses de croissance de quelques angströms par heure sont considérées comme nulles.

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques utilisées (RHEED et XPS) pour l'analyse du diamant, du silicium et des dépôts de carbone. La partie suivante est dédiée aux procédures de préparation des substrats. Nous exposons ensuite les résultats de l'étude de la réactivité de l'hydrogène atomique et des radicaux méthyles sur les surfaces silicium et diamant. Enfin, nous discutons ces résultats et présentons des essais de croissance réalisés avec d'autres précurseurs hydrocarbonés.

2. Techniques d'analyse

2.1. Diffraction d'électrons rasants de haute énergie

Le RHEED (*'Reflexion High Energy Electron Diffraction'*) est une technique de diffraction électronique qui permet de caractériser in-situ la surface des substrats pendant la croissance. Un faisceau d'électrons de haute énergie (15 kV dans notre cas) est focalisé sur la surface avec une incidence quasiment rasante (de 0,5 à 3°). Le cliché de diffraction des électrons par les atomes de surface est visualisé sur un écran phosphorescent (voir figure 2). Le RHEED permet d'accéder à des informations sur la structure cristalline, les reconstructions et la morphologie de la surface.

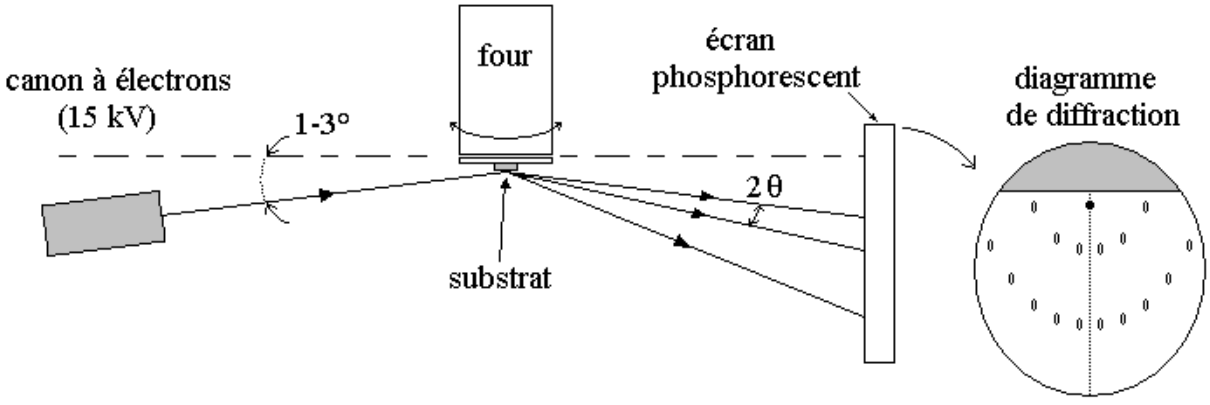


Figure 2 : schéma du dispositif RHEED.

2.1.1. Faisceau électronique et interaction avec le substrat

Connaissant la tension d'accélération V du faisceau (15 kV), l'impulsion de l'électron est $p=(2.m.e.V)^{0,5}$ où m est la masse de l'électron et e la charge élémentaire. La longueur

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

d'onde des électrons est donc :

$$\lambda = h/(2.m.e.V)^{0,5} \approx 0,1 \text{ Å} \qquad \text{(IV.1)}$$

La longueur de cohérence L_C du faisceau électronique permet de connaître l'échelle sur laquelle interviennent les phénomènes d'interférence. Elle dépend de la dispersion en énergie du faisceau (cohérence temporelle : $L_C \sim \lambda^2/(2\Delta\lambda)$) et de sa focalisation de demi-angle θ (cohérence spatiale : $Lc \sim \lambda/(2\pi\theta)$). Généralement, les systèmes RHEED permettent d'obtenir des longueurs de cohérence de l'ordre de 100 Å. Seuls les atomes répartis sur une distance inférieure à cette longueur peuvent être considérés comme irradiés par une onde plane. Ainsi, une grande partie de la surface des substrats diamant est sondée par le faisceau (plusieurs mm^2) et permet d'analyser les périodicités de la surface inférieures à une centaine d'angströms. Le libre parcours moyen des électrons dans les matériaux analysés est d'environ δ = 100 Å, ce qui donne une profondeur sondée inférieure à 10 Å pour un angle d'incidence de 3°.

2.1.2. Diagramme de diffraction

Diffusion élastique sur une surface plane

Sur l'écran phosphorescent, on peut distinguer le faisceau 'spéculaire' issu de la simple réflexion et, éventuellement, le faisceau incident. La position du faisceau 'spéculaire' permet de calculer l'angle d'incidence des électrons avec l'échantillon et les électrons diffractés permettent de visualiser le réseau réciproque de la surface. Dans le cadre d'une théorie cinématique, où l'on considère la diffraction d'une onde plane par un monocristal, les phénomènes de diffraction ont lieu lorsque les conditions de Laue sont satisfaites : $|\vec{K}_D - \vec{K}_I| = |\vec{S}|$ où $|\vec{K}_D|$ et $|\vec{K}_I|$ sont les vecteurs d'onde du faisceau diffracté et incident et $|\vec{S}|$ un vecteur du réseau réciproque. Dans le cas de la diffusion élastique ($|\vec{K}_D| = |\vec{K}_I|$), cette condition est satisfaite par les vecteurs $|\vec{K}_D|$ obtenus par la construction d'Ewald (du centre aux intersections de la sphère avec le réseau réciproque - voir figure 3).

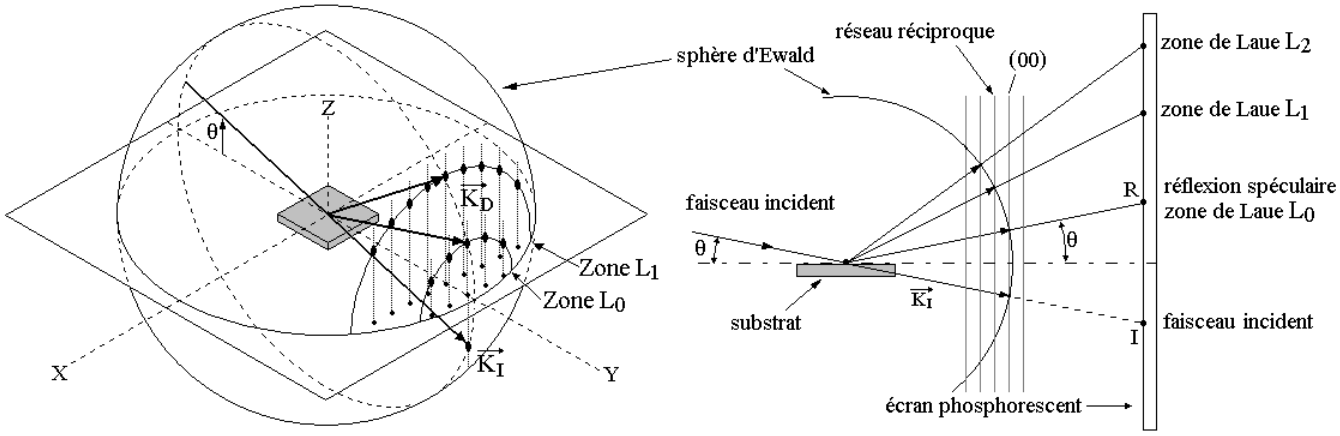


Figure 3 : illustrations de l'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges du réseau réciproque de la surface.

Pour une tension d'accélération de 15 kV, $|K_I|$ est d'environ 600 nm^{-1} dans l'espace réciproque, valeur qui est à mettre en relation avec les vecteurs de base du réseau réciproque ($2\pi/a \sim 20$ nm^{-1} pour le diamant). Le rayon de la sphère d'Ewald est très large par rapport aux

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

vecteurs réciproques, ce qui explique que l'on observe plusieurs zones de Laue. En pratique, le faisceau n'étant pas monocinétique et possédant une dispersion angulaire, la sphère d'Ewald possède une certaine 'épaisseur' Δk. De même, la surface n'est pas parfaite (terrasses de dimensions finies, défauts cristallins, agitation thermique) ce qui provoque un élargissement des droites du réseau réciproque. Ceci explique que l'on observe des spots de diffraction allongés. Cette élongation est plus marquée sur la zone de Laue L_0 où l'intersection de la sphère d'Ewald avec les droites du réseau réciproque est presque tangentielle.

La distance D entre le 'spéculaire' et la première tache de diffraction (de la zone de Laue d'ordre 0) est en relation avec la distance inter-réticulaire d des plans dans les conditions de Bragg ($n.\lambda=2.d.\sin\theta$), qui peut donc être mesurée :

$$d = \frac{\lambda L}{D} \qquad \text{(IV.2)}$$

où L est la distance écran-substrat. Cela permet, par exemple, de détecter la croissance d'une couche épitaxiale de β-SiC sur un substrat Si. Son paramètre de maille plus faible (4,35 Å contre 5,42 Å) donne un diagramme de diffraction plus 'élargi' (D plus grand) que celui de Si. Les reconstructions de surface changent la périodicité du réseau et forment des taches de diffraction supplémentaires. Ainsi, on peut contrôler in-situ la désorption thermique de la couche d'oxyde natif sur les substrats silicium ou la désoxydation des substrats diamant, qui s'accompagnent de la formation de dimères et d'une structure (1x2)/(2x1).

Diffusion élastique sur une surface rugueuse

Les surfaces analysées présentent toutes des aspérités tridimensionnelles. Cette rugosité amène les électrons à traverser des îlots de matière, ce qui modifie le cliché de diffraction (voir figure 4). La diffraction-réflexion produit des spots alignés sur les cercles de Laue, alors que la diffraction-transmission à travers les aspérités donne des spots alignés sur des droites, élargis dans la direction perpendiculaire à la plus petite dimension des aspérités dans l'espace réel. Nous avons utilisé ces phénomènes pour détecter l'érosion ou la croissance de nos échantillons. Ainsi, pour une surface quasi-parfaite, les spots de diffraction sont presque circulaires et alignés sur les cercles de Laue. La présence de terrasses planes (2D) les allonge en segments perpendiculaires à la surface du substrat. Pour une rugosité plus prononcée, leur intensité se module et de nouveaux spots de diffraction apparaissent en dehors des zones de Laue. Enfin, si la surface est couverte d'aspérités, le diagramme de diffraction est tri-dimensionnel avec des spots circulaires.

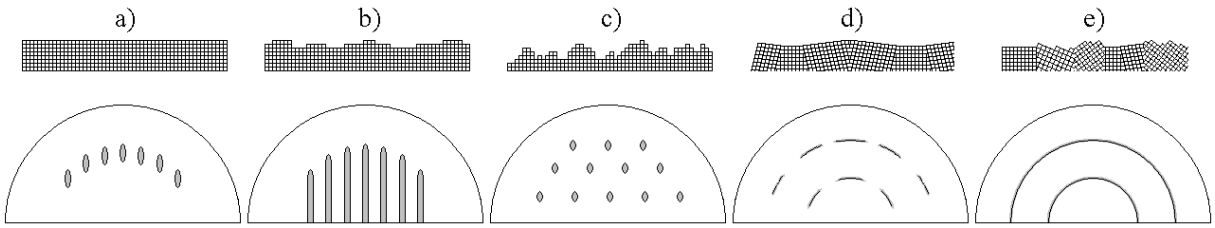


Figure 4 : diagrammes de diffraction produits ***a)*** *par une surface monocristalline idéale,* ***b)*** *réelle (larges terrasses planes),* ***c)*** *rugueuse (tridimensionnelle),* ***d)*** *polycristalline texturée et* ***e)*** *polycristalline aléatoire.*

Quand la surface est composée de plusieurs domaines, le cliché obtenu est la somme des diagrammes de chaque région (cas de SiC sur Si). Si la surface devient polycristalline, son

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

réseau réciproque résulte de la rotation de celui d'un grain autour de l'origine : son intersection avec la sphère d'Ewald forme des cercles (diagramme de Debye-Sherrer). Si la distribution des orientations est centrée près d'une valeur, la structure donne un diagramme texturé, qui consiste en des cercles brisés ou des arcs, dont la taille est une mesure de la désorientation des grains selon la direction du faisceau électronique.

2.2. Spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X

2.2.1. Possibilités de la méthode

La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X est une méthode d'analyse de surface qui permet de détecter tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. La sensibilité de cette technique est pratiquement identique pour tous les atomes à un ordre de grandeur près. La résolution latérale de la surface analysée est au mieux de 5-10 μm et les limites de détection sont de l'ordre de 0,1 % atomique en volume (10^{20} cm^{-3}) et de 0,1 % d'une mono-couche de surface (10^{12} cm^{-2}). La profondeur moyenne d'analyse, qui dépend de l'angle de détection des électrons, est d'environ 50 Å. En variant l'angle de détection, un profil de concentration non destructif peut être tracé sur cette profondeur, et sur plusieurs μm par érosion ionique. Les caractérisations sont réalisées ex-situ dans une chambre d'analyse de type PHI-5600 (équipée de systèmes LEED, AES, UPS et XPS).

2.2.2. Principe de la méthode

La spectroscopie XPS est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X d'énergie hν connue, de l'ordre du keV (on utilise communément les raies Al Kα à 1486,6 eV et Mg Kα à 1253,6 eV). Les photons X interagissent essentiellement avec le cortège électronique en subissant une diffusion inélastique avec les électrons de valence (diffusion Compton) ou une absorption par effet photoélectrique. Dans ce cas, la conservation de l'énergie impose :

$$h\nu = Ec + El + \phi \qquad \text{(IV.3)}$$

où El est l'énergie de liaison du niveau ionisé par rapport au niveau de Fermi, ϕ le travail de sortie de l'analyseur, Ec est l'énergie cinétique des électrons mesurée. hν étant connue, la mesure de Ec permet de déduire El et d'analyser la composition chimique de l'échantillon. Cette énergie de liaison correspond à la différence entre l'énergie totale de l'atome neutre A^0 avec ces Z électrons et l'énergie totale de l'atome A^+ ionisé sur une couche atomique k avec (Z-1) électrons. Toutes les orbitales dont l'énergie d'ionisation est inférieure à hν sont observables en XPS.

2.2.3. Mesure de l'énergie des photoélectrons et effet de charge

Les énergies de liaison expérimentales sont mesurées à partir du niveau de Fermi de l'échantillon solide, après avoir mesuré la fonction d'extraction du spectromètre (voir schéma figure 5). Cet étalonnage est réalisé par observation du niveau de Fermi sur des échantillons d'or (Au 4f 7/2 à 84,00 eV), d'argent (Ag 3d 5/2 à 368,27 eV) et de cuivre (Cu 2p 3/2 à 932,67 eV). A température ambiante, le diamant est isolant sauf s'il est fortement dopé au

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

bore ou si sa surface est hydrogénée. Dans ce cas et plus généralement dans celui des échantillons isolants ou semi-conducteurs, l'émission de photoélectrons charge la surface de l'échantillon positivement, ce qui ralentit les électrons et augmente les énergies mesurées (jusqu'à + 50 eV).

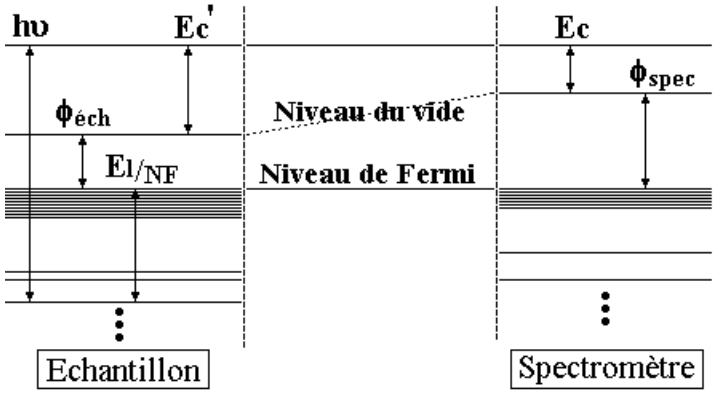


Figure 5 : diagramme d'énergie pour un conducteur en équilibre avec le spectromètre.

Nous avons essayé de neutraliser cet effet de charge en bombardant le substrat avec un faisceau d'électrons de faible énergie. Il est difficile d'obtenir une bonne compensation des charges (stabilité du canon à électrons, réglages de l'énergie, du courant et de la géométrie du faisceau électronique). Bien que nous ayons réussi à neutraliser correctement cet effet sur différents échantillons, nous avons préféré ne pas le faire par la suite. Les spectres obtenus sont corrigés en centrant le pic C 1s sur la valeur de 285,0 eV. Ceci est justifié par le fait que nous n'avons pas détecté d'aberrations liées à l'effet de charge et permet d'éviter un élargissement des pics dû l'instabilité du canon pendant l'acquisition.

2.2.4. Caractéristiques des spectres XPS

Un exemple de spectre acquis sur un substrat silicium (100) est présenté figure 6. Les spectres XPS se composent entre autres des raies ESCA principales, dont les énergies tabulées permettent l'analyse chimique de l'échantillon. Sur l'exemple, le substrat silicium est détecté par les photoélectrons excités à partir des orbitales 2s et 2p, donnant des signaux intenses notés Si 2s et Si 2p. De même, ces raies principales permettent de détecter la présence de carbone, d'oxygène et de fluor sur la surface (C 1s, O 1s et F 1s). Les raies principales peuvent présenter différentes composantes chimiques et des multiplets de spin. L'énergie des photoélectrons El est sensible à l'environnement chimique des atomes excités. Elle dépend de la capacité des électrons périphériques à écranter la charge positive créée par l'émission du photoélectron. En particulier, la relaxation extra-atomique due aux électrons des bandes de valence et de conduction contribue significativement au déplacement chimique (suivant la densité électronique et la polarisabilité des liaisons). Les multiplets de spin sont dus aux différentes configurations électroniques finales possibles. Par exemple, l'éjection d'un électron 2p du silicium abouti à la configuration $1s^2\ 2s^2\ 2p^5\ 3s^2\ 3p^2$, et le pic Si 2p est dédoublé par l'interaction spin-orbite. Les pics $Si2p_{1/2}$ et $Si2p_{3/2}$ n'étant séparés que de 0,6 eV, ils ne sont pas résolus sur le spectre présenté.

Lors de leur parcours vers la surface de l'échantillon, les photoélectrons peuvent subir diverses collisions inélastiques. La distribution en énergie de ces électrons inélastiques est intrinsèque au solide analysé et forme un fond continu important sur les spectres. L'émission

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

d'un électron à partir des couches électroniques profondes de l'atome peut être partiellement relaxée en excitant les électrons résiduels vers des niveaux inoccupés. L'énergie de ces transitions est à retrancher à celles des photoélectrons, ce qui fait apparaître des pics satellites. Ces excitations font principalement intervenir les électrons de valence, des plasmons ou des transitions inter-bandes. Les pics de pertes par excitation de plasmons de volume du silicium sont clairement visibles près des pics Si 2s et Si 2p (voir satellites figure 6). Les atomes ionisés sur des niveaux de cœur se désexcitent suivant plusieurs processus. En compétition avec la fluorescence X, une étape de désexcitation atomique non radiative peut émettre un électron Auger, laissant l'atome émetteur dans un état doublement ionisé. Les électrons Auger, dont l'énergie est indépendante de hν, donnent des raies larges et complexes. L'excitation des électrons de la bande de valence est généralement très faible (voir 'B.V.' figure 6). Cette partie du spectre représente la densité d'états de cette bande et donne des informations sur les états d'hybridation des atomes.

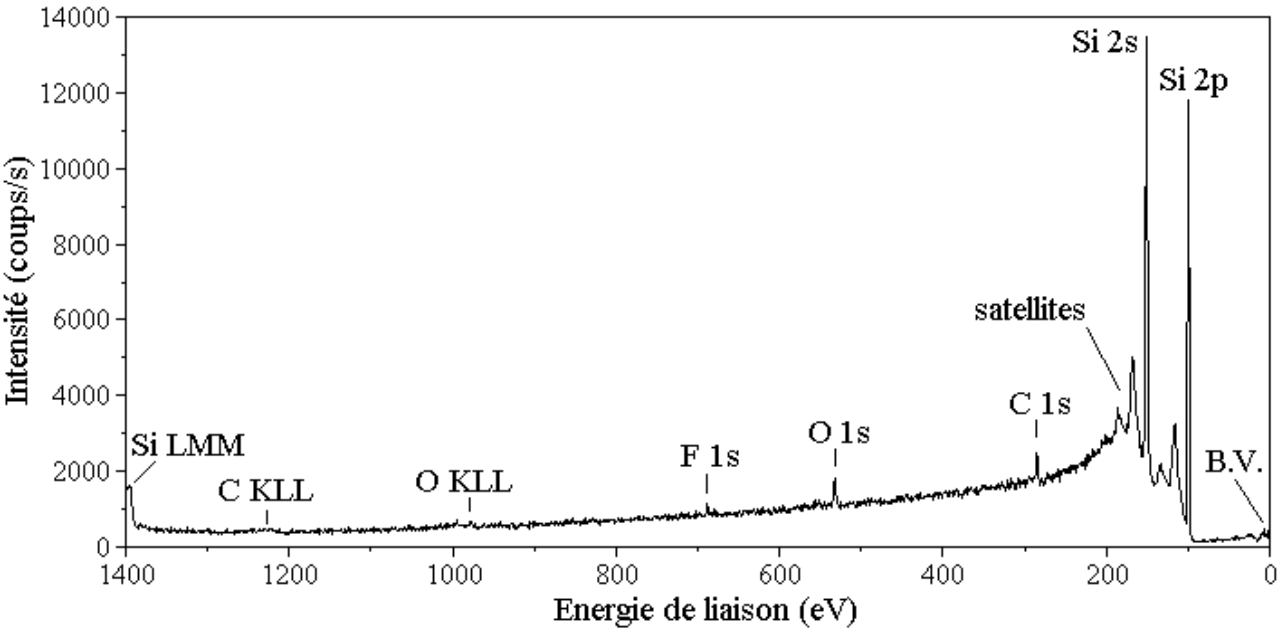


Figure 6 : spectre XPS d'un substrat silicium (100) après nettoyage chimique.

2.2.5. Traitement quantitatif des spectres XPS

L'intensité des raies principales dépend de la section efficace de photo-ionisation de l'orbitale considérée, de la position de l'atome émetteur et également des fonctions de transmission et de détection du spectromètre (qui dépendent de l'énergie des photoélectrons). La largeur à mi-hauteur (FWHM) de ces raies dépend de la durée de vie de l'état ionisé (profil de nature lorentzienne) et de la largeur instrumentale (de nature gaussienne). Généralement, la largeur de la source X contribue majoritairement à celle des raies et celle de l'analyseur d'électrons est moindre. Les spectres sont traités en retirant le fond continu par la méthode de Shirley [2] et les pics sont ajustés par une fonction contenant une composante lorentzienne et une composante gaussienne généralement comprise entre 90 et 100 %.

Les raies peuvent être asymétriques et élargies vers les hautes énergies. Dans le cas des métaux ou des semi-conducteurs à faible bande interdite, l'excitation des électrons de conduction ou la création de paires électrons-trous entraînent une asymétrie d'autant plus

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

marquée que la densité d'états est élevée près du niveau de Fermi [3]. Pour les semi-conducteurs à plus grande bande interdite, ces transitions donnent des pics de perte résolus en énergie. Les différents modes de vibration des liaisons chimiques peuvent aussi induire une asymétrie vers les hautes énergies de liaison. Par exemple, les écarts entre les modes de vibration des liaisons C-H sont de 0,4 eV, ce qui donne une asymétrie sur C 1s souvent observée dans l'analyse des hydrocarbures et des polymères [4]. Dans ces cas, la déconvolution des pics est délicate et il est difficile de séparer ces effets secondaires des différentes composantes chimiques.

La sensibilité de surface de l'XPS provient du faible libre parcours moyen λ des photoélectrons dans le matériau analysé (λ dépend du matériau analysé et de l'énergie cinétique des photoélectrons). Pour le carbone diamant C 1s, la formule établie par Tanuma, Powell et Penn [5] donne un libre parcours moyen λ=25 Å. L'épaisseur sondée dépend donc directement de l'angle de collection θ des photoélectrons avec la normale à la surface analysée : elle est au maximum de $3.\lambda.\cos\theta$. En variant l'angle d'analyse θ (de 0 à environ 70° - au delà, la surface analysée devient supérieure à l'aire irradiée), il est possible de sonder plus au moins profondément le matériau et donc d'obtenir un profil de concentration des espèces analysées sur une profondeur de $3.\lambda$ (à condition que la surface soit plane). Cela permet également de distinguer les composantes des pics provenant des éléments de surface de celles provenant du volume. Pour un échantillon de composition homogène, l'intensité $dI(\theta)$ provenant d'une couche d'épaisseur dz située à une profondeur z de la surface, mesurée suivant un angle θ, est donnée par [6] :

$$dI(\theta) = \Phi\, N \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)\Omega_0\, L \exp\left(-\frac{z}{\lambda \cos\theta}\right) T(E_C,E_A)\, D(E_C,E_A) \left(\frac{A_0}{\cos\theta}\right) dz \qquad \text{(IV.4)}$$

où ϕ est le flux de photons X à la profondeur z (cm^{-2}) considéré comme constant sur la profondeur analysée, N est la densité atomique de l'échantillon (cm^{-3}), A_0 est la section droite de l'aire analysée et donc $(A_0/\cos)dz$ le volume analysé, $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle de photoionisation du niveau de cœur considéré (pour une énergie $h\upsilon$ et un angle θ donnés), Ω_0 est l'angle solide d'acceptance de l'analyseur et L est l'anisotropie d'émission. T et D sont les facteurs de transmission et de détection de l'appareil, et le terme en exponentielle représente la fraction des photoélectrons n'ayant pas subi de collision inélastique avant de sortir de l'échantillon.

Ainsi, en divisant la surface analysée en couches élémentaires de composition connue et en intégrant les intensités sur l'épaisseur sondée z, on peut obtenir l'aire du pic mesuré en XPS. En pratique, il est très difficile de mesurer une concentration absolue, mais on peut procéder par analyse quantitative relative soit à tous les éléments détectés, soit à un élément donné. L'angle d'analyse azimutal (suivant une direction cristallographique de surface) peut influer sur l'intensité du signal provenant du substrat monocristallin. On observe un renforcement d'intensité dans les directions cristallographiques de forte densité atomique (diffusion 'vers l'avant' pour les photoélectrons d'énergie élevée ~ 1000 eV). La rotation de l'échantillon pendant l'analyse permet de moyenner l'intensité analysée sur les différents angles azimutaux. Pour les diamants de petite dimension, qui ne peuvent pas être précisément centrés sur le porte substrat, nous avons effectué les analyses selon une direction azimutale fixe, parallèle à <100> (bord de l'échantillon).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

3. Préparation et caractérisation des substrats

3.1. Préparation des substrats silicium

Les substrats silicium utilisés (2 et 3 pouces) sont orientés selon [100] en surface. Leur face arrière est dépolie pour faciliter le chauffage par rayonnement. Avant introduction dans le bâti d'épitaxie et afin d'ôter les éventuelles impuretés organiques et poussières, ils sont nettoyés successivement avec du trichloroéthylène, de l'acétone puis du méthanol (100 ml de solvant à température ambiante agité sous ultrasons pendant 10 minutes). Les substrats sont ensuite séchés sous un flux d'azote et introduits en UHV où ils sont chauffés pour éliminer la couche d'oxyde natif. La température est augmentée linéairement de l'ambiante à 850°C à 15°C.min^{-1}. A cette température, la couche d'oxyde désorbe rapidement et la surface se reconstruit en Si-(100)-(2x1)/(1x2) (voir figure 7). Cette procédure a été utilisée pour préparer tous les substrats silicium avant les essais de croissance présentés par la suite.

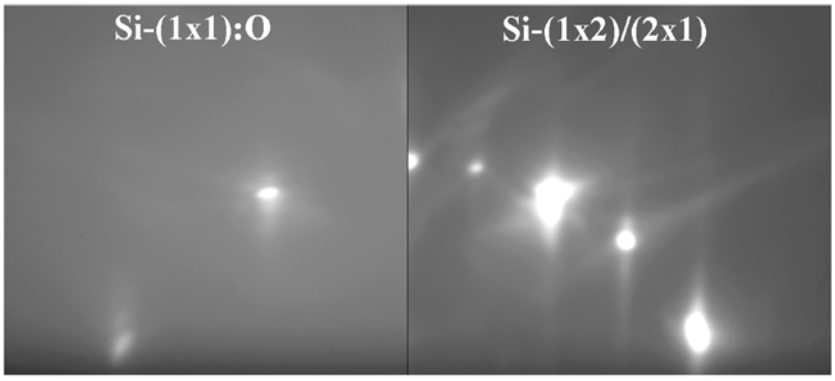


Figure 7 : diagrammes RHEED selon [110] d'un substrat silicium avant et après désorption de l'oxyde natif.

3.2. Préparation des substrats diamant : nettoyage chimique

Les substrats diamants utilisés sont de type Ib, d'une dimension de 4,1×4,1×0,5 mm^3 et d'orientation <100>. L'une des faces est polie mécaniquement par le constructeur, l'autre est dépolie afin de faciliter l'adhérence des dépôts métalliques. Nous avons remarqué que la plupart des échantillons présentait des pollutions visibles à l'œil nu. Les analyses XPS de plusieurs substrats (voir figure 8) nous ont permis de constater que les surfaces sont majoritairement oxydées et polluées par des substances inorganiques (notamment Na, S (Na_2SO_4), Si (SiO_2), Al, Zn et Cl). Le premier traitement chimique consiste à dissoudre certaines pollutions inorganiques dans l'eau à l'ébullition (H_2O 18 MΩ - 10 minutes) puis les pollutions organiques dans une série de solvants (trichloroéthylène, acétone, méthanol avec ultrasons). Suite à ces traitements, la plupart des pollutions visibles en microscopie optique sont éliminées. Les surfaces présentent également une pollution de type carbone amorphe ou graphite, formée pendant la découpe et le polissage des échantillons. Le carbone amorphe peut être attaqué par une solution acide oxydante. Nous avons utilisé un mélange sulfochromique (H_2SO_4 à 96 % en masse, chauffé à 200°C et saturé en CrO_3). L'efficacité de cette attaque chimique a été confirmée en dissolvant des morceaux de graphite et de carbone pyrolytique. La figure 9 représente la surface d'un substrat diamant avant et après cette attaque, analysée en AFM (mode 'tapping'). Le déphasage entre l'oscillation du cantilever et celle du piézoélectrique dépend (entre autres) du module élastique du matériau sondé. Les images en contraste de phase (à droite) mettent en évidence des 'nappes' de carbone amorphe qui disparaissent après le traitement chimique.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

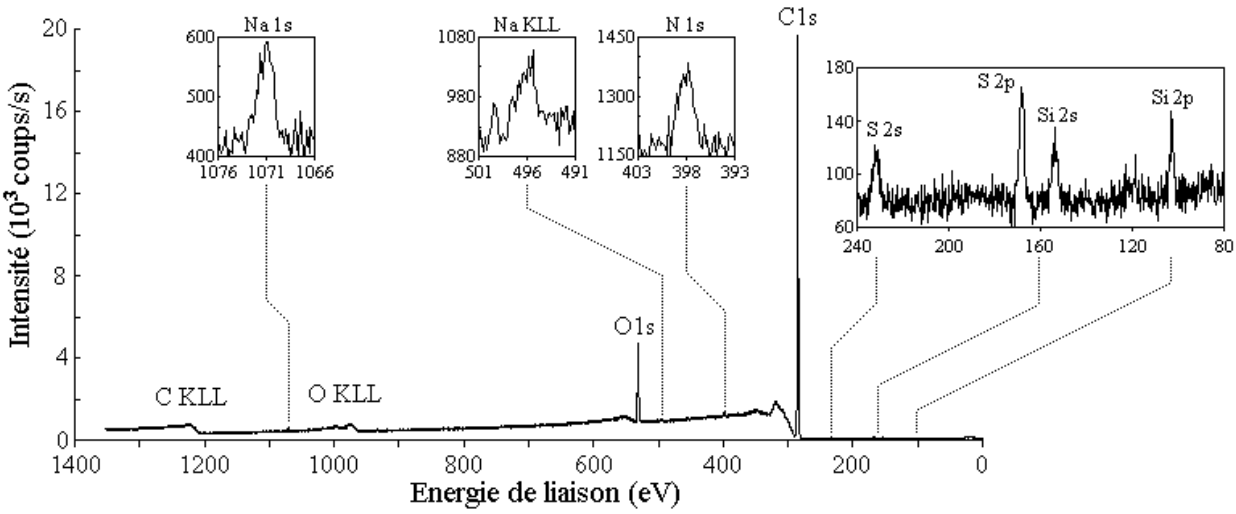


Figure 8 : analyse XPS d'un substrat après réception. La surface est oxydée et contaminée par Na_2SO_4 et SiO_2.

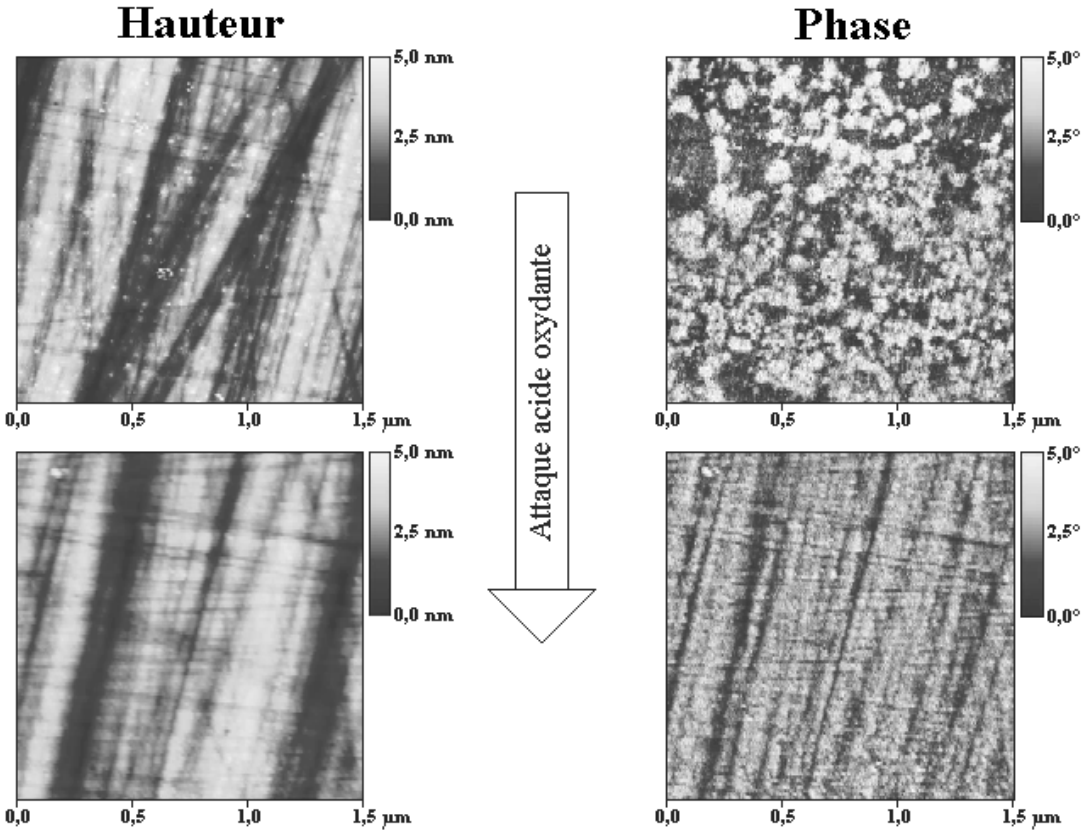


Figure 9 : substrat diamant observé en AFM avant et après attaque acide oxydante (mode tapping). Les nappes de carbone amorphe induisent un changement de déphasage (contraste de phase). Après attaque, la surface est propre et le contraste de phase correspond à la rugosité.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Après cette attaque, les pollutions métalliques (éventuelles traces de chrome) sont éliminées dans des solutions HNO_3/HF et HCl/HNO_3. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau (18 MΩ) et séchés sous azote. La figure 10 présente l'analyse du pic C 1s d'un substrat diamant après réception et après la procédure de nettoyage. Les spectres ne sont pas déconvolués en raison de l'effet de charge important (+ 50 eV pour le substrat après réception et + 24 eV après le nettoyage). Avant nettoyage, le pic C 1s présente une composante décalée de 1,3 eV vers les faibles énergies, qui est attribuée au carbone sp^2 (carbone graphite ou amorphe). Le fait que la surface soit chargée prouve qu'elle n'est que partiellement couverte de carbone sp^2, en accord avec les résultats AFM de la figure 9. Après le nettoyage, cette composante disparaît : l'intensité du pic C 1s augmente et sa largeur à mi-hauteur diminue. Les deux composantes aux hautes énergies sont attribuées aux atomes de carbone liés à l'oxygène (-C-O- à + 1,3 eV et -C=O à + 2,5 eV). Le taux d'oxygène augmente légèrement après le traitement, ce qui est confirmé par l'intensité du pic O 1s (non présenté).

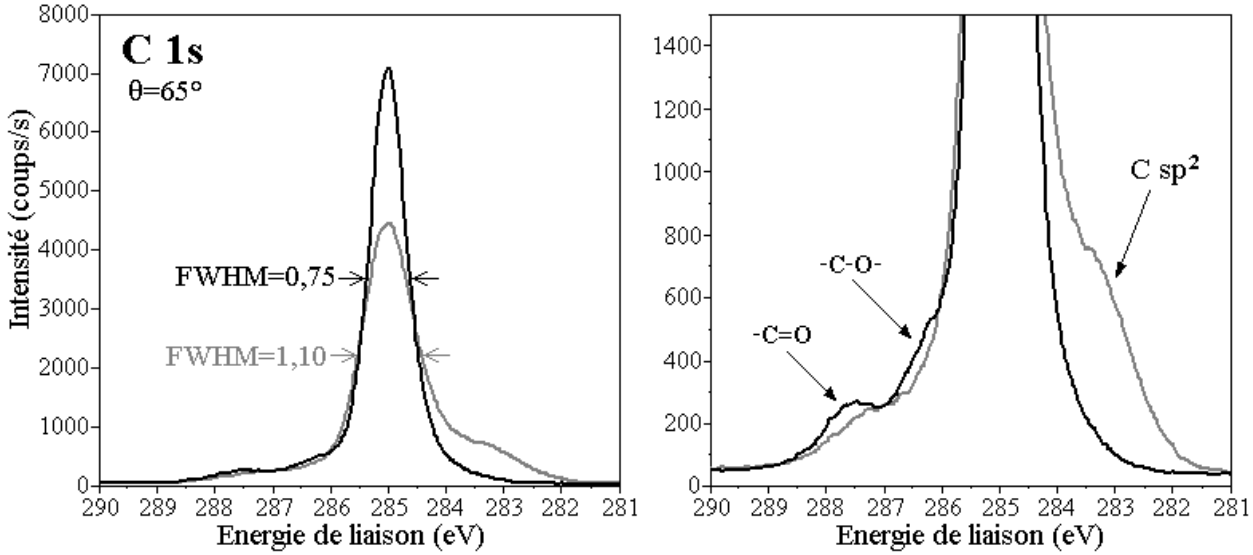


Figure 10 : analyse du pic C 1s sur un substrat diamant après réception (courbe grise) et après le nettoyage chimique (en noir).

3.3. Préparation des substrats diamant - métallisation

Les substrats diamants sont chauffés par le rayonnement émis par le filament en carbone pyrolytique du four. Le diamant étant transparent de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet, les substrats doivent être revêtus d'une couche absorbante. Nous avons choisi de déposer du tungstène sur la face arrière des substrats (la plus rugueuse). Le tungstène est choisi pour son caractère métallique, sa faible tension de vapeur à haute température, ainsi que pour son faible coefficient de dilatation thermique et son aptitude à former des carbures (bonne adhérence du film). L'épaisseur à déposer doit être suffisamment importante pour absorber la quasi-totalité du rayonnement du four et ne pas perturber la lecture pyrométrique (mesure du rayonnement du filament à travers l'échantillon). Le filament du four est considéré comme un corps noir parfait. La longueur d'onde au maximum d'émission λ_{max} est donnée par la loi de Wien :

$$\lambda_{max} \times T \approx 2897\ \mu m.K. \qquad (IV.5)$$

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Pour des températures comprises entre 1000 à 2000 K, λ_{max} varie entre 1,5 et 3,0 µm.. Si on note I_0 (λ) l'intensité du rayonnement de longueur d'onde λ transmis dans la couche de tungstène et I_x (λ) son intensité à une profondeur x, on peut écrire :

$$I_X(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left(\frac{-4\,\pi\,k\,x}{\lambda}\right) \qquad \text{(IV.6)}$$

où k est le coefficient d'extinction du tungstène. Sa valeur varie de 12,8 à 4,6 pour des longueurs d'onde de 1,5 et 3,0 µm. La majorité du rayonnement (> 99 %) est absorbée à partir d'une épaisseur de tungstène de 1200 Å. La température du diamant est déduite de celle de la couche de tungstène dont on mesure l'émission à travers le substrat diamant à une longueur d'onde de 850 nm. Le coefficient k du tungstène est alors de 2,8 et l'épaisseur de tungstène est suffisante pour absorber le rayonnement direct du four. Néanmoins, le dépôt d'une couche de tungstène par pulvérisation plasma produit un film polycristallin très rugueux. Son épaisseur entre les grains peut être très inférieure à l'épaisseur moyenne du film. Par sécurité, nous avons déposé des films d'une épaisseur comprise entre 2000 et 3000 Å (nous n'avons observé aucun problème d'adhérence). La procédure de métallisation est la suivante : la face de croissance de l'échantillon diamant est collée sur un substrat silicium. On utilise une résine optique positive comme liant, qui est séchée 5 minutes à 110°C à l'air libre. La face arrière du substrat diamant est métallisée par pulvérisation plasma d'une cible de tungstène (plasma micro-onde de 300 W - 100 sccm d'argon - durée de 3 minutes). Après ce procédé, la résine est dissoute à l'acétone avec ultrasons.

Suite à ce procédé de métallisation, nous avons remarqué que la surface de certains échantillons restait polluée par des résidus de résine et parfois de silicium provenant du substrat hôte. Pendant la pulvérisation plasma, l'augmentation de température peut dégrader le contact entre les substrats diamant et silicium (la résine se détériore et forme des cloques). La résine ainsi dégradée ne se dissout pas facilement dans l'acétone. Elle peut être efficacement attaquée dans des mélanges H_2O_2/HNO_3, mais ces derniers attaquent également le dépôt de tungstène. La dernière étape de nettoyage est réalisée dans le bâti, où ils sont chauffés progressivement à haute température (jusqu'à 1200°C à 30°C.min^{-1}) sous un flux d'hydrogène atomique (cellule RFICP, 10 sccm H_2 à 600 W), puis maintenus à 1200°C pendant 1 heure. Les analyses XPS après les différentes étapes de nettoyage sont présentées figure 11.

- après le nettoyage chimique, la surface est propre et oxydée. Deux composantes liées à l'oxygène de surface sont observées sur les raies O 1s et C 1s, correspondant aux groupes carbonyles (C=O) et alcool ou éther (C-OH ou C-O-C).

- après métallisation, l'intensité du pic C 1s diminue fortement et une composante importante apparaît aux faibles énergies, qui correspond au carbone sp^2 de la résine. Le dépôt de résine est confirmé par la diminution des pics de pertes par excitation des plasmons diamant de volume et de surface. Une large composante apparaît sur le pic C 1s entre + 4 et +9 eV. Elle est attribuée à la présence de groupes carboxyles dans la résine et aux cycles aromatiques qui induisent des pics de pertes (transition $\pi \rightarrow \pi^*$).

- après hydrogénation et recuit en UHV, le pic O 1s disparaît presque complètement. Le pic C 1s ne présente plus de composante oxydée ou sp^2 et les pertes par excitations de plasmons sont intenses. L'effet de charge reste important (environ + 20 eV), ce qui indique que la surface hydrogénée n'est pas conductrice en absence d'adsorbats (cf. Chapitre I 8.2.2.). Le pic C 1s est élargi et légèrement asymétrique, notamment par comparaison au spectre après nettoyage chimique. Cet élargissement est attribué à la courbure de bande induite par la diffusion de l'hydrogène dans le diamant.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

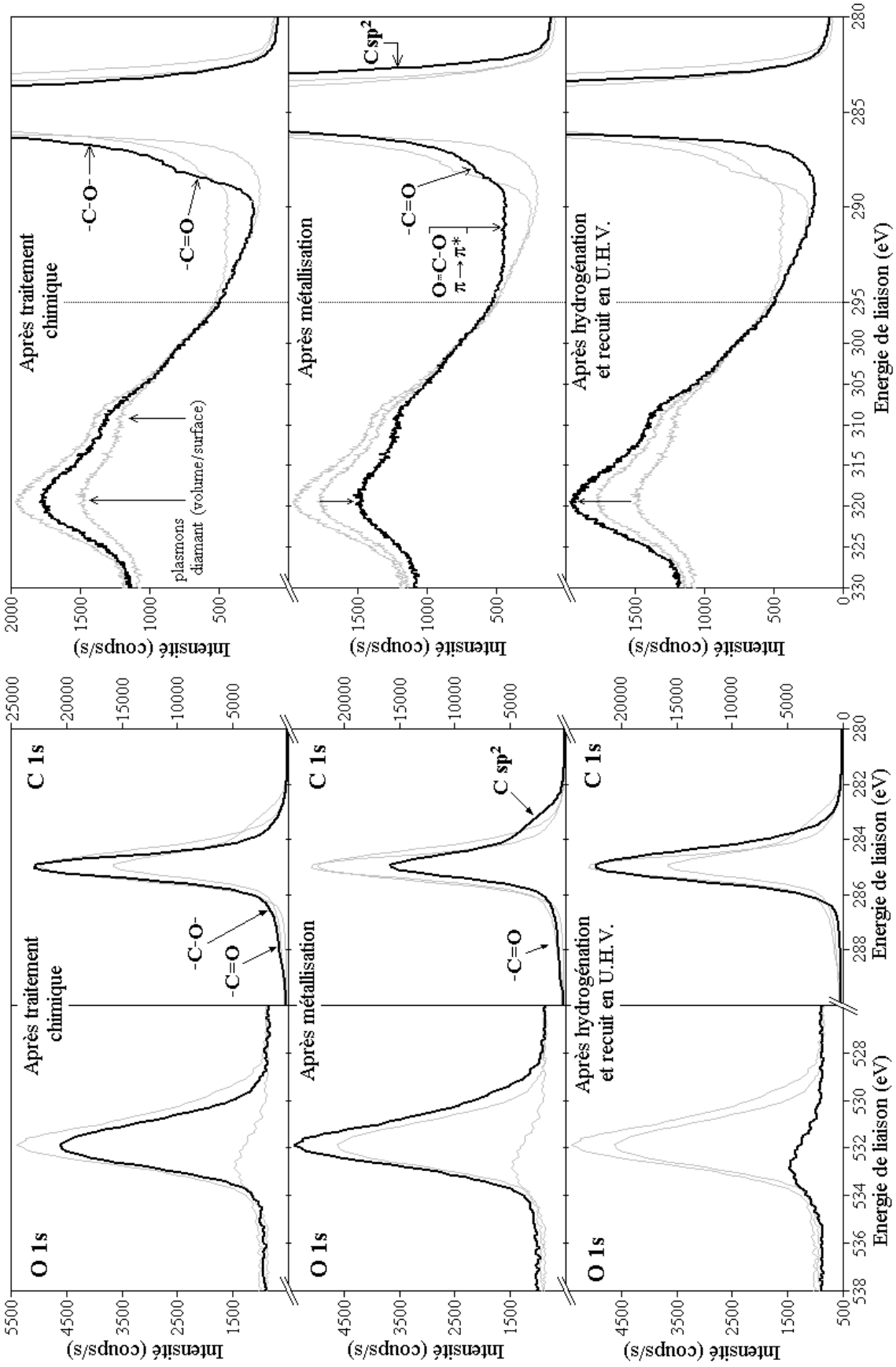


Figure 11 : analyses XPS d'un substrat diamant après le nettoyage chimique, après la procédure de métallisation et après le recuit en UHV sous flux d'hydrogène atomique. Les raies O 1s et C 1s sont présentées à gauche et la raie C 1s avec les pertes d'énergie à droite. Les courbes en noir représentent le spectre correspondant aux conditions de préparation décrites et les courbes en gris sont rappelées pour faciliter les comparaisons.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Sur les surfaces diamant hydrogénées, les atomes de carbone de surface mono-hydrogénés donnent un signal à 285,0 eV confondu avec celui du diamant volume [7-10]. Par contre, les atomes de carbone non mono-hydrogénés donnent un pic déplacé vers les hautes énergies d'environ 0,5 à 1,2 eV (composante qui correspond aux groupes CH_x de surface). Les diamants traités sous plasma hydrogène présentent souvent des quantités importantes d'hydrogène ayant diffusé sous la surface. Ceci induit une courbure de bande abrupte et déplace le pic du carbone vers les basses énergies (sa largeur dépend également de l'épaisseur sondée). Une différence d'environ -0,4 eV entre l'énergie des électrons émis à environ 5 et 15 Å de la surface a été mesurée [11].

Les procédures décrites permettent d'obtenir des substrats métallisés dont la surface de croissance est propre et hydrogénée. Durant la dernière étape, les diagrammes RHEED deviennent plus intenses (attaque des résidus de résine).

3.4. Mesures de température

La température des substrats est mesurée par pyrométrie optique à une longueur d'onde de 850 nm (sur une gamme de température de 700 à 1800°C) au travers d'un hublot. Les valeurs reportées par la suite sont uniquement corrigées suivant l'émissivité du matériau analysé. Pour les substrats silicium dont la surface est parfaitement polie, l'émissivité est de 0,68. Le diamant n'absorbe et n'émet pas de rayonnement à cette longueur d'onde. La température des substrats est donc mesurée sur le dépôt de tungstène, dont l'émissivité varie de 0,35 à 0,50 suivant son état de surface (et donc du dépoli de la face arrière du diamant). La valeur de 0,35 est utilisée pour les polis optiques et celle de 0,50 pour les surfaces dépolies. La figure 12 résume les mesures de température pyrométrique sur les substrats diamant en fonction de la température thermocouple du filament du four HTGH.

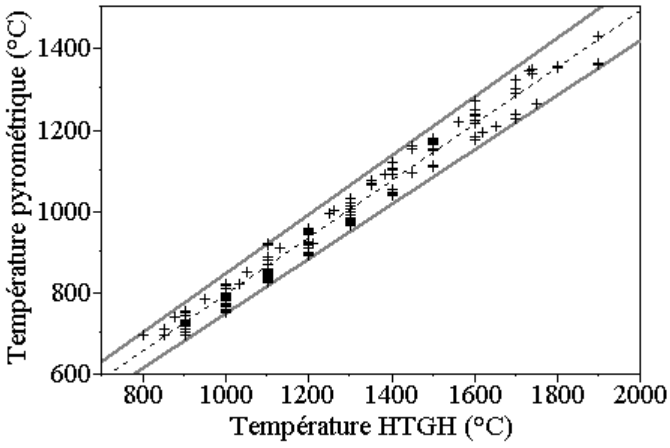


Figure 12 : comparaison entre la température du four HTGH mesurée au thermocouple et la température de différents substrats diamant, mesurée en pyrométrie optique.

La principale incertitude sur la lecture de température provient de la surface mesurée par le pyromètre, qui est d'une dimension quasi-identique à celle des substrats diamant (à la distance de mesure). De ce fait, la lecture peut inclure une partie du rayonnement du filament du four ou du support en tantale. Si l'on considère que les mesures de température du four sont reproductibles et que l'équilibre thermique est réalisé lors des mesures, la température réelle des substrats est connue à ± 50°C.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.5. Rugosité des substrats diamant

Les faces des substrats diamant sont polies par le fournisseur. La plupart d'entre elles sont couvertes de rainures de polissage dans les directions <100>, visibles en interférométrie optique et en AFM. Perpendiculairement à ces rainures, la rugosité 'pic-vallée' est d'environ 30 Å alors qu'elle n'est que d'environ 5 Å selon leurs longueurs (mesures en AFM). En plus de cette rugosité, de nombreux défauts macroscopiques sont visibles sur la surface. Certains substrats présentent peu de rainures de polissage, mais leurs surfaces sont couvertes de défauts profonds de plusieurs nanomètres. La figure 13 présente la surface d'un substrat vue en interférométrie optique et en AFM, dont la morphologie est typique de nos échantillons.

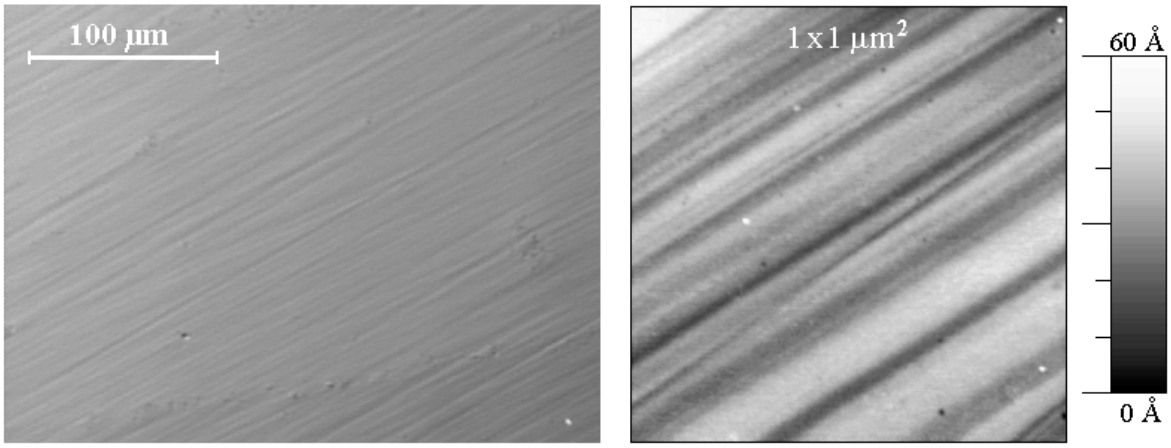


Figure 13 : surface caractéristique des substrats diamant utilisés vue en interférométrie optique et en AFM.

Des rainures parallèles de plusieurs centaines d'angströms de large et de 20 à 100 Å de hauteur sont souvent rapportées, avec des rugosités RMS de l'ordre de 20 Å [12]. L'état de surface de nos substrats est donc conforme à ce qui est généralement obtenu par polissage mécanique avec de la poudre de diamant, ce qui explique que nous ne les ayons pas repolis.

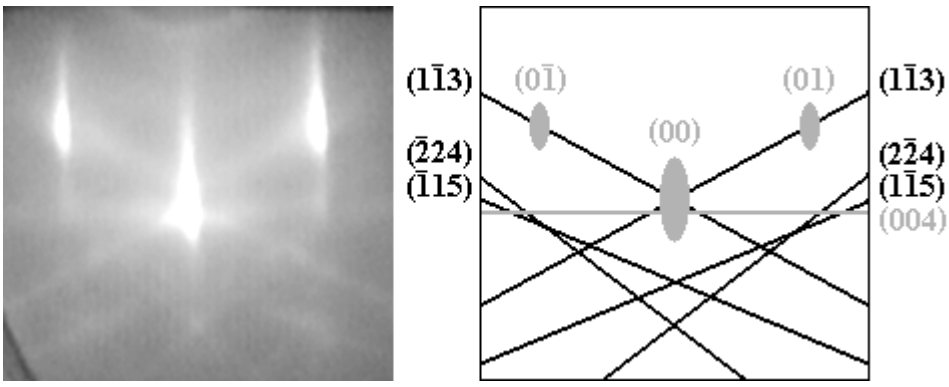


Figure 14 : diagramme RHEED selon [110] d'un substrat diamant C(100)-(1x1) présentant des lignes de Kikuchi ; le schéma de droite est donné pour guider la lecture.

Après les procédures de nettoyage décrites précédemment, les substrats présentent des clichés de diffraction RHEED (1x1). La figure 14 présente un diagramme selon une direction <110> qui fait apparaître des lignes de Kikuchi intenses, caractéristiques des matériaux bien cristallisés. La diffusion inélastique des électrons transforme le faisceau incident en un faisceau divergent et quasi-monocinétique, permettant de sonder plusieurs dizaines d'angströms de profondeur. Les effets de diffraction multiple sont alors visibles (diffraction dynamique) : les conditions de diffraction par la surface et le volume sont remplies

© 2005 Tous droits réservés.

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

simultanément si le vecteur d'onde correspond au vecteur réciproque perpendiculaire à la surface. La diffraction des différents faisceaux fractionnaires forme des lignes droites, qui correspondent à certains plans de Bragg, et intensifient les taches de diffraction élastique. Si la surface est rugueuse, ces électrons peuvent difficilement passer du volume au vide sans diffusion, et les lignes de Kikuchi deviennent diffuses ou disparaissent. Le cliché présenté figure 14 confirme donc que la rugosité de la surface est faible entre les rainures de polissage.

3.6. Désoxydation et reconstruction de surface

Après le nettoyage chimique en solution acide oxydante, la surface des substrats diamant est complètement oxydée. Le spectre XPS présenté figure 15 montre les intensités des pics O 1s et C 1s en fonction de l'angle de collection des photoélectrons (incidence rasante pour θ=65° et proche de la normale pour θ=20°). L'augmentation de l'intensité du pic O 1s et de la composante oxydée de C 1s à faible incidence confirme que l'oxygène est présent en surface. Les rapports des aires O 1s / C 1s sont de 12,5 % pour θ=20° et de 23,5 % pour θ=65°.

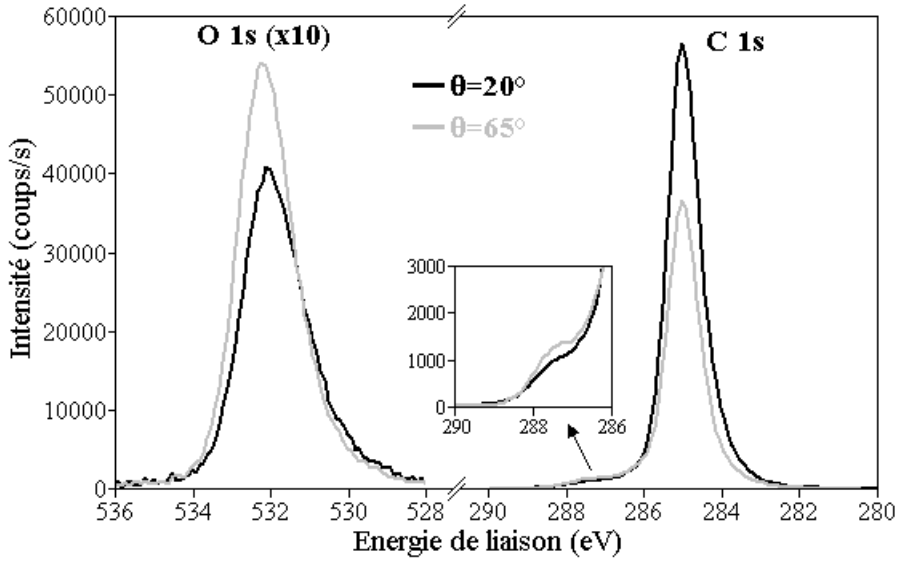


Figure 15 : analyses XPS d'un substrat diamant oxydé en fonction de l'angle de collection (azimut parallèle à [100]).

Sur les surfaces diamant (100), l'oxygène peut être présent sous forme de groupes carbonyles, alcools ou éther, ce qui correspond dans tous les cas à un rapport C:O de 1:1 sur la surface. L'équation IV.4. permet d'estimer le rapport des aires O 1s / C 1s pour une monocouche d'oxygène en surface. On considère que les facteurs de transmission et de détection sont constants pour les photoélectrons O 1s et C 1s. En prenant un libre parcours moyen de 25 Å dans le diamant et des sections efficaces de photo-ionisation de 1,00 pour C 1s et de 2,85 [13] pour O 1s (les paramètres d'asymétrie sont identiques pour C 1s et O 1s), on trouve que ce rapport doit être de :

~ 10 % pour θ=20° (collection proche de la normale)
~ 15 % pour θ=45°
~ 25 % pour θ=65° (collection rasante)

L'ordre de grandeur et la variation des rapports O 1s / C 1s avec l'angle de mesure correspondent à la présence d'une monocouche d'oxygène en surface.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

L'oxygène des surfaces diamant C(100)-(1x1):O désorbe à des températures généralement comprises entre 600°C et 800°C lorsqu'elles sont chauffées sous ultra-vide [14,15]. Cette désorption, principalement sous forme de monoxyde de carbone, s'accompagne de la reconstruction de la surface par formation de dimères alignés selon <110>. La surface est soit reconstruite avec des dimères π, soit mono-hydrogénée par diffusion de l'hydrogène compris dans le volume. La figure 16 présente les changements du diagramme RHEED induits par la réorganisation de la surface. La structure (1x2)/(2x1) fait apparaître des taches de diffraction d'ordre 1/2. Si le faisceau électronique est dirigé dans la direction <100>, la reconstruction n'est visible que sur la zone de Laue d'ordre 1/2. Dans les directions <110>, elle donne des spots de diffraction supplémentaires (d'ordre 1/2) visible sur la zone L_0. Notre système ne permettant que de visualiser la zone L_0, les diagrammes RHEED sont examinés dans les directions <110>.

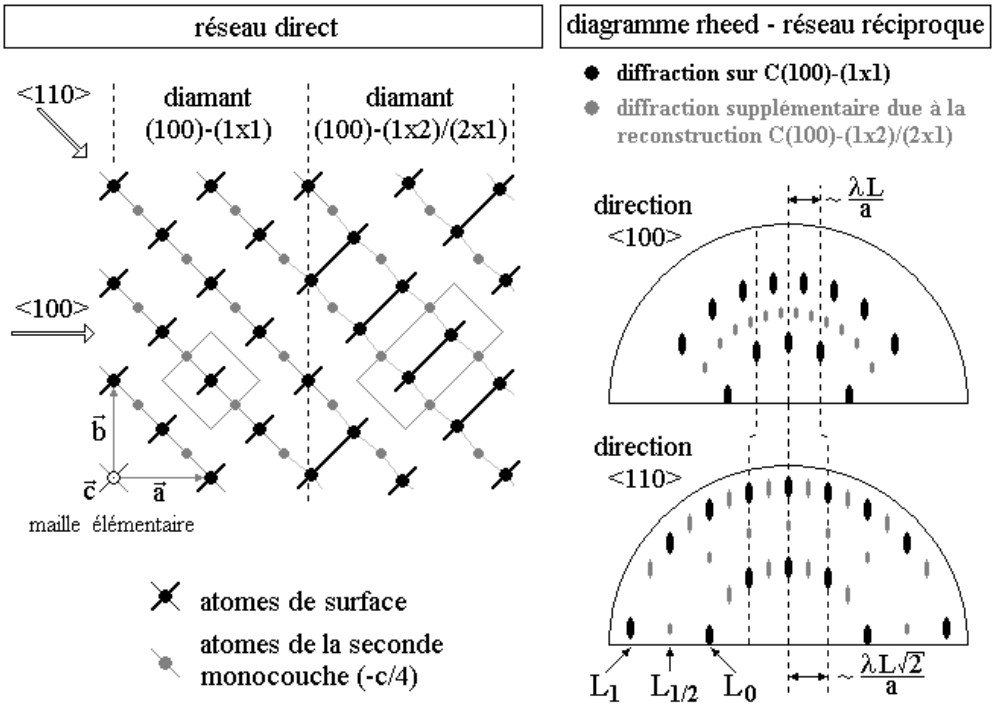


Figure 16 : diagrammes RHEED obtenus dans le cas d'une surface diamant non-reconstruite et reconstruite en (100)-(2x1)/(1x2) selon la direction cristallographique <100> ou <110> du faisceau électronique.

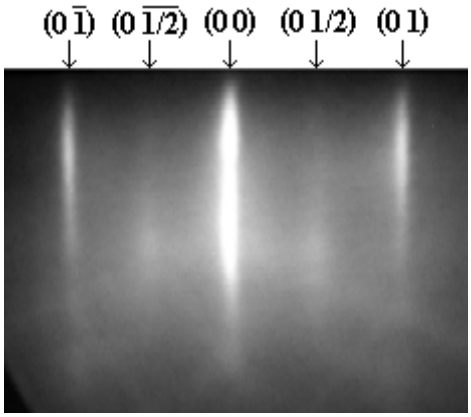


Figure 17 : cliché de diffraction sur un substrat diamant (100) montrant une légère reconstruction (2x1)/(1x2).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les expériences sur nos substrats, chauffés en UHV à des températures supérieures à 900°C, ont montré que la plupart d'entre eux (environ 80 %) gardent une structure (1x1). Seuls quelques échantillons ont présenté des taches de diffraction d'ordre 1/2 de faible intensité, à partir de températures comprises entre 750 et 900°C (voir figure 17). La faible intensité des taches de diffraction signifie que seule une fraction de la surface est reconstruite, ce qui a été attribué dans un premier temps à une désorption incomplète de l'oxygène.

Le taux d'oxygène en surface a été mesuré en XPS, afin de suivre son évolution en fonction de la température de désorption. Les résultats des différentes mesures sont présentés sur la figure 18. La désorption thermique est réalisée dans le bâti d'épitaxie avant analyse, ce qui implique que les échantillons sont remis à l'air pendant leur transfert. Nous avons vérifié l'absence d'eau chimisorbée sur la surface en chauffant les échantillons remis à l'air à des températures de 500°C. L'intensité du pic O 1s ne varie pas pendant ce traitement, ce qui confirme l'absence d'eau, malgré le caractère hydrophile des surfaces oxydées. Les substrats transférés rapidement entre les deux chambres (environ 2') puis remis à l'air pendant environ 30' présentent le même taux d'oxygène, ce qui signifie qu'une éventuelle oxydation à l'air est très rapide.

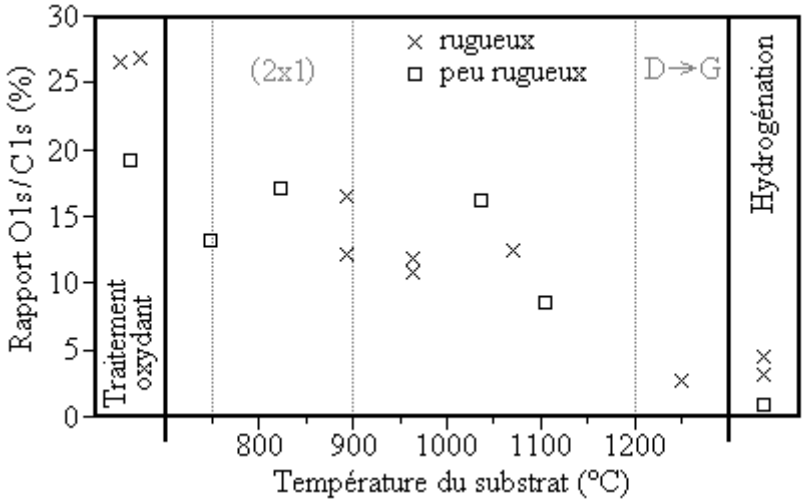


Figure 18 : résumé des rapports O 1s/C 1s mesurés en XPS suivant le traitement des substrats (angle polaire de 65° par rapport à la normale de la surface et azimut parallèle à [100]).

Après le traitement chimique, les échantillons rugueux présentent un taux d'oxygène important. Les rapports O 1s / C 1s sont proches de 25 %, ce qui correspond à environ une monocouche atomique d'oxygène. Ces échantillons, chauffés à des températures comprises entre 800 à 1100°C ne montrent pas de reconstruction (2x1). Le rapport O 1s / C 1s mesuré en XPS reste compris entre 10 et 20 %. Au contraire, les échantillons peu rugueux présentent un rapport O 1s / C 1s plus faible après traitement chimique (environ 20 %). Une faible reconstruction de surface est généralement détectée en RHEED pour des températures supérieures à environ 750°C. Il est intéressant de constater que malgré cette reconstruction, le rapport O 1s / C 1s mesuré augmente après avoir chauffé l'échantillon à plus haute température.

Les surfaces C(100)-(2x1):H et C(100)-(2x1):π sont stables à l'air libre pendant plusieurs jours. Ces résultats sont donc interprétés en considérant que la rugosité à petite échelle ne permet pas la reconstruction de surface (même les échantillons les moins rugueux ne présentent qu'une faible diffraction d'ordre 1/2). Après désorption de l'oxygène, la surface

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

est peuplée d'orbitales pendantes qui sont très réactives vis-à-vis de l'oxygène de l'air (ré-oxydation rapide). Ainsi les rapports O 1s / C 1s mesurés autour de 15 % après les traitements thermiques de 750 à 1100°C reflètent la rugosité de la surface plutôt qu'une désorption incomplète de l'oxygène (plus de 50 % des atomes de C de surface se lient à l'oxygène de l'air). Ceci explique également que ce rapport augmente pour l'échantillon peu rugueux suite à un traitement thermique, puisque la désorption de -C=O accroît la rugosité des surfaces.

Pour des températures supérieures à 1250°C, le rapport O 1s / C 1s décroît à moins de 5 %. L'échantillon ne se charge presque pas (+ 1 eV) et le profil du pic C 1s reste identique lorsque l'échantillon est neutralisé. Il présente une importante composante à -1,2 eV (voir figure 19). Cette composante est attribuée au carbone sp^2 (généralement décalé de 0,8 à 1,1 eV vers les basses énergies [16-18]). Les dimères π donnent également une composante déplacée vers les basses énergies de 0,8 à 0,9 eV [7-11] mais nous n'avons pas observé de reconstruction de surface en RHEED. La composante vers les hautes énergies (+ 0,5 eV) est attribuée aux groupes CH_x x>1 de surface [9-10]. L'hydrogène de surface provient probablement du substrat, qui en contient une quantité non négligeable. La persistance de l'hydrogène en surface, même après des recuits prolongés à hautes température, a été observée par différents auteurs [19-20]. Le fait que ces échantillons remis à l'air présentent un rapport O 1s / C 1s inférieur à 5 % correspond à la faible vitesse d'oxydation à l'air en absence de liaison pendante.

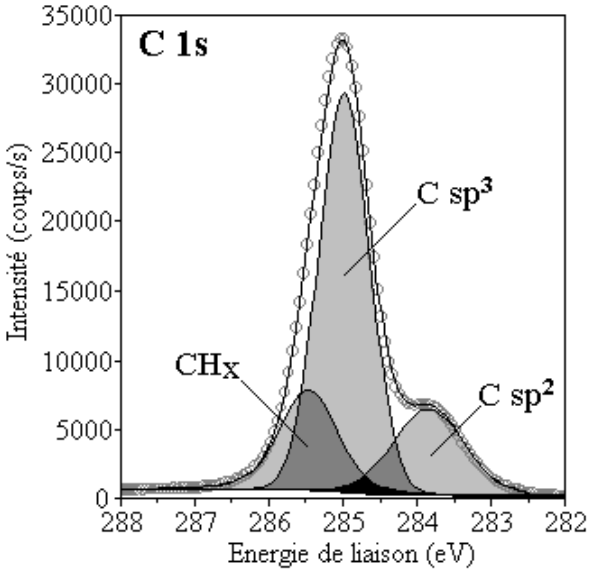


Figure 19 : pic C 1s d'un diamant recuit à 1250°C

L'hydrogène atomique permet d'éliminer efficacement l'oxygène des surfaces par désorption de H_2O. Les substrats exposés à un flux d'hydrogène atomique présentent des taux d'oxygène très faibles (rapports O 1s / C 1s <5 %), puisque les liaisons de surface sont saturées par l'hydrogène, et ce même si leur rugosité est importante. L'hydrogène atomique est particulièrement efficace pour ôter l'oxygène puisque même les échantillons soumis à une dose de $H^\bullet$ de 1.10^{17} cm^{-2} à température ambiante présentent un rapport O 1s / C 1s <5%.

4. Réactivité de l'hydrogène atomique

D'après les études présentées dans le chapitre II, l'hydrogène atomique permet d'activer les surfaces hydrogénées en créant des sites radicalaires et d'attaquer le carbone non-diamant (carbone amorphe ou graphite) qui se dépose sur le substrat. La première étape de notre étude a été d'analyser l'effet de la température du substrat sur la vitesse d'attaque du carbone par l'hydrogène atomique.

4.1. Attaque du carbone amorphe par l'hydrogène atomique

Nous avons étudié l'érosion du carbone amorphe dans une gamme de température allant de la température ambiante à environ 850°C. Des films de DLC sur substrats silicium (3

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

pouces) sont synthétisés suivant la méthode décrite dans le chapitre III, par calcination d'une résine optique (à 700°C sous azote). Ces films sont ensuite introduits dans le bâti d'épitaxie et recuits à 850°C sous UHV. Cette étape supplémentaire, d'une durée d'environ 1 heure, permet de désorber plus complètement l'hydrogène, l'oxygène et l'azote contenus dans le film (dégazage négligeable après environ 30 minutes), et ne s'accompagne pas d'une densification notable du film (les mesures d'épaisseur du film sont inchangées). Elle permet également d'obtenir des films de carbone dont les caractéristiques ne dépendent plus des températures utilisées pour les tests de gravure. Avant érosion, l'épaisseur de ces films de carbone est mesurée au profilomètre. Ils sont ensuite placés à la température voulue et gravés pendant une heure par un flux d'hydrogène atomique généré par la cellule RFICP (600 W - 10 sccm H_2). Le flux de $H^{\bullet}$ est estimé à environ 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$. Après cette attaque, l'épaisseur est à nouveau mesurée au profilomètre afin de déduire l'épaisseur gravée. Les résultats obtenus pour différentes températures sont présentés figure 20.

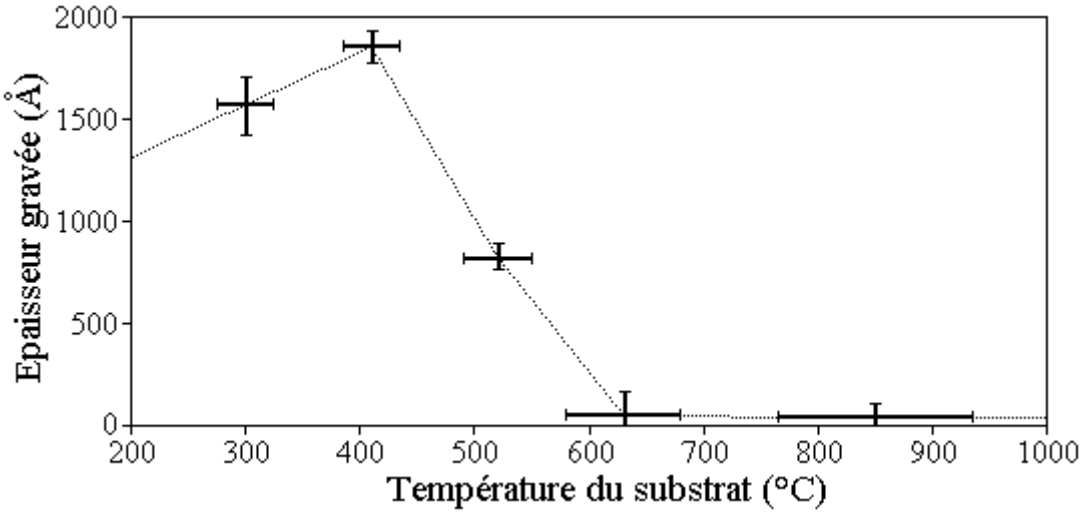


Figure 20 : épaisseurs gravées après 1 heure d'exposition à l'hydrogène atomique (plasma H_2 – 10 sccm – 600 W) sur des films de carbone amorphe recuits à 850°C.

Un de ces films a également été gravé dans les mêmes conditions, en diminuant progressivement sa température de 850 à 250°C par paliers d'environ 100°C. Durant cette expérience, les concentrations dans le gaz résiduel des divers hydrocarbures issus de l'érosion du film sont mesurées en spectrométrie de masse (énergie électronique de 70 eV). Nous n'avons pas détecté en concentration notable d'hydrocarbure de plus haut poids moléculaire que les espèces C_3H_X. Etant donnée la présence de nombreux hydrocarbures en $C_{X=1,2,3}$, il n'est pas possible de déconvoluer les spectrogrammes présentés. Néanmoins, les intensités mesurées aux rapports m/z typiques des $C_{X=1,2,3}$ sont présentés dans la figure 21. Les résultats des mesures des épaisseurs gravées et ceux obtenus en spectrométrie de masse sont en excellent accord. La vitesse d'attaque du carbone amorphe par l'hydrogène atomique dépend fortement de la température. Elle est maximale pour des températures d'environ 500°C puis chute brutalement à plus haute température et devient négligeable (moins de 50 Å par heure à 600°C). Les atomes de carbone du film sont hydrogénés puis désorbent sous forme d'hydrocarbures volatiles. Une estimation grossière, basée sur l'intensité totale mesurée aux rapports m/z correspondant aux C_1H_x, C_2H_x et C_3H_x et en considérant que les sections efficaces d'ionisation sont proportionnelles au nombre de C, suggère que les hydrocarbures sont principalement des C_1H_x et C_2H_x dans des proportions d'environ 10:8, et que les C_3H_x et plus sont minoritaires.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

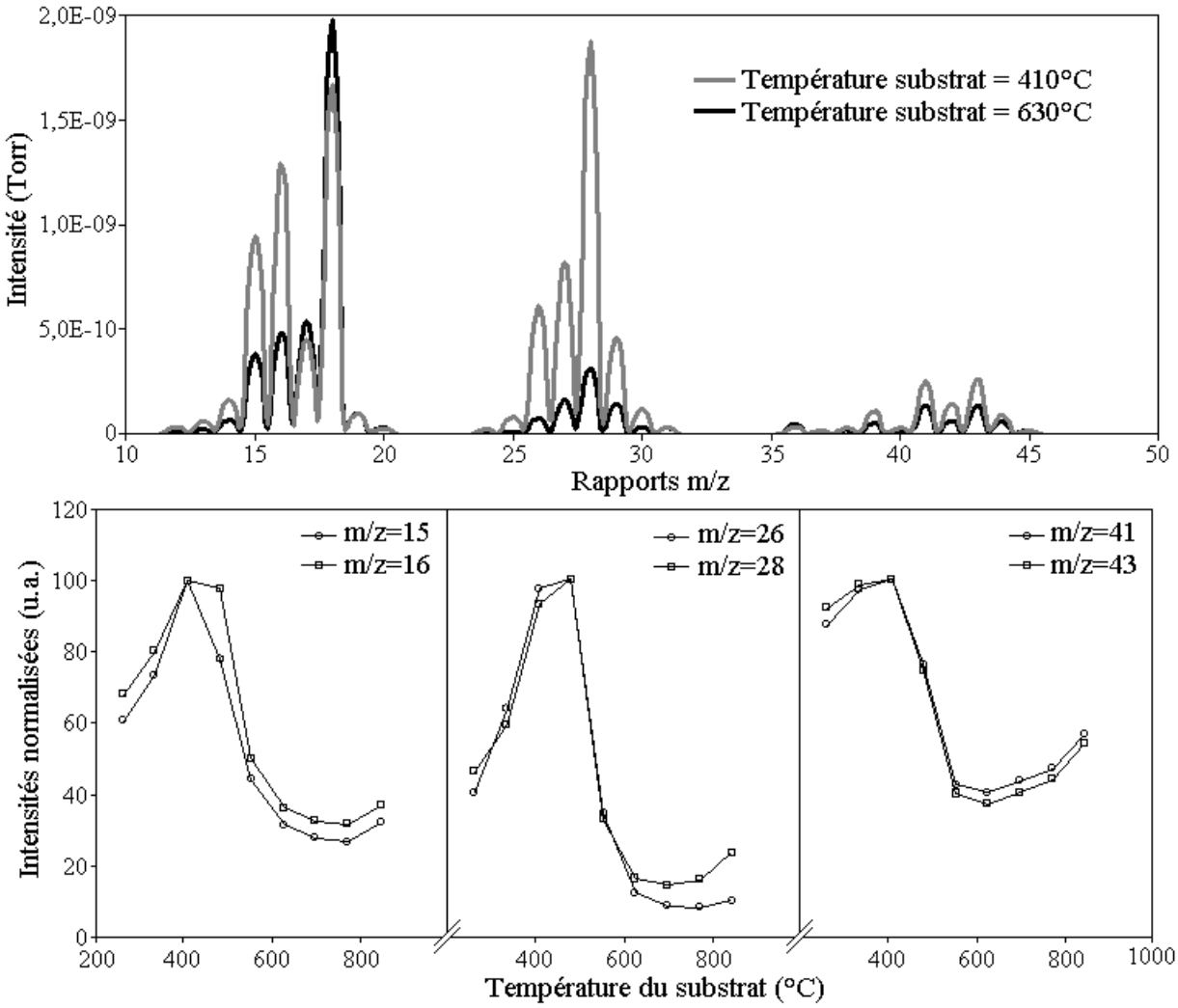


Figure 21 : en haut, exemple d'analyse des espèces produites par l'attaque du film de carbone amorphe par l'hydrogène atomique. En bas, évolutions des intensités détectées à différents rapports m/z en fonction de la température du film.

Il est assez surprenant que la vitesse d'érosion diminue brutalement à partir d'une certaine température. A température plus élevée, on pourrait s'attendre à ce que la plus grande vitesse de désorption des groupements hydrogénés accélère la vitesse d'érosion. La baisse de vitesse à partir d'une température d'environ 500°C signifie soit que l'hydrogène atomique ne réagit plus sur la surface (diminution du coefficient de collage), soit qu'il se recombine avec les atomes d'hydrogène de surface pour former H_2. La concentration de l'hydrogène atomique dans le gaz résiduel a également été mesurée en fonction de la température du film gravé (voir figure 22). A basse température (< 500 °C), la concentration en hydrogène atomique dans le gaz résiduel est minimale. Elle augmente entre 500 et 700°C, ce qui coïncide avec la diminution de la vitesse d'érosion. A partir d'environ 700°C, elle continue d'augmenter alors que la vitesse d'érosion reste faible. Sur les surfaces diamant, la vitesse de recombinaison de l'hydrogène atomique ($H^{\bullet}_{(g)} + H_{(ads)} = H_{2(g)}$) augmente avec la température. Ceci indique donc qu'un mécanisme accélère la désorption de l'hydrogène atomique de la surface du film (discuté en 8.).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

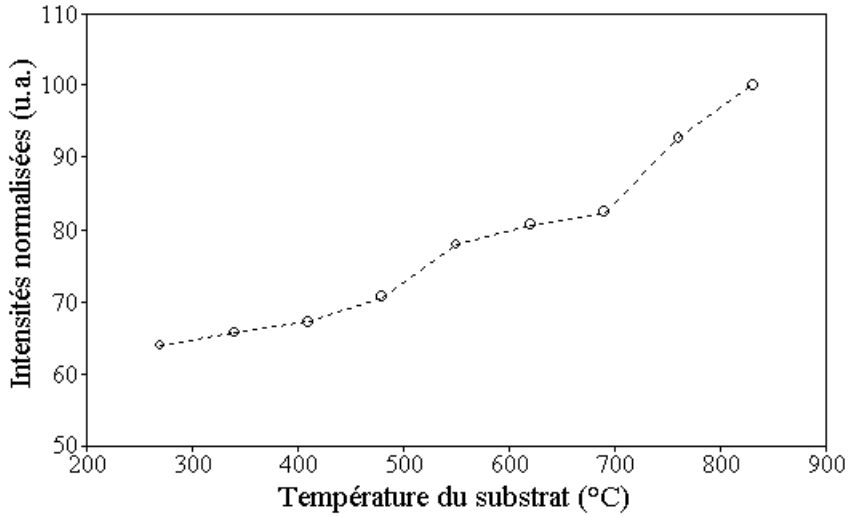


Figure 22 : évolution de la concentration en hydrogène atomique dans le gaz résiduel en fonction de la température du film attaqué.

Les résultats obtenus sur l'érosion du carbone amorphe/graphite par l'hydrogène atomique sont en accord avec ceux décrits dans la littérature. Les films de carbone amorphe hydrogénés, recuits à des températures supérieures à 600°C, contiennent majoritairement des C sp^2 aromatiques. D'autres auteurs ont constaté une vitesse d'érosion par l'hydrogène thermique maximale à 500°C [21], par désorption d'hydrocarbures dans des proportions C_1:C_2:C_3 de 1:0,76:0,5 alors que les hydrocarbures de plus haut poids moléculaire sont négligeables. L'espèce majoritaire qui désorbe est $CH_3^\bullet$ et les études d'attaque avec le deutérium montrent la production de $CD_3^\bullet$ [22], ce qui prouve que le mécanisme comprend des réactions d'échange d'hydrogène. La température de croissance du diamant en CVD est généralement comprise entre 700 et 1200°C et correspond à de faibles vitesses d'érosion. D'autres processus motivent donc le choix de cette température.

4.2. Attaque du diamant par l'hydrogène atomique

D'après les résultats exposés dans le chapitre II, les surfaces diamant agissent principalement comme des centres de recombinaison de l'hydrogène atomique. La vitesse d'attaque de ces surfaces par $H^\bullet$ est très faible et les changements de morphologie qu'elle provoque dépendent de la température de la surface. Une diminution de la rugosité est parfois observée entre 700 et 900°C alors qu'elle augmente si la surface est traitée en dehors de ce domaine de température (cf. chapitre II 7.2.). Nous n'avons pas mené d'études spécifiques sur l'évolution des surfaces diamant sous flux d'hydrogène atomique, notamment à cause des changements de sources de $H^\bullet$ et de la dispersion dans la qualité de nos échantillons (il n'est pas exclu que l'état de rugosité initial influe sur l'évolution de la morphologie de la surface). Néanmoins, à la suite des différentes expériences où nos substrats ont été exposés à des flux d'hydrogène atomique, plusieurs tendances sont apparues. Les surfaces diamant exposées à de faibles flux d'hydrogène atomique (~ 10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$) ne changent pas de morphologie, même après des traitements prolongés (5 heures). Pour des flux d'hydrogène atomique plus importants (cellule RFICP - ~ 10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$), l'évolution des surfaces dépend de la température de l'échantillon plutôt que du flux d'hydrogène atomique. Nous avons constaté deux comportements distincts suivant que la température de la surface est supérieure ou inférieure à 900°C.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Au dessus de 900°C, les surfaces diamant ne se dégradent pas et leur morphologie reste inchangée même après de longues expositions (6 heures) ou à très haute température (1300°C). Certains de nos échantillons, dont la surface était suffisamment lisse pour observer des reconstructions (2x1) en RHEED, ont été exposés pendant des durées de 1 à 3 heures à des flux d'hydrogène atomique de 1 à 2. 10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$. Ils ont gardé leur reconstruction de surface, les taches de diffraction d'ordre ½ devenant parfois plus intenses. Il apparaît donc que les surfaces diamant ne se dégradent pas dans ces conditions, et développent éventuellement des reconstructions (2x1) si leur rugosité n'est pas trop importante.

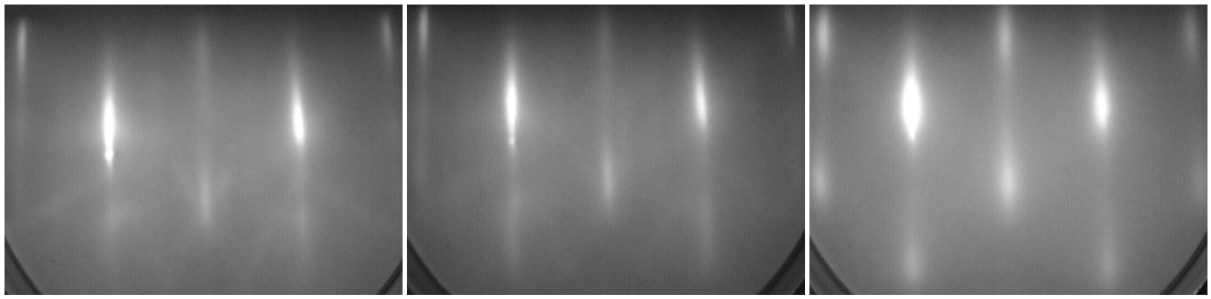


Figure 23 : évolution du diagramme RHEED en fonction du traitement de la surface (direction <110>).

Au contraire, les substrats exposés à de plus faibles températures sont attaqués par $H^{\bullet}$ et développent une rugosité que nous avons mis en évidence en RHEED et en AFM. A basse température, et pour des flux de $H^{\bullet}$ estimés à 1-2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, la rugosification s'accompagne d'une disparition totale des lignes de Kikuchi, de la modulation en intensité le long des lignes (après environ 30 minutes), puis à la formation de taches de diffraction 3D distinctes (voir figure 23). L'observation en AFM de ces surfaces montre qu'il apparaît effectivement une rugosité à faible échelle en accord avec ces observations RHEED (voir figure 24).

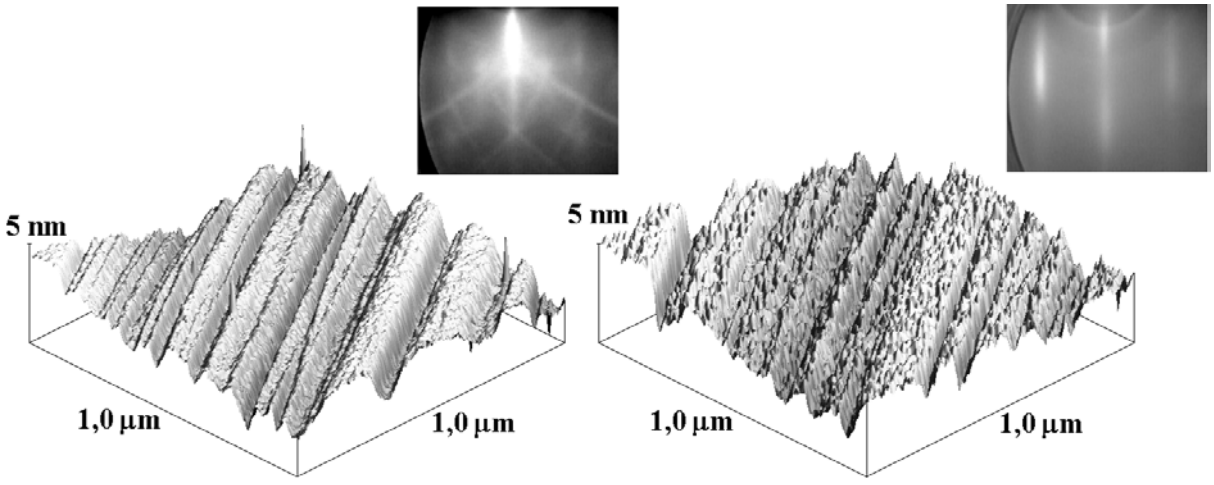


Figure 24 : images AFM de la surface d'un substrat diamant après nettoyage chimique (à gauche) et après 6 heures d'exposition sous d'hydrogène atomique (flux d'environ 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$) à une température de 850°C.

L'évolution de la surface au cours de l'érosion a été analysée en AFM. Quatre images de 1 μm^2 sont acquises à des endroits aléatoires de la surface et permettent de moyenner les mesures de rugosité. Au cours du traitement, la rugosité perpendiculaire aux rainures de polissage reste constante, d'environ 20 Å (amplitude totale). La rugosité le long des rainures de polissage reste très faible (la valeur mesurée dépend légèrement de l'apex des pointes

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

AFM utilisées). Les mesures effectuées montrent qu'elle passe d'une valeur initiale de 2 Å à 4 Å après 3 h de traitement, puis à 6 Å après 6 h de traitement (voir figure 25). Ces résultats confirment que la vitesse d'érosion est extrêmement faible et que la surface développe des pics d'environ 20 nm de base.

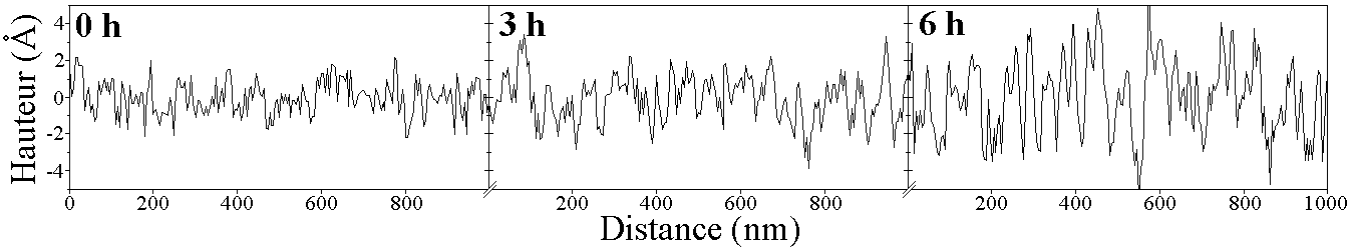


Figure 25 : évolution de la rugosité le long des rainures de polissage suivant la durée d'exposition sous hydrogène atomique (850°C).

Finalement, le comportement du diamant sous flux de $H^{\bullet}$ est assez semblable à celui des films de carbone amorphe, à savoir qu'il est attaqué à faible température (< 800-900°C) où il développe une rugosité tri-dimensionnel. A plus haute température, la vitesse d'attaque diminue et l'hydrogène atomique se recombine sur la surface sans la graver. Les effets de lissage de la surface n'ont pas été observés, mais il faut noter l'amélioration générale des diagrammes RHEED après des temps de traitement très longs à des températures supérieures à 1100°C.

4.3. Réactivité de $H^{\bullet}$ sur les surfaces Si (100)-(2x1)/(1x2)

Les surfaces Si(100)-(2x1)/(1x2) exposées à un flux d'hydrogène atomique restent stables à des températures supérieures à 400°C. L'analyse en RHEED ne permet pas de savoir si l'hydrogène atomique ne s'insère pas dans les dimères π ou si la structure est convertie en dimères mono-hydrogénés. D'après la littérature, la surface devient mono-hydrogénée et reste stable vis-à-vis du flux d'hydrogène atomique. Pour des températures inférieures à 400°C, l'hydrogène atomique s'insère dans les dimères et le diagramme RHEED devient (1x1). Ces surfaces Si-(1x1):2H, chauffées à des températures de 400°C, retrouvent leur reconstruction (2x1) après désorption d'une partie de l'hydrogène. Cependant, les surfaces exposées à des flux de $H^{\bullet}$ de l'ordre de 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$ développent rapidement une rugosité détectée en RHEED (l'intensité des 'tiges' de diffraction se module puis des taches de diffraction de volume apparaissent), ce qui indique que la surface est rapidement gravée par l'hydrogène atomique.

5. Réactivité des radicaux méthyles

Les radicaux méthyles étant considérés comme les principaux précurseurs de la croissance de diamant dans les systèmes CVD, nous avons étudié leur réactivité chimique vis-à-vis des surfaces de silicium et de diamant. Les substrats silicium utilisés sont désoxydés par recuit en UHV à 850°C jusqu'à apparition d'une reconstruction (2x1)/(1x2) qui correspond à la formation de dimères doublement liés (similaire à celle du diamant C(100)-(2x1):π). Ces surfaces sont ensuite exposées à différents flux de $CH_3^{\bullet}$ en fonction de la température, et analysées in situ par RHEED et ex-situ par XPS.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

5.1. Réactivité de $CH_3^\bullet$ sur les surfaces Si (100)-(2x1)/(1x2)

Nous nous sommes d'abord assurés que les précurseurs gazeux utilisés ne réagissent pas sur les surfaces silicium dans la gamme de température explorée. Les surfaces Si-(100)-(2x1)/(1x2) ont été exposées à des flux de CH_4, C_2H_6, i-C_4H_8 et CH_3COCH_3 de l'ordre du sccm. Pour des températures de substrat inférieures à 800°C, les diagrammes RHEED restent stables et la reconstruction (2x1)/(1x2) se maintient. A plus haute température (800°C - 1000°C), la structure de la surface devient (1x1) et des taches de diffraction sur SiC de faible intensité apparaissent. La formation de SiC est cependant très lente par rapport aux évolutions observées en exposant les surfaces aux radicaux $CH_3^\bullet$, et la diffraction sur le substrat silicium persiste même après de longues expositions. Ceci est en accord avec la faible réactivité des hydrocarbures saturés : par exemple, la formation de SiC par décomposition du propène (C_3H_8) est généralement réalisée à haute température (1300-1400°C [23]). Les hydrocarbures insaturés comme C_2H_2 sont plus réactifs et s'adsorbent sur le silicium à température ambiante, mais la formation de SiC ne se produit qu'à partir de 850°C [24].

5.1.1. Réactivité à faible température de substrat

La réactivité des radicaux méthyles générés à partir de l'activation de CH_4, C_2H_6, i-C_4H_8 ou CH_3COCH_3 sur silicium dépend principalement de la température de la surface. Quel que soit le flux de $CH_3^\bullet$, les surfaces Si (100)-(2x1)/(1x2) restent stables et reconstruites à des températures inférieures à 650°C. Contrairement à l'hydrogène atomique qui est capable de convertir les surfaces Si-(2x1)/(1x2) en Si-(1x1):2H à basse température, les radicaux méthyles ne le peuvent pas. S'ils peuvent s'insérer dans la liaison π du dimère, il est peu probable que la deuxième liaison du dimère puisse être attaquée pour des raisons d'encombrement stérique, laissant la structure reconstruite (1x2)/(2x1). A des températures proches de 650°C, les surfaces Si-(100)-(2x1)/(1x2) soumises à un flux de $CH_3^\bullet$ passent lentement en (1x1) (environ 20' sous un flux de 2.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$). Un léger signal provenant de la diffraction sur SiC apparaît sur les clichés de diffraction (voir figure 26). Ce cliché montre que le carbure de silicium formé est rugueux (diffraction 3D) et orienté en azimut avec le substrat silicium. La formation de SiC à ces faibles températures (600-650°C) est également obtenue en exposant des substrats silicium à un flux de carbone atomique en UHV [25]. La réaction s'arrête après la formation d'une faible épaisseur de SiC et la diffraction sur le substrat silicium persiste. Aucun dépôt de carbone amorphe n'est observé, même après des temps d'exposition prolongés (6 heures).

La figure 27 présente une analyse XPS représentative des acquisitions effectuées sur ces substrats. Le spectre général met en évidence que très peu de carbone est présent sur la surface. Le pic O 1s est probablement due à l'adsorption d'espèces contenant de l'oxygène lors de la remise à l'air, plutôt qu'à l'oxydation de la surface [26], ce qui est confirmé par le fait que les pics Si 2p et C 1s ne présentent pas de composante oxydée. D'après nos différentes acquisitions XPS, le pic Si 2p du substrat situé à 99,2 eV possède une largeur à mi-hauteur de 0,4 eV (en considérant un couplage spin-orbite de 0,6 eV et un rapport Si $2p_{1/2}$ / Si $2p_{3/2}$ de 0,5) et le pic Si 2p provenant de SiC est déplacé à 100,8 eV et d'une largeur à mi-hauteur de 0,8 eV. Le spectre Si 2p figure 27 fait apparaître une faible composante correspondant à SiC, ce qui est en accord avec les observations en RHEED. Des composantes apparaissent entre les pics de Si et de SiC, qui sont attribuées aux composés Si_xC_{1-x} formés par la diffusion du carbone dans le substrat silicium et aux atomes de silicium liés aux groupes CH_3 [27].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

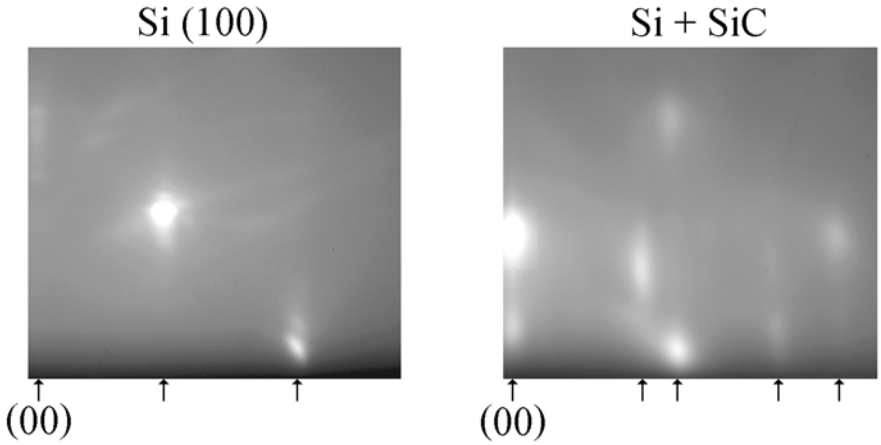


Figure 26 : diagrammes RHEED d'un substrat silicium avant désoxydation et après exposition à un flux de $CH_3^\bullet$ à une température de 650°C : on note l'apparition des taches de diffraction (3D) sur la couche de SiC épitaxiale (une moitié des zones de Laue est présentée).

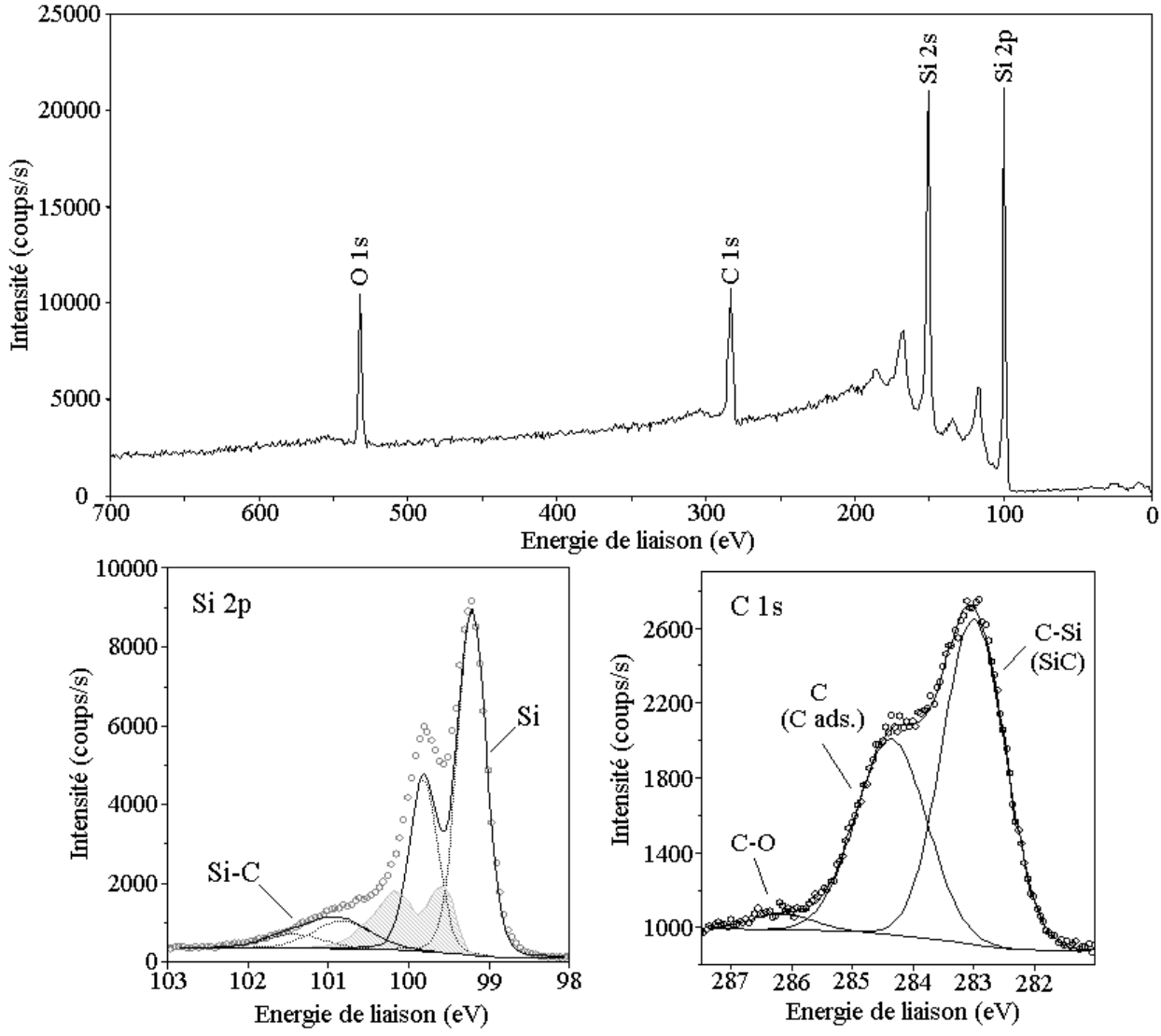


Figure 27 : analyse de la surface d'un substrat silicium exposé à un flux de $CH_3^\bullet$ à une température de 650°C (angle polaire de 45°).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Le pic C 1s est déconvolué par trois composantes dont les deux principales correspondent au carbone déposé sur la surface ($C_{ads.}$:39 %) et l'autre au carbone lié au silicium (-1,3 eV, 58 %). Cette analyse est en accord avec les clichés RHEED : la surface du substrat silicium est saturée par des groupes CH_3 adsorbés. Ces radicaux fournissent les atomes de carbone qui diffusent dans le substrat et précipitent localement des phases de SiC. Il semble que cette déshydrogénation ne soit possible que si elle s'accompagne de la formation de SiC et les radicaux méthyles ne permettent pas la croissance d'un film de carbone amorphe sur la surface.

La nucléation hétérogène des phases SiC est confirmée par les expériences à plus haute température. Pour des flux de radicaux relativement faibles ($\leq 1.10^{15}$ $cm^{-2}.s^{-1}$) et des températures de substrat comprises entre 650 et 750°C, nous avons constaté la présence de cristaux tridimensionnels de forme cubique (voir figure 28), possédant une relation épitaxiale avec le substrat silicium. Pour des flux de radicaux plus importants, ces cristaux ne sont observés qu'en bordure du dépôt de SiC (régions de faible flux). L'analyse de ces cristaux en spectroscopie Raman confocale fait apparaître un signal correspondant à SiC ainsi que deux pics attribués au carbone (carbone graphite à 1585 cm^{-1} et amorphe à 1320 cm^{-1}).

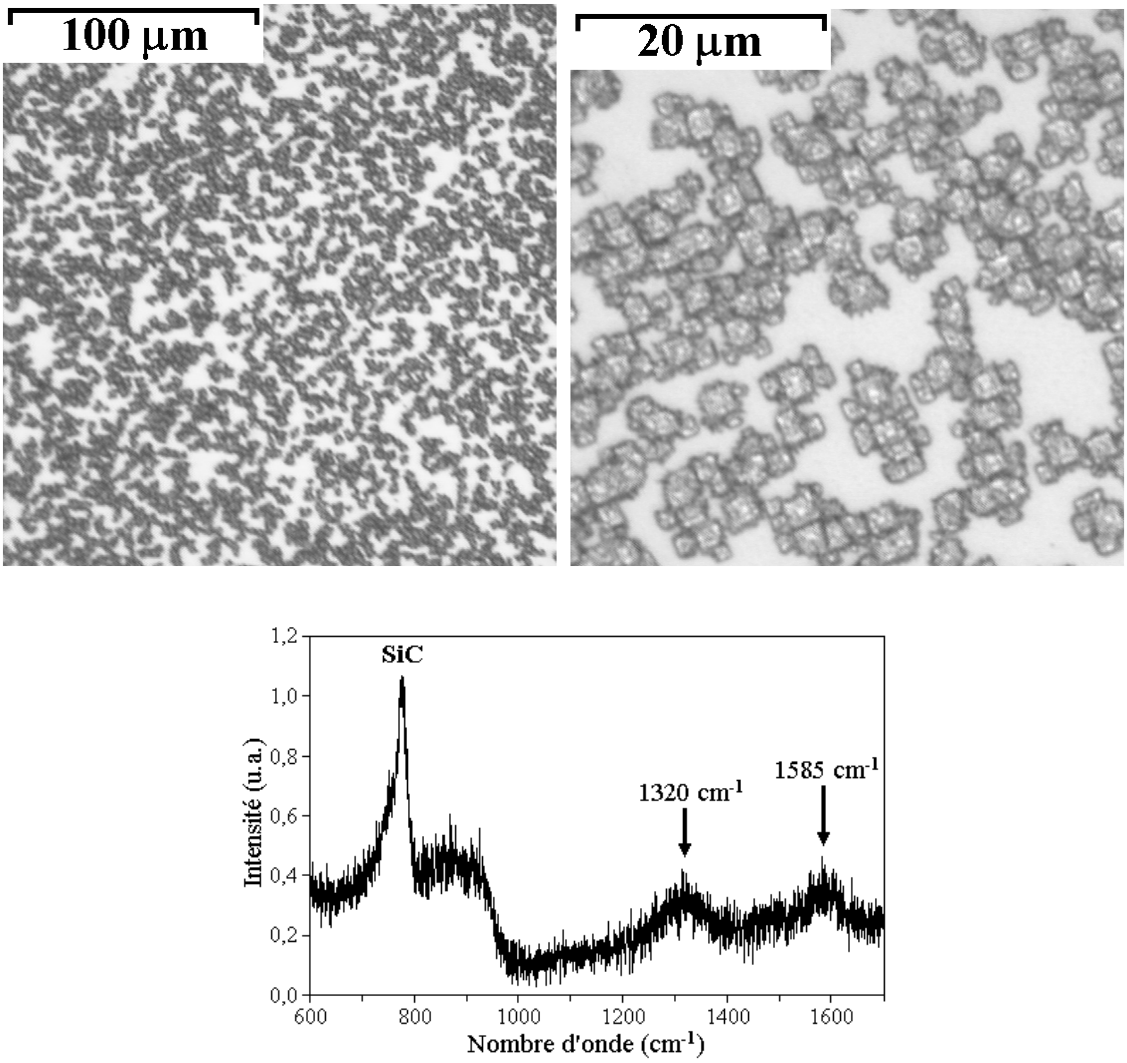


Figure 28 : vue en microscopie optique et spectre Raman des cristaux sur substrat silicium.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

L'analyse XPS des ces substrats donne une composition globale équivalente en carbone et en silicium, bien que la nature tridimensionnelle des cristaux et leur dimension (~ 1x1 μm^2) ne permettent pas de les analyser individuellement. Le pic Si 2p contient une composante majoritaire correspondant à SiC, ainsi qu'une importante composante à des énergies intermédiaires entre Si et SiC (composé non stœchiométrique). L'observation des cristaux en microscopie électronique à balayage et leur microanalyse X confirment qu'ils sont constitué à 50 % de Si et à 50 % de carbone. Ceci signifie que la composante XPS correspondant à un alliage de type Si_xC_{1-x} provient de la surface du substrat entre ces cristallites. Ces dernières ont également été observées par d'autres auteurs [28], et leur formation sera expliquée en 5.2.. Des durées de croissance prolongées n'augmentent pas significativement leurs dimensions, mais leur nombre s'accroît jusqu'à leur coalescence. Dans certains cas, un dépôt continu est observé. La figure 29 présente la surface de substrats silicium exposée à des flux de $CH_3^{\bullet}$ de 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$ à une température de 700°C pendant 5 heures et pendant 12 heures. On constate que le nombre de cristaux augmente et l'apparition de cristaux dendritiques [25].

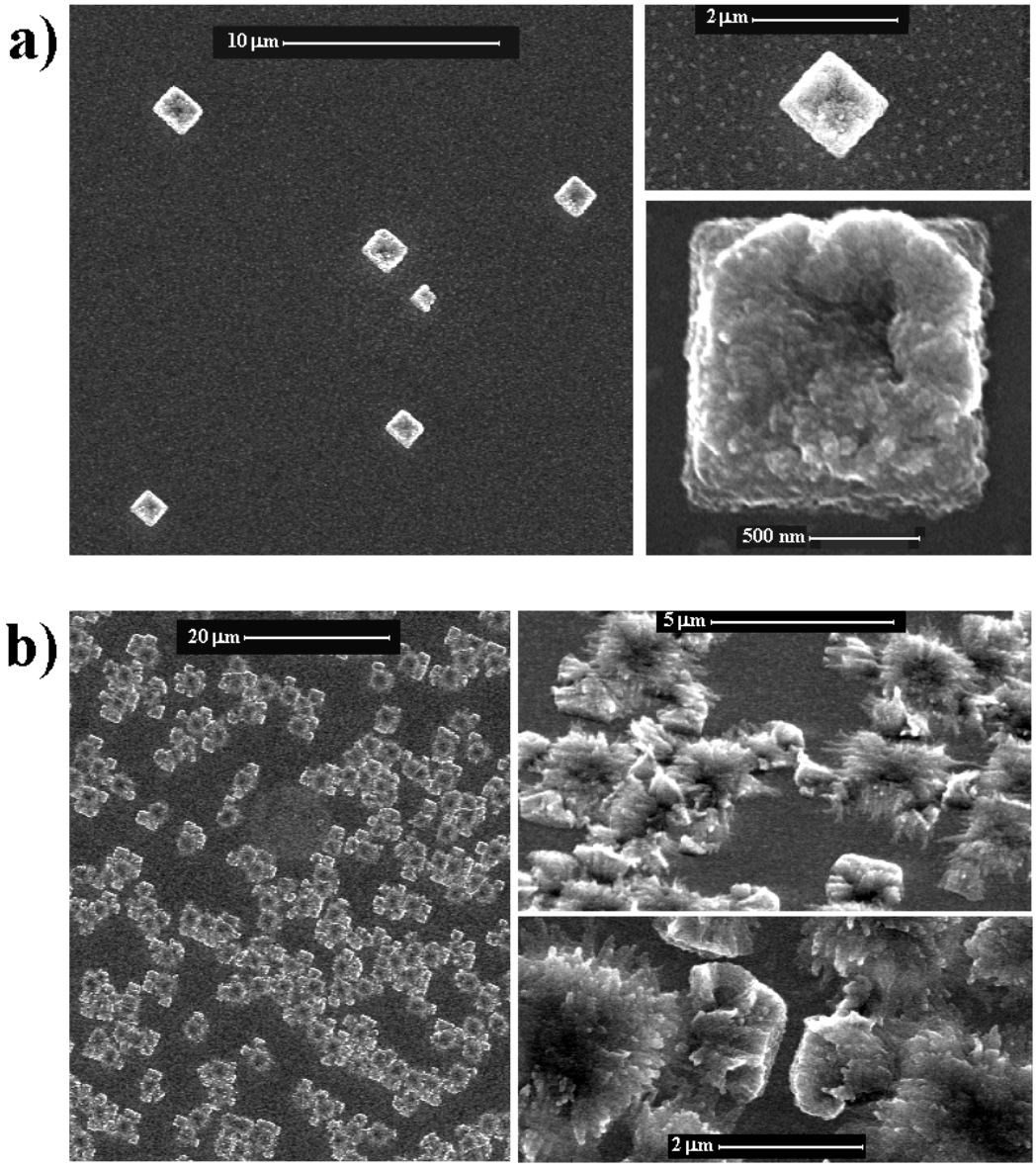


Figure 29 : vue en microscopie électronique à balayage des cristaux de SiC formés après ***a)*** *5 heures et* ***b)*** *12 heures de croissance.*

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

5.1.2. Réactivité à haute température de substrat

A des températures supérieures à 750°C, le diagramme RHEED des surfaces exposées aux flux de radicaux méthyles passent rapidement en Si-(1x1), auquel s'ajoute le diagramme de SiC-(1x1). Ce RHEED se transforme rapidement en diagramme de points, montrant uniquement une diffraction de volume sur SiC. Enfin les taches du diagramme s'élargissent (voir figure 30) et finissent par former des cercles continus : la couche de SiC devient polycristalline. La durée moyenne de ces phénomènes est de l'ordre de 5 à 30 minutes suivant la température de la surface, pour des flux de $CH_3^{\bullet}$ de l'ordre de 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$. Une exposition ultérieure aux mêmes flux, pendant des durées de plusieurs heures (environ 5 heures), ne modifie pas le diagramme RHEED.

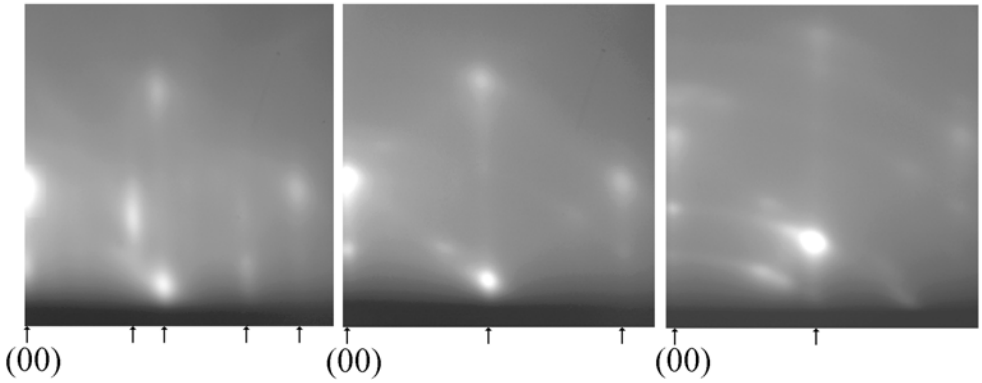


Figure 30 : illustrations de l'évolution des diagrammes RHEED observés : diffraction Si+SiC, diffraction SiC 3D et diffraction sur SiC polycristallin à faible désorientation (une moitié des zones de Laue est présentée).

L'épaisseur de la couche de SiC formée dans ces conditions dépend de la température du substrat, mais également du flux de radicaux méthyles :

- pour de faibles flux de $CH_3^{\bullet}$, de l'ordre de 1 à 5.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$, une épaisseur de SiC de quelques centaines d'angströms se forme à 750°C, et de plus de 5000 Å à 850°C. Au delà de ces températures, la couche de SiC, manifestement contrainte, éclate et se détache du substrat pendant l'expérience.
- pour des flux de $CH_3^{\bullet}$ plus importants, supérieurs à environ 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, la formation de la couche de SiC est rapide mais celle-ci ne devient pas polycristalline (le diagramme RHEED ne forme pas de cercles).

La figure 31 présente une vue en microscopie optique de la surface des substrats, sur laquelle on observe le dépôt polycristallin de SiC.

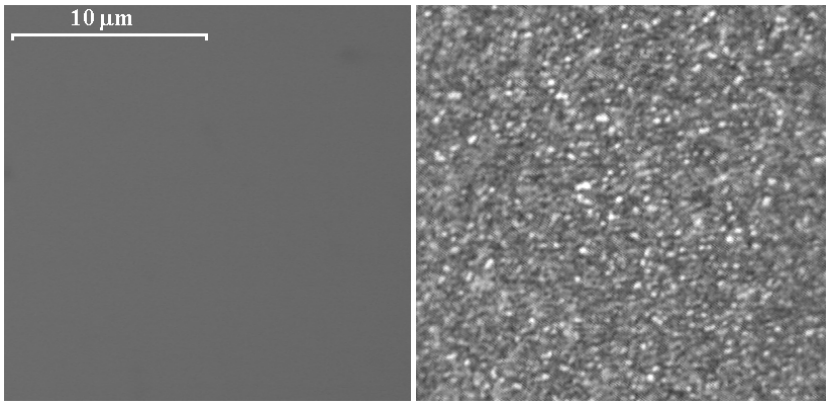


Figure 31 : microscopie optique de la surface d'un substrat avant et après exposition à un flux de $CH_3^{\bullet}$ de 2.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$ à 750°C. Le dépôt de SiC est polycristallin.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Le spectre XPS présenté figure 32 permet de constater la formation d'une couche de SiC (mesurée à quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur) couverte par quelques monocouches de carbone amorphe, typique des résultats obtenus dans ces conditions (cf. figure 31). Le spectre Si 2p ne présente que la formation de SiC. Le spectre C 1s à différents angles de collection permet de mettre en évidence le carbone de surface. Cette analyse confirme la présence d'un film de SiC de plus de 10 nm d'épaisseur dont la surface est saturée en carbone. Les expériences à plus haute température (1000°C) et avec des flux de $CH_3^\bullet$ supérieurs à environ 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$ donnent des spectres XPS semblables à celui présenté figure 32. Il n'est pas possible de former un film de carbone amorphe par déshydrogénation thermique des radicaux adsorbés.

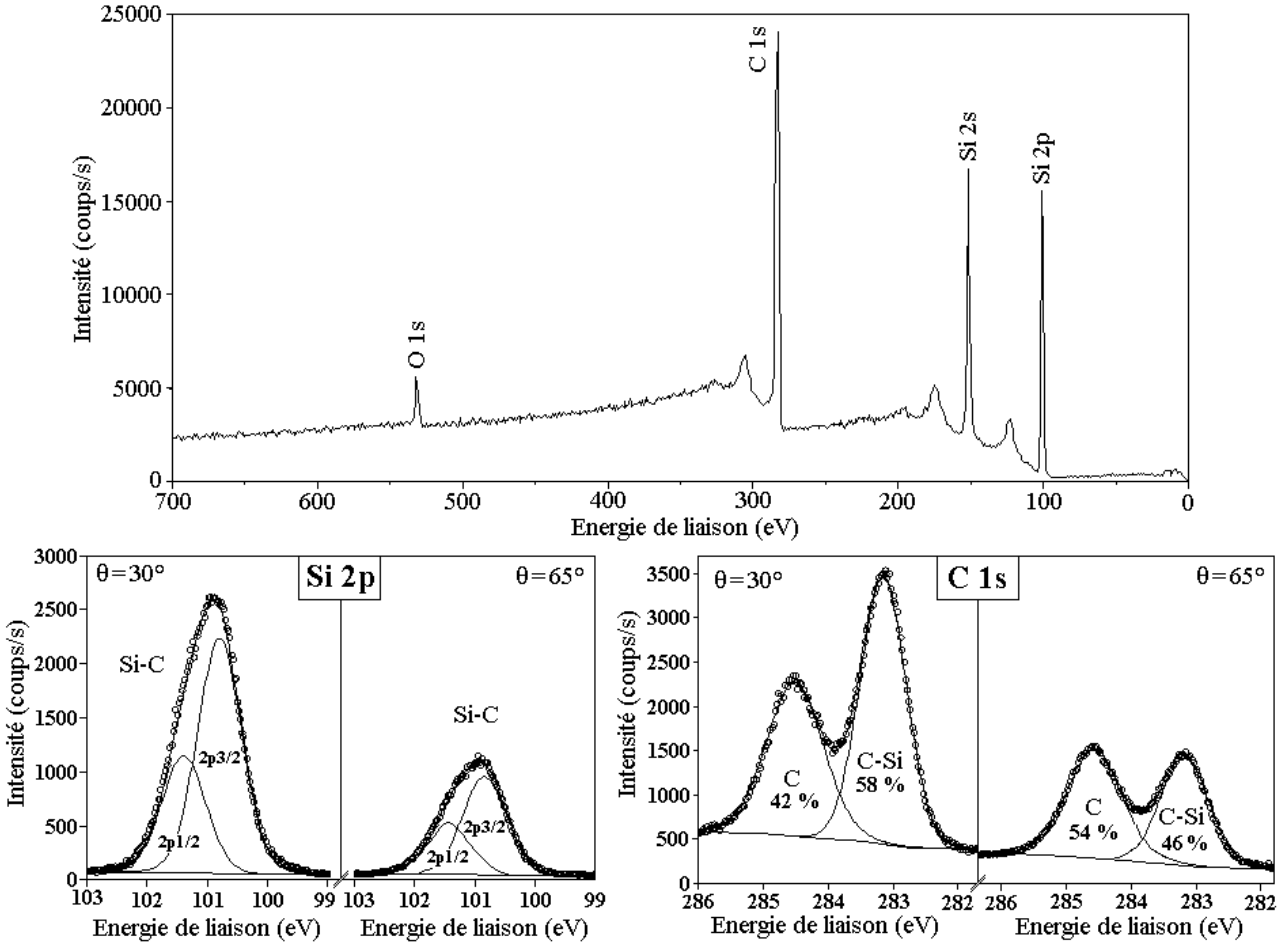


Figure 32 : analyse XPS de la surface d'un substrat exposé à un flux de $CH_3^\bullet$ à une température de 750°C.

5.1.3. Discussion de la réactivité de $CH_3^\bullet$ sur Si

Dans les conditions testées, comprenant des flux de $CH_3^\bullet$ de 1.10^{15} à 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$ et des températures de substrat comprises entre 650 et 1000°C, les dépôts de carbone amorphe observés se limitent à quelques couches atomiques. Les surfaces de silicium ou de carbure de silicium sont identiquement saturées en carbone, quelles que soient les durées des expériences. Si les radicaux méthyles se déshydrogénaient spontanément en carbone, on devrait observer la croissance de carbone amorphe, surtout une fois que le film de SiC est

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

formé (barrière de diffusion). Ces résultats indiquent que la déshydrogénation des CH_3 n'est possible, à nos températures, que si elle s'accompagne de la formation de SiC. Ces radicaux sont également incapables de former un film de carbone amorphe par des réactions d'abstraction de l'hydrogène et d'addition sur les sites radicalaires. Ceci suggère que leur désorption est trop rapide pour réaliser ces mécanismes avec des flux inférieurs à 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$.

Etant donnée la faible solubilité du carbone dans le silicium et les faibles coefficients de diffusion du silicium et du carbone dans SiC, la formation de films de SiC de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur est surprenante, surtout à ces températures peu élevées. La carburation du silicium par C_2H_2 décrite dans la littérature [23,24,29-31] explique nos résultats :

- dans un premier temps, les radicaux méthyles adsorbés se décomposent en surface et le carbone diffuse dans le substrat silicium, ce qui conduit à la précipitation de nuclei isolés de SiC. Ils sont bi-dimensionnels et possèdent une orientation préférentielle avec le substrat.

- ils croissent latéralement, par diffusion du silicium depuis les zones adjacentes qui n'ont pas réagi. Quand la demande en silicium dépasse une valeur critique, la surface du substrat silicium 'craque' et devient localement polycristalline (au niveau de ces zones de déplétion). Ces zones hautement défectueuses, intrinsèques aux mécanismes de formation du film, sont à l'origine du signal observé en XPS entre les énergies de Si et de SiC. Elles permettent au silicium de diffuser rapidement vers le front de croissance des nuclei (voir schéma figure 33) : il se développe alors des cristallites de SiC tridimensionnel et parfois des cristaux dendritiques.

- les germes de SiC finissent par coalescer et former un film continu, qui empêche la diffusion des atomes de carbone et de silicium vers le front de croissance. L'inter-diffusion aux joints de grain permet au film de continuer sa croissance, mais à des vitesses très réduites. La morphologie et l'épaisseur des films de SiC sont donc gérées par la densité initiale de ces nuclei, qui est d'autant plus faible que la température est élevée et les flux de $CH_3^{\bullet}$ faibles.

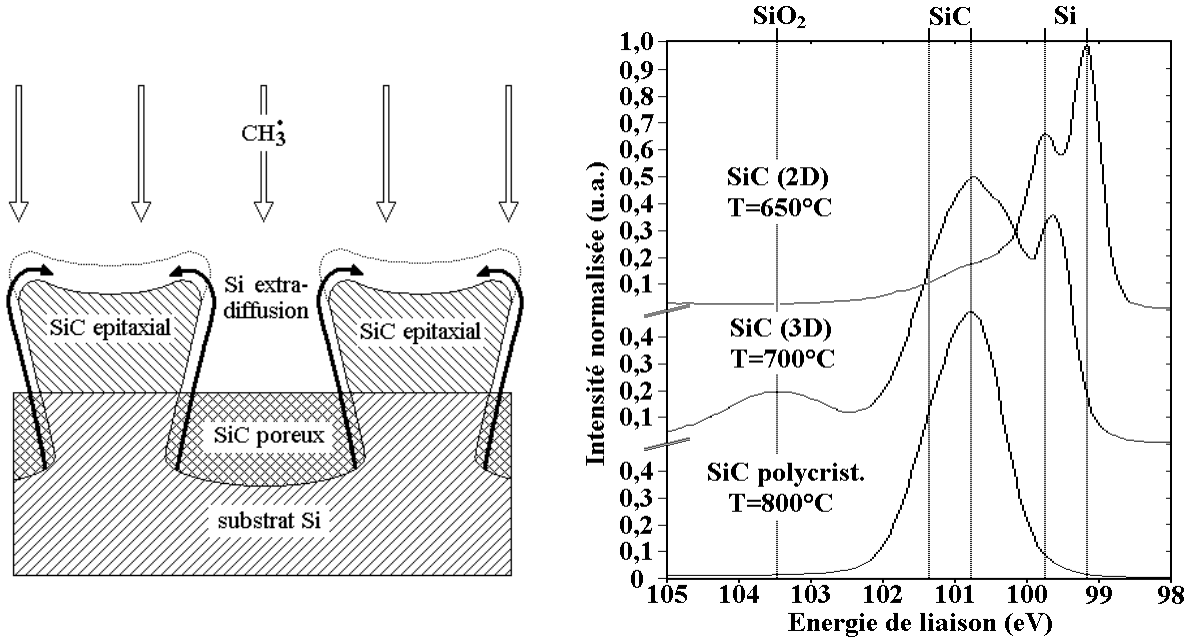


Figure 33 : à gauche, illustration du mécanisme de diffusion du silicium permettant la croissance des germes de SiC avant la formation d'un film continu. A droite, résumé des composantes Si 2p observées en XPS à divers étapes de la formation du film de SiC.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

5.2. Réactivité de $CH_3^\bullet$ sur les surfaces diamant (100)

Les substrats diamant ont été exposés à des flux de radicaux méthyles allant de 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$ à 5.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, de la température ambiante à une température de 1400°C. Aucun dépôt de carbone n'a pu être mis en évidence. Les diagrammes RHEED restent inchangés pendant ces expositions, hormis à très haute température où ils s'estompent. L'atténuation des spots de diffraction a également lieu en l'absence de radicaux méthyles et est due à la formation de carbone amorphe en surface (cf. 3.6). Cette absence de réaction, même pour des temps d'exposition prolongés (plus de 6 heures), est semblable aux observations sur substrats silicium si l'on exclut la formation d'une couche de carbure. Cette absence de dépôt souligne la faible réactivité des radicaux méthyles. Elle peut être due à une probabilité d'adsorption négligeable sur les surfaces diamant, notamment parce que la surface est hydrogénée. Le fait que quelques couches de carbone soient détectées sur les substrats silicium suggère plutôt que la déshydrogénation thermique des groupes méthyles adsorbés est beaucoup plus lente que leur désorption ou leur attaque par les radicaux en phase gazeuse.

6. Réactivité de $CH_3^\bullet$ en présence de $H^\bullet$

Nous avons réalisé de nombreux essais de croissance avec différents flux d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles. Le but était de trouver des conditions où l'hydrogène atomique augmente significativement le coefficient de collage des radicaux méthyles en libérant des sites radicalaires sur la surface, ou des conditions qui favorisent la déshydrogénation des radicaux méthyles adsorbés. Les conditions testées s'étendent des faibles flux de $H^\bullet$, créés par le craqueur thermique (1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$), à ceux de la cellule plasma (2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$), et des flux de $CH_3^\bullet$ compris entre 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$ et 5.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, générés à partir du méthane, de l'éthane et de l'acétone.

6.1. Réactivité de $H^\bullet$ / $CH_3^\bullet$ sur silicium

Sur les substrats silicium, l'ajout d'hydrogène atomique ne change pas les observations décrites en 5.2. et aucun dépôt de carbone n'a été observé. La gamme de température explorée s'étend de la température ambiante jusqu'à 1000°C. Les essais à basse température ont eu pour but de limiter la désorption thermique et de faciliter les réactions de condensation assistées par l'hydrogène atomique (en particulier avec des rapports $H^\bullet/CH_3^\bullet$ faibles). De nombreuses expériences ont été réalisées à des températures comprises entre 800°C et 1000°C, proches de celles utilisées en CVD. Les températures d'environ 700°C, qui correspondent aux conditions de faibles vitesses d'érosion du carbone (cf. 4.1.) et à partir desquelles les radicaux méthyles réagissent sur silicium (cf. 5.1.), ont également fait l'objet d'une attention particulière. Aucune de ces conditions expérimentales n'a pu mettre en évidence une synergie entre les radicaux $H^\bullet$ et $CH_3^\bullet$ qui faciliterait le dépôt d'un film de carbone. Il semble que la couche de carbure formée (T>650°C) soit généralement de plus faible épaisseur qu'en absence d'hydrogène atomique. Les quelques couches de carbone amorphe observées avec $CH_3^\bullet$ seul ne sont plus présentes. Dans nos conditions, l'hydrogène atomique semble donc accélérer la désorption des radicaux méthyles et attaquer le carbone amorphe.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

6.2. Réactivité de $H^{\bullet}$ / $CH_3^{\bullet}$ sur diamant

Aucune réaction des radicaux méthyles sur les surfaces diamant n'a pu être mise en évidence, et l'ajout d'un flux d'hydrogène atomique ne change pas ces résultats. Les conditions testées comprennent des rapports $H^{\bullet}/CH_3^{\bullet}$ s'étendant de 1/10 à 10/1 avec des flux de radicaux supérieurs à 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$, et une plage de température de l'ambiante à 1300°C. Certains auteurs ayant rapporté que le dépôt de carbone n'est significatif que pour des rapports $H^{\bullet}/CH_3^{\bullet}$ inférieurs à 10:1 [32], nous avons exploré des conditions plus riches en $CH_3^{\bullet}$ que celles utilisées en CVD. Dans nos conditions, aucune modification des surfaces traitées n'a été observée en RHEED ou en XPS, hormis l'attaque de la surface diamant par l'hydrogène atomique à des températures inférieures à 900°C et la formation de carbone amorphe à très haute température.

Nous avons également mesuré l'évolution de la pression partielle des radicaux méthyles dans le gaz résiduel en fonction de la température du substrat et du flux d'hydrogène atomique (voir figure 34). Les expériences sont réalisées en présence d'un substrat diamant, mais la majorité du flux entre en collision avec le porte substrat en carbone pyrolytique. Les mesures en spectrométrie de masse mettent en évidence une diminution de la pression partielle de $CH_3^{\bullet}$ lorsque la température thermocouple du four atteint 1300°C. Cette perte atteint 20 % à des températures de 1600°C et met en évidence la décomposition thermique des radicaux méthyles sur le porte substrat. En présence d'un flux d'hydrogène atomique, tous les autres paramètres étant identiques, la pression de $CH_3^{\bullet}$ est nettement inférieure à celle mesurée en absence d'hydrogène (à une température donnée). La figure 34 présente un exemple typique des mesures réalisées, où la pression de $CH_3^{\bullet}$ baisse d'environ 90 % en présence d'hydrogène atomique. On note également que l'évolution de cette pression avec la température du substrat est inchangée.

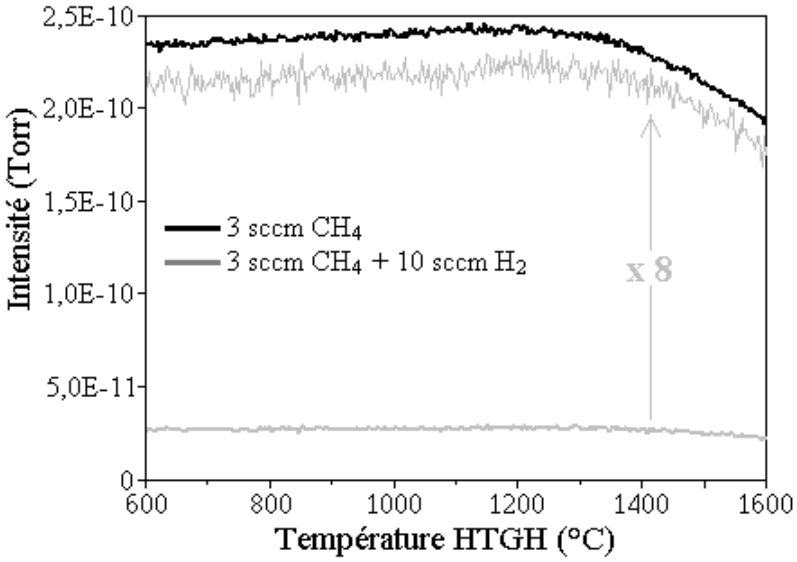


Figure 34 : analyse en spectrométrie de masse des radicaux méthyles dans le gaz résiduel (m/z=15 et énergie électronique de 13 eV) en présence ou non d'hydrogène atomique.

Ces expériences mettent en évidence le fait que la décomposition thermique des radicaux méthyles n'est significative qu'à très haute température, où la surface des substrats diamant a tendance à se dégrader en formant du carbone amorphe. L'effet principal de l'hydrogène atomique est de neutraliser les radicaux par recombinaisons sur la surface du porte substrat et les parois du bâti.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

7. Dépôt de carbone avec i-C_4H_8

Les produits de décomposition de l'isobutène présentent une réactivité différente de celle des radicaux méthyles. Les résultats obtenus avec différents flux d'isobutène décomposé en absence d'hydrogène atomique sont similaires à ceux présentés précédemment : absence de réaction sur les surfaces silicium à des températures inférieures à 650°C, formation de SiC à plus haute température et aucune réaction sur les surfaces diamant. En présence d'hydrogène atomique, nous avons observé le dépôt de films de carbone amorphe, en particulier sur les substrats silicium non-chauffés. Les essais de croissance avec C_2H_6, dont la décomposition thermique produit également des flux de C_2H_4 et C_2H_2, ou avec i-C_4H_8 non décomposé, ne permettent pas de déposer ces films. Ceci démontre que les hydrocarbures insaturés ne sont pas à l'origine des dépôts. Des essais de croissance ont été réalisés avec des flux d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles constants (mesurés en spectrométrie de masse) en ajustant les débits des différents gaz précurseurs. Les dépôts de carbone ne sont observés que lorsque l'on utilise i-C_4H_8 décomposé, ce qui prouve que les radicaux méthyles ne participent pas à la croissance de ces films. Leur formation est donc attribuée aux radicaux allyles $C_3H_5^{\bullet}$ (cf. chapitre III). Cette différence de réactivité est due à la présence d'une double liaison adjacente au carbone radicalaire (délocalisée), pouvant participer à des réactions de polymérisation.

7.1. Réactivité de $H^{\bullet}$ / $C_3H_5^{\bullet}$ sur silicium

En présence d'hydrogène atomique, nous avons constaté la possibilité de déposer des films DLC dans une gamme de température allant de l'ambiante (uniquement chauffé par le rayonnement des injecteurs) à environ 500°C. Dans ces conditions, les radicaux allyles et l'hydrogène atomique forment un film de carbone amorphe dont la vitesse de croissance dépend essentiellement du rapport $H^{\bullet}/C_3H_5^{\bullet}$. Pour des flux de $H^{\bullet}$ et de $C_3H_5^{\bullet}$ d'environ 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, elle est de quelques dizaines d'angströms par heure. Elle augmente à près de 500 Å/h pour un flux de $C_3H_5^{\bullet}$ de 5.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$, et baisse à nouveau à quelques monocouches par heure si le flux d'hydrogène atomique est augmenté à 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$. Un rapport $H^{\bullet}/C_3H_5^{\bullet}$ d'environ 1/5 permet d'obtenir les plus grandes vitesses de croissance, ce qui indique que la formation du film résulte d'un procédé de polymérisation radicalaire.

Un spectre XPS caractéristique de ces films de carbone est présenté figure 35 et comparé à ceux du carbone graphite et diamant. Il ne fait apparaître que le pic C 1s et une très faible quantité d'oxygène en surface. D'après le déplacement des pics O 1s et C 1s, l'échantillon est légèrement chargé positivement (~ +2 eV), ce qui correspond à un film DLC à faible bande interdite. Le pic C 1s présente un faible pic satellite, ce qui indique que le film comporte peu de systèmes d'électrons π délocalisés (les pertes par transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ représentent généralement 5 à 10 % de la composante sp^2). La largeur à mi-hauteur du pic C 1s de 1,2 eV confirme que le film est majoritairement constitué d'une seule forme de carbone (les composantes C sp^3 et sp^2 sont séparées d'environ 1 eV dans les films DLC). Les pertes par excitation de plasmons ne correspondent ni à celles du diamant (~ 34 eV) ni à celles du graphite (~ 29 eV), mais sont typiques des polymères. Cette faible perte d'énergie est liée à une faible densité d'électrons de valence et indique que la densité atomique du film est plus proche des polymères que des films DLC [33,34]. Cette analyse prouve que le film est majoritairement composé de C sp^3 hydrogénés, ce qui correspond aux films DLC de type a-C:H dur. La nature du film de type a-C:H est confirmée par la dureté et le faible coefficient de

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

friction de ces films (presque impossibles à rayer avec une lame de scalpel). Même les films les plus épais (~ 2000 Å), dont le diagramme RHEED n'est composé que d'un halo d'électrons diffusés, se décomposent et se subliment entièrement lorsqu'ils sont chauffés à des températures d'environ 500°C, permettant de retrouver le diagramme de diffraction du substrat silicium. Cette instabilité thermique est typique des films a-C:H et la sublimation totale confirme que le carbone est uniquement présent sous forme hydrogénée.

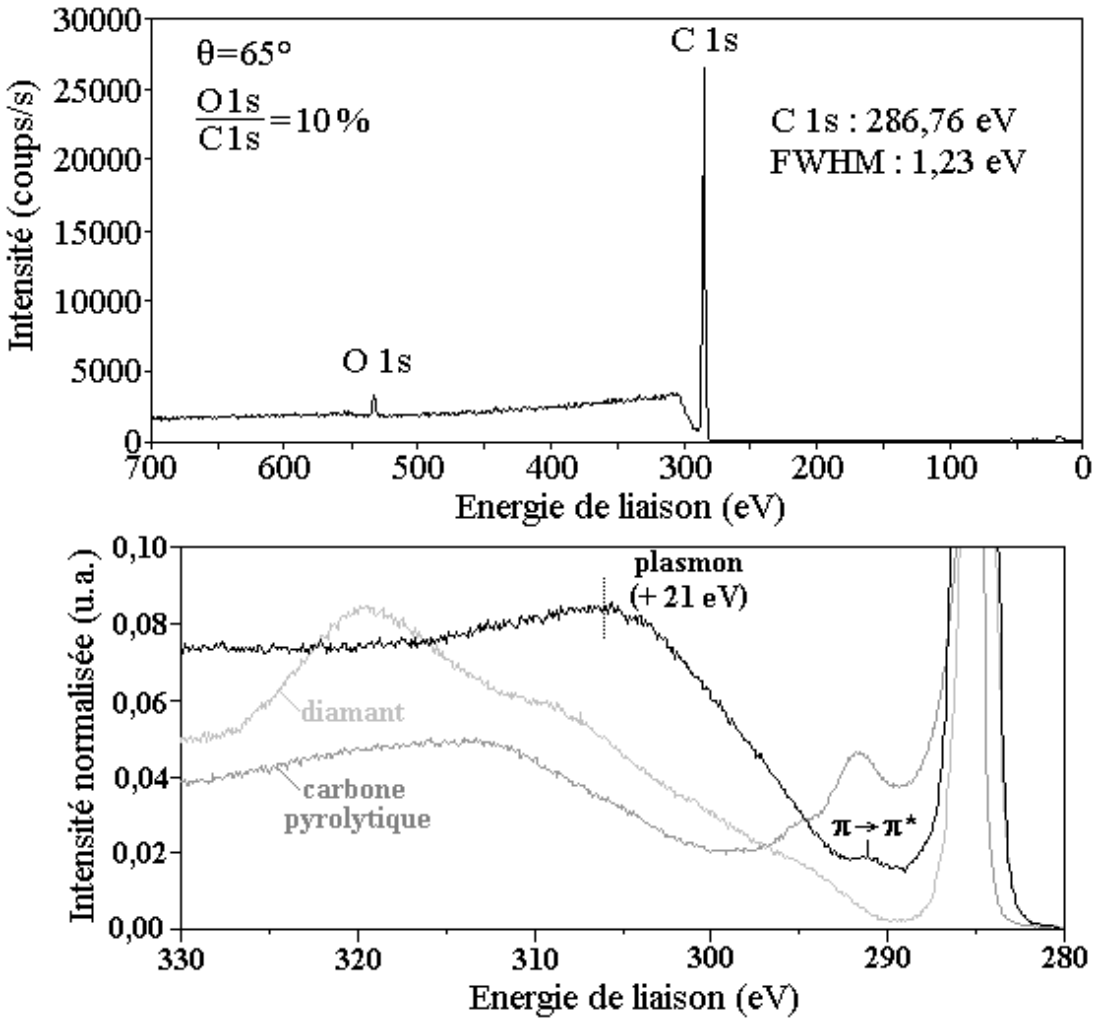


Figure 35 : analyse XPS d'un film de carbone amorphe déposé sur substrat silicium à température ambiante (2 heures de croissance sous flux d'hydrogène atomique (plasma H_2 - 5 sccm - 600 W - flux de $H^{\bullet} \approx 1.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$) et de radicaux $C_3H_5^{\bullet}$ (5 sccm i-C_4H_8 - flux de $C_3H_5^{\bullet} \approx 5.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$). Les spectres du diamant (surface hydrogénée) et du carbone pyrolytique sont donnés pour comparaison.

7.2. Réactivité de $H^{\bullet}$ / $C_3H_5^{\bullet}$ sur diamant

Les radicaux allyles seuls ne réagissent pas sur les substrats diamant (expériences réalisées pendant les études sur la réactivité de $CH_3^{\bullet}$). En présence d'hydrogène atomique, il est possible de déposer des couches de carbone amorphe pour des rapports $H^{\bullet}/C_3H_5^{\bullet}$ identiques à ceux utilisés sur silicium. Dans les mêmes conditions, la croissance du film de carbone est beaucoup plus lente sur diamant que sur silicium. La figure 36 présente la surface d'un substrat diamant avant et après un dépôt de carbone (température ambiante - 2 heures) observée en AFM. Dans les mêmes conditions, un film de carbone d'environ 1000 Å

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

d'épaisseur est déposé sur silicium. Au cours de cette expérience, le diagramme RHEED du substrat diamant disparaît lentement (disparition totale après environ 30 minutes), ce qui indique des vitesses de croissance de l'ordre de la dizaine d'angströms par heure. Le dépôt présente une rugosité prononcée. L'amplitude 'pic-vallée' est initialement de 4 et 20 Å dans les directions parallèles et perpendiculaires aux rainures de polissage (voir figure 37). Après croissance, on distingue difficilement les rainures de polissage du substrat et la rugosité est isotrope, d'une amplitude d'environ 25 Å.

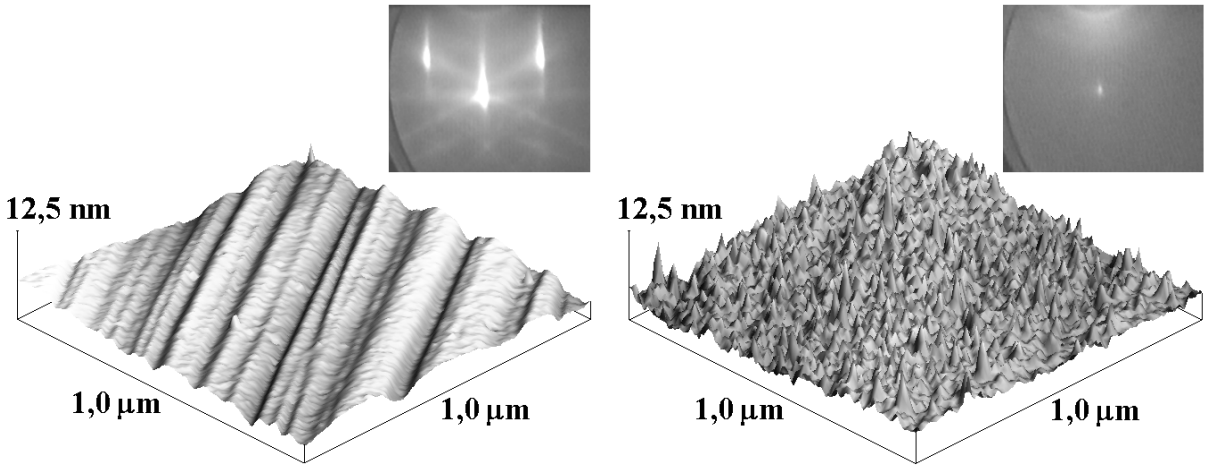


Figure 36 : diagramme de diffraction RHEED et microscopie AFM de la surface d'un substrat diamant avant et après dépôt de carbone (température ambiante - durée de 2 heures - flux de $H^{\bullet} \approx 1.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ - flux de $C_3H_5^{\bullet} \approx 5.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$).

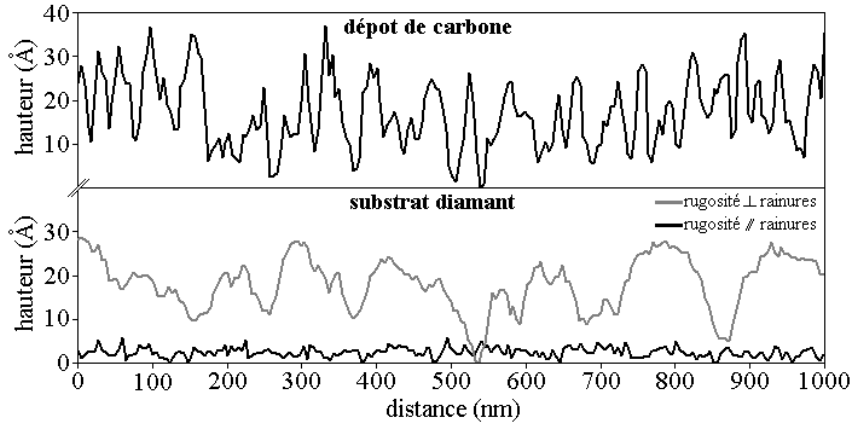


Figure 37 : mesures de la rugosité sur le substrat diamant et le dépôt de carbone.

La seconde différence par rapport aux croissances sur silicium est qu'il est possible de déposer du carbone amorphe quelle que soit la température du substrat diamant (essais de croissance depuis la température induite par le seul rayonnement des injecteurs jusqu'à une température de 1200°C). Pour les mêmes flux de précurseur ($H^{\bullet} \approx 1.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$ - $C_3H_5^{\bullet} \approx 5.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$), la vitesse de croissance diminue à plus haute température de substrat. Les diagrammes RHEED du substrat diamant mettent plus longtemps à disparaître (environ 1 heure à 800°C et 2 heures à 1200°C). La morphologie des films est similaire à celle présentée figure 36, mais la rugosité diminue à plus haute température (films moins épais après deux heures de croissance).

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

La figure 38 présente l'analyse XPS d'un film déposé sur un substrat diamant à une température de 900°C. Le spectre est comparé à celui du diamant, du graphite et du dépôt réalisé à température ambiante sur silicium. L'analyse XPS ne fait apparaître que le pic C 1s et une faible quantité d'oxygène (angle polaire de 65°). L'épaisseur du dépôt de carbone est faible et on analyse principalement le substrat diamant. L'échantillon ne se charge pas (C 1s centré à 284,70 eV) ce qui prouve que le dépôt possède un caractère métallique, contrairement à celui déposé à température ambiante sur silicium. La présence d'un pic satellite intense à environ + 6 eV correspond à la présence de carbone sp^2 (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$). Ceci est confirmé par les pics de pertes : en plus des pertes par excitation de plasmons de volume et de surface du substrat diamant, des pertes typiques du graphite sont visibles. Les dépôts de carbone réalisés à haute température sont assez différents de ceux réalisés sur silicium, présentant un caractère sp^2 beaucoup plus marqué. La température de croissance plus élevée favorise la déshydrogénation des radicaux adsorbés ou l'abstraction de l'hydrogène.

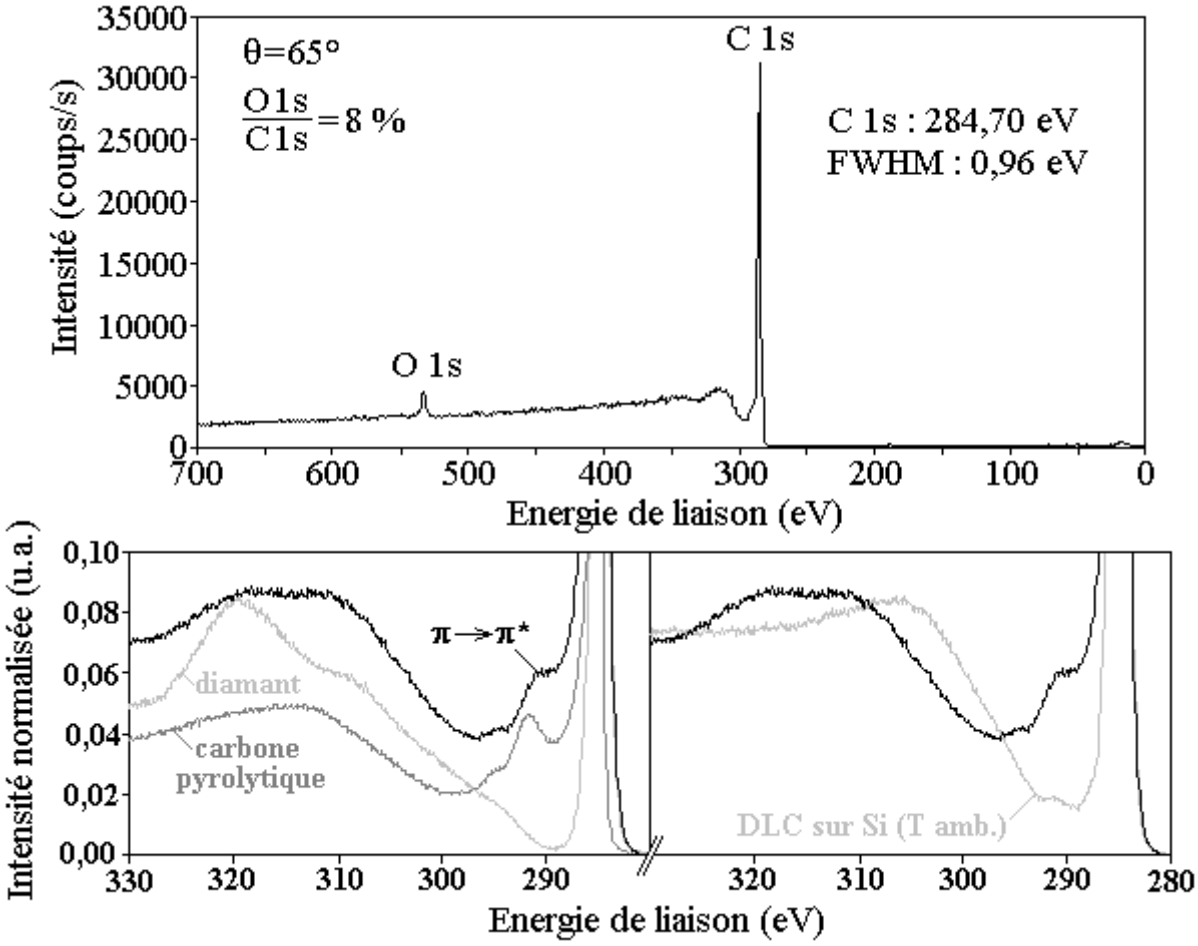


Figure 38 : analyse XPS d'un film de carbone amorphe déposé sur substrat diamant à 900°C (2 heures de croissance sous hydrogène atomique (plasma H_2 - 5 sccm - 600 W - flux de $H^\bullet \approx 1.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$) et radicaux allyles (5 sccm i-C_4H_8 - flux de $C_3H_5^\bullet \approx 5.10^{16}$ $cm^{-2}.s^{-1}$).

Des essais de croissance ont été réalisés en augmentant le rapport $H^\bullet/C_3H_5^\bullet$ afin de diminuer la présence de graphite au profit de la croissance de diamant. Dans la gamme de température explorée (température ambiante à 1200°C), on assiste à une transition abrupte entre la croissance du film de carbone et l'absence de réaction lorsque l'on augmente ce rapport (ou l'attaque des substrats diamant par l'hydrogène atomique pour des températures inférieures à 900°C).

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

8. Discussion et perspectives

8.1. Résumé des observations expérimentales

Malgré les nombreuses conditions de croissance étudiées, nous n'avons pas réussi à faire croître de films de diamant. Les surfaces diamant nous ont paru particulièrement inertes vis-à-vis des différents hydrocarbures et de l'hydrogène atomique. Les principales observations sont les suivantes :

1) l'hydrogène atomique permet de graver le carbone non-diamant avec une efficacité maximale à des températures de 500°C. Au delà, la probabilité d'érosion diminue au profit des réactions de recombinaison sur la surface. Le diamant est plus résistant à cette attaque que le carbone amorphe (au moins d'un facteur 100). Les surfaces diamant exposées à des flux d'hydrogène atomique de 1 à 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$ sont gravées à des températures inférieures à 900°C, mais sont stables à plus haute température.

2) les radicaux méthyles et, d'une manière plus générale, les hydrocarbures saturés et insaturés, ne permettent pas de déposer des films de carbone amorphe sur les surfaces diamant ou silicium, quelle que soit leur température (< 1300°C). Sur silicium, on observe la formation d'une couche de SiC à partir de 650°C et de quelques couches atomiques de carbone amorphe.

3) l'effet combiné d'un flux d'hydrogène atomique et d'un flux de radicaux méthyles ne permet pas la croissance de films de carbone à des vitesses significatives. Dans nos conditions, nous n'avons pas observé d'effets d'activation de la surface ou de déshydrogénation assistées par l'hydrogène atomique. L'effet de gravure semble prédominer, et l'ajout d'hydrogène atomique supprime la présence des quelques couches de carbone éventuellement déposées sur SiC par réaction avec les radicaux méthyles.

4) l'hydrogène atomique permet d'activer la polymérisation des radicaux insaturés sur la surface des substrats. Une faible quantité d'hydrogène est nécessaire pour activer ce processus ($H^{\bullet}/C_3H_5^{\bullet} \sim 1/5$). Au delà de ce rapport, l'effet de gravure prédomine et ne permet pas la croissance de diamant.

8.2. Discussion des résultats

Notons d'abord que les gaz précurseurs utilisés ne réagissent pas sur les surfaces diamant. Sur silicium, les hydrocarbures insaturés permettent la formation de SiC à des températures supérieures à 800°C. Ce résultat n'est pas surprenant pour CH_4 et C_2H_6 si on le compare avec les hautes températures nécessaires pour activer leur décomposition dans les injecteurs (molécules stables et saturées). Par contre, l'absence de réaction de i-C_4H_8 et des produits de décomposition tels que C_2H_4 et C_2H_2 sur les surfaces diamant est plus surprenante. Il a été démontré que la croissance pouvait être effectuée en déposant une couche de carbone amorphe sur la surface, puis en la convertissant en diamant sous flux de $H^{\bullet}$ [35]. Au vue de nos expériences, il ne parait pas possible de déposer cette couche de carbone par décomposition d'un hydrocarbure sur la surface. Nishimori et al [1] ont déjà démontré la très faible probabilité de décomposer le méthane sur les surfaces diamant. Ils ont obtenu des vitesses de croissance de 2-3 $Å.h^{-1}$ à des températures proches de la transition diamant-graphite en UHV (1350°C). Leurs films ne contiennent pas de carbone non-diamant, contrairement aux premières expériences réalisées à plus haute pression de CH_4 (0,1-500 Torr [36,37]). La croissance du film

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

se compose de deux étapes [19] (voir figure 39). La première est la désorption de l'hydrogène de la surface, formant des dimères π ou des sites radicalaires. Ce mécanisme limite la cinétique de croissance. La seconde est l'adsorption du méthane qui procède par le transfert d'un atome d'hydrogène sur la surface, formant un radical méthyle, qui peut s'adsorber sur un site radicalaire.

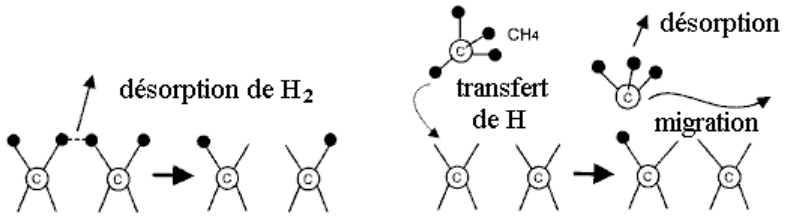


Figure 39 : mécanismes de croissance du diamant par décomposition de CH_4 d'après [18].

Nos résultats montrent que ni le méthane, ni les hydrocarbures de plus haut poids moléculaire ou insaturés ne se décomposent efficacement en surface. On pourrait, par contre, s'attendre à ce que les radicaux méthyles réagissent beaucoup plus vite que le méthane, notamment grâce à leur aptitude à libérer des sites radicalaires en surface (réaction d'abstraction) et à leur probabilité d'absorption plus élevée. Foord et al ont étudié la croissance de diamant en UHV avec des flux de $H^\bullet$ et $CH_3^\bullet$ [38]. Ils ont conclu qu'un des mécanismes de croissance majoritaire était la déshydrogénation des radicaux méthyles adsorbés, le rôle de l'hydrogène atomique étant négligeable (hormis pour attaquer le carbone amorphe co-déposé et stabiliser la structure sp^3). D'après leur études, les principaux mécanismes conduisant à la croissance de diamant à basse pression sont les suivants (d'après [38]) :

$$CH_3^\bullet(gaz) \rightarrow CH_3^\bullet(ads)$$

$$CH_3^\bullet(ads) + 2\ H^\bullet(gaz) \rightarrow CH_2H^\bullet(ads) + HH^\bullet(gaz)$$
$$CH_3^\bullet(ads) + H^\bullet(gaz) \rightarrow CH_3H^\bullet(gaz)$$

$$CH_3^\bullet(ads) \rightarrow C(ads) + H_2(gaz)$$

Ils concluent que la dernière réaction est très rapide à des températures supérieures à 800 K, et que l'étape d'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le radical adsorbé, généralement admise dans les mécanismes de croissance par CVD, n'est pas déterminante pour la synthèse de diamant à très basse pression. Dans leurs conditions, la vitesse de croissance est déterminée par la compétition entre la deuxième et la troisième réaction. Ceci est en contradiction avec nos résultats, qui n'ont pas mis en évidence la possibilité de déposer du carbone (diamant ou non) à des vitesses significatives, et cela quelle que soit la température des substrats silicium ou diamant. Notons qu'ils ont utilisé des flux de $CH_3^\bullet$ de l'ordre de 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$ (du même ordre de grandeur que les nôtres). Pour la croissance de diamant, ils ont également utilisé des flux d'hydrogène atomique estimés à 1.10^{17} $cm^{-2}.s^{-1}$ (échantillon placé à 5 mm de la cellule), ce qui suggère que son rôle ne se limite pas à graver le carbone amorphe.

Nos résultats indiquent qu'aux hautes températures nécessaires pour provoquer la désorption de l'hydrogène de la surface et la déshydrogénation des radicaux adsorbés, les vitesses de désorption des CH_3 sont trop rapides pour permettre le dépôt de carbone. A basse température, des mécanismes de condensation radicalaire auraient dû permettre la croissance de carbone amorphe hydrogéné, mais nous ne l'avons pas non plus observée. Sur les films a-C:H, le coefficient de collage des radicaux méthyles à basse température est faible, de l'ordre de 10^{-4} [39-41]. Il est limité par le nombre de sites radicalaires sur la surface. L'absence de dépôt

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

à basse température suggère donc :

- soit que les radicaux méthyles sont incapables de procéder à des réactions d'abstraction de l'hydrogène de surface (ce qui est peu probable étant donnée la plus grande stabilité des radicaux de surface par rapport à celle de $CH_3^{\bullet}$).

- soit que les radicaux méthyles attaquent les adsorbats à des vitesses égales ou supérieures à leur vitesse d'adsorption (expliqué ci-après).

L'activation des réactions de surface passe par la création de sites radicalaires, et l'hydrogène atomique permet généralement de remplir ce rôle (cf. chapitre II). Par exemple, la croissance de diamant par décomposition du méthane sur la surface est accélérée si des sites radicalaires sont créés sous flux d'hydrogène atomique ou par désorption assistée par impacts électroniques [42]. L'hydrogène atomique permet également d'augmenter la probabilité d'adsorption des radicaux méthyles [39-41]. Nous n'avons pas mis en évidence de conditions permettant d'activer le dépôt de carbone et nos différentes expériences suggèrent que le rôle dominant de l'hydrogène atomique est d'attaquer les adsorbats (moins de C adsorbé en XPS) et de diminuer leur temps de résidence sur la surface (épaisseur de SiC moindre). Ces résultats sont probablement la conséquence d'un flux d'hydrogène atomique trop faible, malgré nos efforts pour l'augmenter. D'après les mécanismes de croissance exposés dans le chapitre II, l'incorporation des radicaux adsorbés dans le réseau diamant requiert deux réactions d'abstraction successives (ou la formation de sites bi-radicalaires). Le flux d'hydrogène atomique doit être suffisamment important pour les réaliser avant la désorption thermique de ce dernier. Ceci suggère qu'une plus faible température, augmentant la durée de vie des radicaux en surface, faciliterait la croissance de diamant dans ces conditions. Certains auteurs [43] ont effectivement rapporté que la croissance de diamant avec un faible flux d'hydrogène atomique (plasma ECR) n'était possible qu'à basse température (environ 600°C).

Il existe donc une pression partielle d'hydrogène atomique en dessous de laquelle la croissance de diamant n'est pas possible. Quels sont les mécanismes qui en sont à l'origine ? Si l'on considère qu'une température minimale est nécessaire à la cristallisation du diamant [44-46], la vitesse de désorption des CH_3 impose une limite à la possibilité de croissance du diamant. Cet argument a été utilisé par plusieurs auteurs pour prédire une pression partielle d'hydrogène atomique minimale, en considérant une température limite de cristallisation de 750-900 K. Les estimations empiriques de ces différents auteurs correspondent à des flux d'hydrogène atomique variant de 1.10^{16} [45,46] à plus de 1.10^{19} $cm^{-2}.s^{-1}$ [44]. La première estimation, basée sur des systèmes plasma radio-fréquence post-décharge, est proche des flux obtenus dans notre système (et paraît sous-estimée). La deuxième valeur est déduite de divers expériences à basse pression ayant formées du diamant de bonne qualité cristallographique. On peut cependant s'interroger sur les raisons physiques de cette limite en température. Certains auteurs ont déposé des films de bonne qualité cristallographique à très basse température avec des mélanges 'conventionnels' H_2/CH_4 (135°C en HFCVD [47]). Si la vitesse de croissance diminue avec la température du substrat, principalement en raison de la cinétique d'abstraction de l'hydrogène par l'hydrogène atomique, les autres réactions élémentaires sont exothermiques (recombinaisons radicalaires). D'après nos expériences à basse température, aucun dépôt de diamant ou de carbone amorphe n'est observé sous faibles flux d'hydrogène atomique (vitesses de croissance inférieures à quelques angströms par heure). Un autre processus que la désorption thermique doit limiter la croissance de diamant à basse température.

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Nos expériences réalisées sur l'érosion du carbone amorphe et les mécanismes mis en jeu dans la croissance des DLC de type a-C:H [48,49] permettent d'apporter un élément de réponse. Lorsque le flux d'hydrogène atomique est trop faible pour incorporer les radicaux adsorbés et que la température est suffisamment basse pour limiter leur désorption thermique (Ea ≈ 56 kcal.mole^{-1}), les radicaux désorbent par relaxation des sites radicalaires. L'attaque des films de carbone procède à une vitesse maximale à des températures d'environ 800 K, ce qui a été mesuré par de nombreux auteurs (données compilées par Hsu [21]), et procède majoritairement par désorption de $CH_3^{\bullet}$ [22]. Ces mécanismes sont résumés dans le schéma présenté figure 40 et expliqués ainsi :

- à relativement basse température (à partir de 400 K) les sites radicalaires de surface sont instables et relaxent en éjectant un groupe adjacent CH_x (adsorbé ou formé par hydrogénation), ce qui permet de former une liaison π et d'abaisser l'énergie d'activation de la 'désorption' [48] (Ea ≈ 37 kcal.mole^{-1}).

- les doubles liaisons formées sont ensuite hydrogénées par addition d'hydrogène atomique et l'érosion continue lorsque des groupes CH_3 sont formés.

- à partir de 600 K, l'hydrogénation des liaisons π est en compétition avec la désorption de l'hydrogène (Ea ≈ 40 kcal.mole^{-1}), ce qui ralentit la vitesse d'érosion.

- la désorption thermique des groupes CH_3 par rupture de liaisons C-CH_3 n'est significative qu'à partir d'une température de 800 K [48].

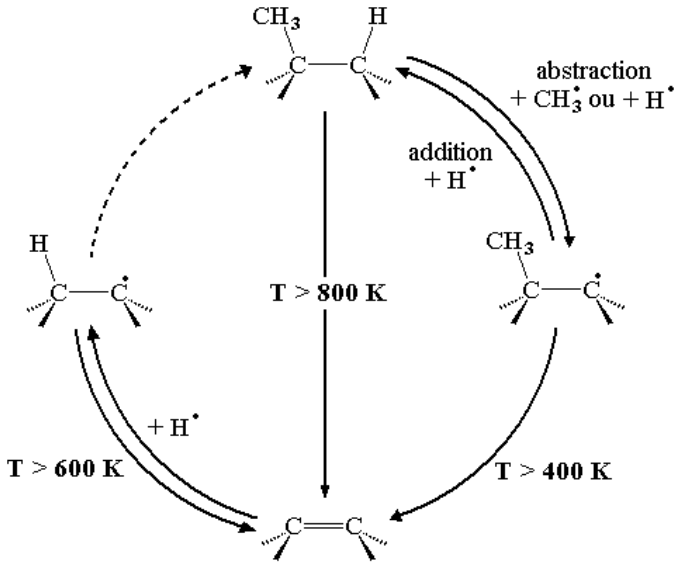


Figure 40 : résumé des différents mécanismes qui limitent la croissance des films DLC sous de faibles flux de radicaux (< 1.10^{16}cm^{-2}.s^{-1}), repris d'après [48].

Ces mécanismes permettent aux radicaux tels que $H^{\bullet}$ ou $CH_3^{\bullet}$ de graver le carbone amorphe à relativement basse température. L'attaque des films a-C:H par les radicaux $CH_3^{\bullet}$ a été observée à des températures supérieures à 600 K [39-41], alors qu'ils permettent une faible vitesse de croissance à plus basse température. Ceci explique que nous n'ayons pas observé la formation de carbone amorphe (notamment sur silicium), puisque la température induite par le rayonnement des cellules ne permet pas de travailler à moins de 400 K. L'activation de la croissance des films a-C:H grâce à l'hydrogène atomique a été observée par différents auteurs mais à des température inférieures à 400 K [39-41].

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

Les mécanismes décrits figure 40 peuvent également limiter la croissance de diamant. Si la durée de vie des radicaux méthyles adsorbés sur diamant est limitée par leur désorption thermique à T > 800 K, elle peut également l'être par la relaxation des sites radicalaires à plus basse température. Sur les surfaces diamant (100), l'énergie de la liaison π des dimères est faible, environ 20 kcal.mole^{-1} (contre 65 kcal.mole^{-1} dans l'éthylène). Sa formation devrait activer la désorption des CH_3 mais moins efficacement que sur les films DLC. Ce mécanisme nécessite cependant que la surface soit reconstruite en C(100)-(1x2)/(2x1):H. Si ce n'est pas le cas, la formation des liaisons σ des dimères peut abaisser fortement l'énergie d'activation de la désorption des CH_3. Pendant nos essais de croissance, peu de nos échantillons présentaient des diagrammes RHEED (2x1), ce qui signifie que la majorité de la surface n'était pas reconstruite. Cette absence de reconstruction est due à la présence d'une rugosité à faible échelle. En conséquence, la plupart des sites d'adsorptions sont encombrés. Cette gène stérique diminue également l'énergie de désorption des groupes CH_3.

8.3. Croissance à basse pression - processus chimique et physique

D'après les observations exposées ci-avant, la croissance de diamant requiert soit d'augmenter le flux d'hydrogène atomique, soit de provoquer la déshydrogénation des précurseurs ou leur incorporation par d'autres moyens physiques. Dans les procédés CVD, la structure sp^3 est stabilisée par des processus chimiques, sous des flux d'hydrogène atomique supérieurs à 10^{19} cm^{-2}.s^{-1}. Certains auteurs ont réussi à synthétiser des films de diamant à l'aide de flux de $H^\bullet$ et de $CH_3^\bullet$ en régime moléculaire [32,50,51]. Afin d'obtenir des flux d'hydrogène atomique suffisants, ils ont utilisé des sources plasmas dont la sortie d'effusion était limitée à quelques mm de diamètre et ont placé l'échantillon à environ 5 mm de la sortie de la cellule. Les flux ainsi obtenus sont de l'ordre de 10^{17} à 10^{18} cm^{-2}.s^{-1} [32,51]. Cette configuration prouve que des flux de $H^\bullet$ importants sont indispensables à la croissance de diamant avec $CH_3^\bullet$. Les dépôts de diamant obtenus par ces différents auteurs contiennent un fraction significative de carbone sp^2. Les flux de 10^{19} cm^{-2}.s^{-1} nécessaires à la croissance de diamant de bonne qualité [44] semblent difficiles à atteindre en EJM.

La croissance de diamant dans des milieux gazeux contenant une forte proportion d'oxygène est réalisée dans les systèmes à combustion de flamme (torche oxyacétylène : C_2H_2:O_2) et dans les systèmes MWCVD (mélange CH_4:CO de 50:50). Dans les premiers, l'effet de l'oxygène est d'activer la phase gaz par des réactions de combustion ($C_2H_2+O_2$=>2 CO+H_2) ; cette activation se retrouve dans tous les systèmes conventionnels où une faible quantité d'oxygène est ajoutée [52]. Il n'est pas exclu que les réactions de surface soient modifiées par l'adsorption de CO, dont la désorption (de -CO ou de groupes aldéhydes -COH) active la dynamique de la surface [53] (croissance à basse température). La croissance de diamant dans les systèmes CVD basse pression est souvent améliorée lorsqu'une faible quantité d'oxygène (R-OH, CO, O_2...) est ajoutée dans le mélange gazeux. Cet effet peut être dû à la formation de radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ [54,55]. Ces radicaux permettent de graver le carbone non-diamant et de libérer des sites radicalaires (réactions d'abstraction) avec une efficacité supérieure à celle de $H^\bullet$ [56]. Dans les systèmes plasma ECR, les mélanges gazeux contenant de l'oxygène permettent la croissance de diamant [57,58] à des pressions environ dix fois inférieures à celles nécessaires en leur absence. L'effet de l'oxygène sur les réactions de surface et sa structure est moins étudié que celui de l'hydrogène atomique, mais il n'est pas exclu que ces radicaux puissent faciliter la croissance de diamant en EJM. On peut comparer les cinétiques d'abstraction de H sur diamant et sur l'isobutane (i-C_4H_{10}). Les réactions

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

d'abstraction par l'hydrogène atomique possèdent une énergie d'activation de 6,7 kcal.mole^{-1} alors qu'elle est inférieure à 2 kcal.mole^{-1} avec $OH^{\bullet}$ et inférieure à 1 kcal.mole^{-1} avec $Cl^{\bullet}$. Ces radicaux facilitent donc les réactions d'abstraction de H à basse température. Par exemple, en absence de réaction en phase gaz, les $OH^{\bullet}$ peuvent être générés par décomposition thermique de peroxyde d'hydrogène sur un filament chaud d'iridium, ou en introduisant de l'oxygène dans le plasma d'hydrogène.

Une autre solution consiste à n'utiliser l'hydrogène atomique ou l'oxygène que pour attaquer le carbone non-diamant et à activer le dépôt sans leur assistance. La conversion des radicaux adsorbés en carbone requiert une déshydrogénation qui peut être assistée par impact électronique [42] ou par le rayonnement UV. Une autre solution consiste à assister la formation de carbone sp^3 par des processus physiques, comme c'est le cas dans les procédés de croissance de DLC de type ta-C. Ces films contiennent presque uniquement du C sp^3 ('nano-diamant'), formé par l'impact des ions carbone ou hydrocarbonés sur la surface du film. Les ions d'une énergie cinétique d'environ 100 eV et des rapports ions/neutres maximum [49] permettent d'optimiser le taux de C sp^3. La gravure ionique repose principalement sur l'énergie de cohésion des atomes, qui est identique pour les sites sp^2 et sp^3. Ce processus physique ne repose donc pas sur la gravure du carbone sp^2. De même, le déplacement préférentiel des carbones sp^2 par l'impact des ions n'est pas un phénomène prépondérant (les limites de déplacement sont de 35 eV pour le C sp^2 et de 40 eV pour le sp^3 [59]). Il semble qu'un procédé de sub-implantation accroisse la densité du film sous la surface, favorisant la configuration sp^3. La croissance de diamant sur substrat silicium a déjà été observée avec des ions C^+ de 60-180 eV à température ambiante [60]. De même, la formation de diamant dans SiC a été réalisée à des énergies bien supérieures (plusieurs dizaines de keV [61,62]). Ces mécanismes de croissance induisent néanmoins de nombreux défauts (lacunes, dislocations...) et se révèlent donc inappropriés pour les applications électroniques. Notons cependant que des ions de plus faible énergie (quelques dizaines d'eV) peuvent augmenter la probabilité d'incorporation des précurseurs hydrocarbonés et favoriser leur déshydrogénation.

Récemment, la croissance de diamant assistée par ablation laser a été démontrée. Les impulsions laser très courtes et de forte intensité permettent de vaporiser des cibles et de produire des jets plasma intenses. La vaporisation de cibles de graphite génère des ions carbone dont l'énergie est proportionnelle aux flux du laser ; elle est notamment utilisée pour déposer des film ta-C. La croissance de diamant a été démontrée [63,64] sous une atmosphère d'oxygène (0,15 Torr). La 'plume' est essentiellement composé de C_2 d'une énergie cinétique d'environ 10 eV et la température du substrat est d'environ 500-750°C. Des films de diamant peuvent également être formés sous atmosphère d'hydrogène (4 Torr). Dans ce cas, les ions sont ralentis par les collisions avec l'hydrogène, ce qui conduit à la formation de 'diamant amorphe' [64]. Ces résultats et ceux basés sur l'effet de la longueur d'onde du laser [65], suggèrent que l'énergie cinétique des précurseurs jouent un rôle important dans la formation de diamant bien cristallisé (dans ces conditions).

8.4. Expériences et développements récents

Nos expériences ont mis en évidence la faible réactivité des radicaux $CH_3^{\bullet}$ dans nos conditions. Il parait difficile d'augmenter nos flux de $H^{\bullet}$ de plusieurs ordres de grandeur pour activer leurs réactions sur les surfaces diamant et silicium. Nous avons donc préféré, dans un premier temps, étudier la réactivité d'autres précurseurs hydrocarbonés. Le but est de générer un précurseur dont la probabilité d'adsorption et le temps de résidence sur la surface soient

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

élevés. Le carbone atomique remplie ces conditions, mais son caractère poly-radicalaire peut faciliter la formation de graphite et il est difficile d'obtenir des flux importants (évaporation par canon à électrons). Les bi-radicaux $CH_2^{\bullet\bullet}$ peuvent être des précurseurs intéressants :

- ils peuvent s'insérer directement dans les liaisons C-H de surface ou dans la liaison π d'un dimère.

- s'ils s'adsorbent sur un site radicalaire, le groupe formé ($-CH_2^{\bullet}$) ne désorbe pas à des vitesses significatives et peut s'insérer directement dans les dimères hydrogénés (mécanisme de Garrison et al).

- la libération d'un site radicalaire à proximité de ce groupe suffit pour l'incorporer en diamant selon le mécanisme de Harris.

La décomposition thermique de précurseurs stables (hydrocarbures saturés) nécessite des températures élevées, ce qui active celle des radicaux en carbone et en hydrogène. Ce problème est d'autant plus marqué pour les $CH_2^{\bullet\bullet}$ dont l'enthalpie libre de formation est beaucoup plus élevée. Leur production requiert d'utiliser des précurseurs instables, tels que l'azométhane (CH_2N_2), la diazirine (CH_2N_2) ou le kétène (CH_2CO). Ces espèces sont très instables (explosives), toxiques et doivent être conservées à basse température. Le kétène polymérise naturellement en dikétène, qui est relativement stable à température ambiante. La décomposition thermique du dikétène peut donner les produits thermodynamiques ou cinétiques présentés figure 41.

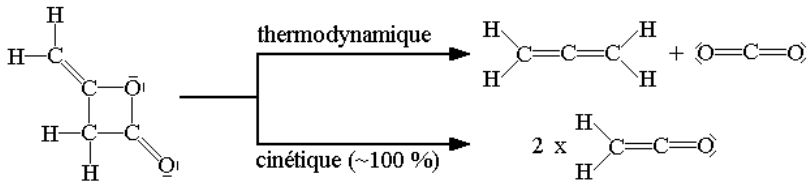


Figure 41 : décomposition thermique du dikétène.

La réaction de décomposition thermique est concertée et forme principalement les produits cinétiques. Les premières mesures en spectrométrie de masse (voir figure 42) ont montré sa conversion en kétène avec une efficacité proche de 100 % à des températures de 850-900°C (thermocouple VHTI). Le kétène se décompose à son tour : $CH_2CO \rightarrow CH_2^{\bullet\bullet} + CO$. Les bi-radicaux méthylènes étant très réactifs, une majorité se décompose en carbone dans l'injecteur ou s'adsorbe sur les parois du bâti. Nous avons détecté leur présence en spectrométrie à ionisation de seuil et des investigations plus précises sont en cours.

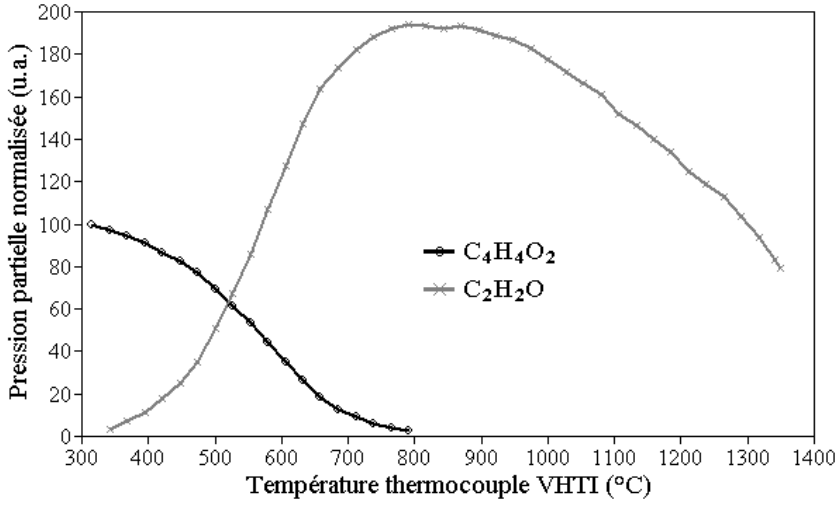


Figure 42 : évolution de la pression de $C_4H_4O_2$ et de celle de C_2H_2O avec la température du VHTI.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

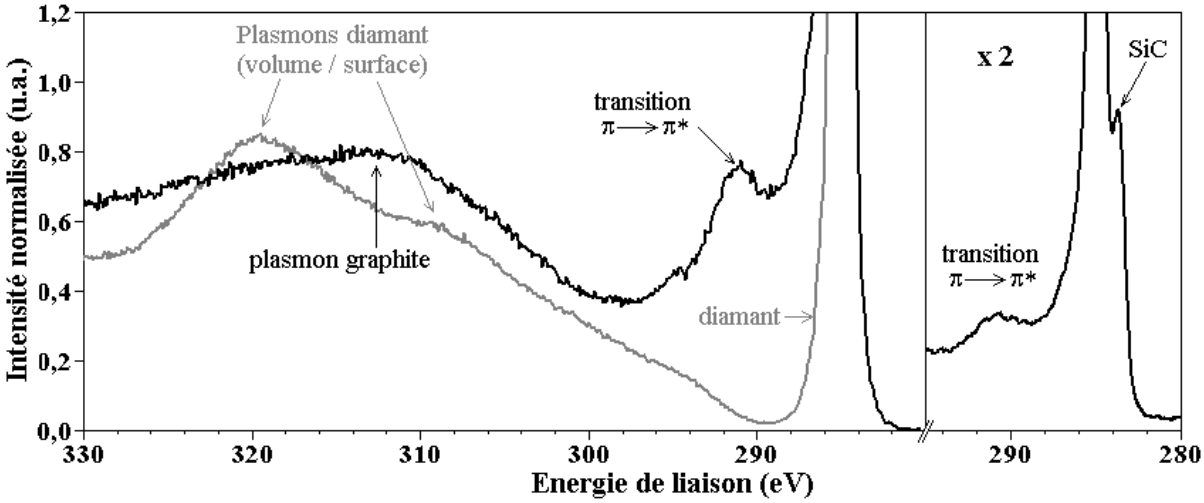


Figure 43 : Spectres XPS sur C 1s montrant le dépôt de carbone de type graphite sur substrat diamant (à gauche) et silicium (à droite).

Les premiers essais de croissance avec ces radicaux montrent qu'ils sont beaucoup plus réactifs que $CH_3^{\bullet}$ et $C_3H_5^{\bullet}$: ils permettent de déposer des films de carbone, dont la nature est proche du graphite, sur substrats silicium et diamant (voir figure 43). Les vitesses de croissance sont de quelques dizaines d'angströms par heure pour des flux de précurseur de quelques sccm. Des expériences sont en cours pour déterminer si certaines conditions de températures et l'addition d'hydrogène atomique permettent de déposer du diamant.

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

9. Biliographie

[1] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Diamond Epitaxial Growth by Gas-Source Molecular Beam Epitaxy with Pure Methane », Japanese Journal of Applied Physics 34 (1995) L1297-L1300

[2] D. A. Shirley, « High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold », Physical Review B 5(12) (1972) 4709-4714

[3] N. Martensson, R. Nyholm, H. Calen, J. Hedman, B. Johansson, « Electron-spectroscopic studies of the Cu_xPd_{1-x} alloy system : chemical-schift effetcs and valence-electron spectra », Physical Review B 24(4) (1981) 1725-1738

[4] G. Beamson, D. T. Clark, J. Kendrick, D. Briggs, « Observation of vibrational asymmetry in the high resolution monochromatized XPS of hydrocarbon polymers », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 57(1) (1991) 79-90

[5] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, « Calculations of electron inelastic mean free paths for 31 materials », Surface and Interface Analysis 11(11) (1988) 577-589

[6] D. Briggs, M. P. Seah, « Practical Surface Analysis », 2nd Edition, vol.1, Wiley

[7] L. Diederich, O. M. Küttel, P. Ruffieux, Th. Pillo, P. Aebi, L. Schlapbach, « Photoelectron emission from nitrogen- and boron-doped diamond (100) surfaces », Surface Science 417 (1998) 41–52

[8] R. Graupner, F. Maier, J. Ristein, L. Ley, Ch. Jung, « High-resolution surface-sensitive C 1s core-level spectra of clean and hydrogen-terminated diamond (100) and (111) surfaces », Physical Review B 57(19) (1998) 12397

[9] K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, P. Bergonzo, C. Mer, « Surface electronic states of the partially hydrogenated diamond C(100)-(2x1):H surface », Physical Review B 63 (2001) 165421

[10] K. Bobrov, A. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, A. Hoffman, « Atomic-scale visualization and surface electronic structure of the hydrogenated diamond C(100)-(2x1):H surface », Physical Review B 68 (2003) 195416

[11] W. M. Lau, L. J. Huang, I. Bello, Y. M. Yiu, S. T. Lee, « Modification of surface band bending of diamond by low energy argon and carbon ion bombardment », Journal of Applied Physics 75 (1994) 3385.

[12] W. J. P. Enckevort, H. J. van Halewijn, « Technology of diamond surfaces : general remarks », Properties and Growth of Diamond IEE (1993)

[13] J. H. Scofield, « Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8 (1976) 129-137

[14] R. E. Thomas, R. A. Rudler, R. J. Markunas, « Thermal desorption from hydrogénated and oxygenated diamond (100) surfaces », Journal of Vacuum Science and Technology A 10 (1992) 2451-2457

[15] T. Ando, Y. Yamamoto, M. Ishii, M. Kamo, Y. Sato, « Vapour-phase oxidation of diamond surfaces in O_2 studied by diffuse reflectance Fourier -transform infrared and temperature-programmed desorption spectroscopy », Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 89 (1993) 3635-3640

[16] G. Speranza, N. Laidani, « Measurement of the relative abundance of sp2 and sp3 hybridised atoms in carbon based materials by XPS : a critical approach. Part I », Diamond and Related Materials 13 (2004) 445–450

[17] G. Speranza, N. Laidani, « Measurement of the relative abundance of sp2 and sp3 hybridised atoms in carbon-based materials by XPS : a critical approach.Part II », Diamond and Related Materials 13 (2004) 451–458

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[18] G. A. Abbas, P. Papakonstantinou, J. A. McLaughlin, « X-ray reflectivity, photoelectron and nanoindentation studies of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films synthesized by double bend cathodic arc », Diamond and Related Materials 13 (2004) 1486–1490

[19] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Methane adsorption and hydrogen isothermal desorption kinetics on a C(001)–(1x1) surface », Journal of Vacuum Science and Technology A 13(6) (1995) 2781-2786

[20] A. V. Hamza, G. D. Kubiak, R. H. Stulen, « Hydrogen chemisorption and the structure of the diamond C(100)-(2x1) surface », Surface Science 237 (1990) 35-52

[21] W. L. Hsu, « Chemical erosion of graphite by hydrogen impact : A summary of the database relevant to diamond film growth », Journal of Vacuum Science and Technology A 6(3) (1988) 1803-1811

[22] E. Viettzke, K. Klaskamp, V. Philipps, G. Esser, P. Wienhold, J. Winter, « Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen », Journal of Nuclear Materials 145/147 (1987) 443

[23] S. Nishino, J. A. Powell, H. A. Will, « Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices », Applied Physics Letters 42(5) (1983) 460-462

[24] M. S. Hu, L. S. Hong, « Surface carbonization of Si(111) by C_2H_2 and the subsequent SiC(111) epitaxial growth from SiH_4 and C_2H_2 », Journal of Crystal Growth 265 (2004) 382–389

[25] K. Zekentes, R. Callec, K. Tsagarak, B. Sagnes, G. Arnaud, J. Pascual, J. Camassel, « Carbonization of Si surfaces by solid source molecular beam epitaxy », Materials Science and Engineering B29 (1995) 138-141

[26] N. Sieber, B. F. Mantel, Th. Seyller, J. Ristein, L. Ley, T. Heller, D. R. Batchelor, D. Schmeißer, « Electronic and chemical passivation of hexagonal 6H–SiC surfaces by hydrogen termination », Applied Physics Letters 78(9) (2001) 1216-1218

[27] Th. Seyller, N. Sieber, R. Graupner, L. Ley, A. Tadich, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, M. Polcik, « Hydrogen terminated 4H-SiC(1-100) and (11-20) surfaces studied by synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy », in preparation for Phys. Rev. B.

[28] E. C. Sanchez, S. Sibener, « Low-temperature growth of epitaxial β-SiC on Si (100) using supersonic molecular beams of methylsilane », Journal of Physical Chemistry B 106 (2002) 8019-8028

[29] C. J. Mogab, H. J. Leamy, « Conversion of Si to epitaxial SiC by reaction with C_2H_2 », Journal of Applied Physics 45(3) (1974) 1075-1084

[30] Y. Sun, T. Miyasato, N. Sonoda, « Outdiffusion of the excess carbon in SiC films into Si substrate during film growth », Journal of Applied Physics 84(11) (1998) 6451-6453

[31] Y. Sun, T. Miyasato, « Characterization of cubic SiC films grown on thermally oxidized Si substrate », Journal of Applied Physics 84(5) (1998) 2602-2611

[32] J. S. Foord, K. P. Loh, N. K. Singh, R. B. Jackman, G. J. Davies, « Growth and mechanistic studies of diamond formation by chemical beam epitaxy using methyl and acetylene precursors », Journal of Crystal Growth 164 (1996) 208-213

[33] S. Lopez, H. M. Dunlop, M. Benmalek, G. Tourbillon, M. S. Wong, W. D. Sproul, « XPS, XANES and ToF-SIMS Characterization of reactively magnetron-sputtered carbon nitride films », Surface and Interface Analysis 25 (1997) 827-835

[34] T. Miyazawa, S. Misawa, S. Yoshida, S.-I. Gonda, « Preparation and structure of carbon film deposited by a mass-separated C^+ ion beam », Journal of Apllied Physics 55(1) (1984) 188-193

© 2005 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[35] M. A. Kelly, D. S. Olson, S. Kapoor, S. B. Hagstrom, « Diamond growth by a new method based upon sequential exposure to atomic carbon and hydrogen », Applied Physics Letters 60(20) (1992) 2502-2504
[36] W. G. Eversole, U.S. Patent 3030188 (1958)
[37] J. C. Angus, H. A. Will, W. S. Stanko, « Growth of diamond seed crystals by vapor deposition », Journal of Applied Physics 39 (1968) 2915
[38] J. S. Foord, K. P. Loh, N. K. Singh, R. B. Jackrnan, G. J. Davies, « Growth and mechanistic studies of diamond formation by chemical beam epitaxy using methyl and acetylene precursors », Journal of Crystal Growth 164 (1996) 208-213
[39] A. von Keudell, « Formation of polymer-like hydrocarbon films from radical beams of methyl and atomic hydrogen », Thin Solid Films 402 (2002) 1-37
[40] A. von Keudell, M. Meier, T. Schwarz-Selinger, « Simultaneous interaction of methyl radicals and atomic hydrogen with amorphous hydrogenated carbon films, as investigated with optical in situ diagnostics », Applied Physics A 72 (2001) 551-556
[41] A. von Keudell, W. Jacob, « Elementary processes in plasma–surface interaction : H-atom and ion-induced chemisorption of methyl on hydrocarbon film surfaces », Progress in Surface Science (2004) Article in press
[42] T. Nishimori, H. Sakamoto, Y. Takakuwa, S. Kono, « Effects of electron and atomic hydrogen irradiation on gas-source molecular beam epitaxy of diamond with pure methane », Diamond ans Related Materials 6 (1997) 463-467
[43] J. Suzuki, H. Kawarada, K. -S. Mar, J. Wei, Y. Yokota, A. Hiraki, « The synthesis of diamond films at lower pressure and lower temperature using magneto-microwave plasma CVD », Japanese Journal of Applied Physics 28 (1989) L281
[44] C. A. Wolden, K. K. Gleason, « On the pressure limits of diamond chemical vapor deposition », Diamons and Related materials 5 (1996) 1503-1508
[45] K. Teiia, M. Hori, T. Goto, « Diagnostic and analytical study on a low-pressure limit of diamond chemical vapor deposition in inductively coupled CO–CH4–H2 plasmas », Journal of Applied Physics 95(8) (2004) 4463-4470
[46] K Teii, « Prediction of a threshold density of atomic hydrogen for nanocrystalline diamond growth at low pressures », Chemical Physics Letters 389 (2004) 251-254
[47] M. Ihara, H. Maeno, K. Miyamoto, H. Komiyama, « Diamond deposition on silicon surfaces heated to temperature as low as 135 °C », Applied Physics Letters 59(12) (1991) 1473-1475
[48] J. Küppers, « The hydrogen surface chemistry of carbon as a plasma facing material », Surface Science Reports 22 (1995) 249-321
[49] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281
[50] S. S. Lee, D. W. Minsek, D. J. Vestyck, P. Chen, « Growth of diamond from atomic hydrogen and a supersonic free jet of methyl radicals », Science 263 (1994) 1595-1598
[51] C. M. Donnelly, A. Al-Jibouri, R. W. McCullough, J. Gedes, « Twin atom source reactor for studies of diamond film growth », Diamond and Related Materials 5 (1996) 281-285
[52] S. J. Harris, A. M. Weiner, « Effetcs of oxygène on diamond growth », Applied Physics Letters 55 (1989) 2179-2181
[53] J. R. Petherbridge, « Diagnostics of microwawe activated novel gas mixtures for diamond chemical vapour deposition », Thesis (2002) University of Bristol.
[54] M. Kadono, T. Inoue, A. Miyanaga, S. Yamanaki, « CH_3OH concentration and total pressure dependence of diamond films formed from CH_3OH-H_2 mixed gas by magnet active microwawe plasma chemical vapor deposition », Japanese Journal of Applied Physics 32 (1993) 3231-3236

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thèse de Thomas Gehin, Lille 1, 2004

[55] R. A. Rudder, G. C. Hudson, J. B. Posthill, R. E. Thomas, R. C. Hendry, D. P. Malta, T. D. Humphreys, R. J. Nemanich, « Chemical vapor deposition of diamond films from water vapor rf-plasma discharges », Applied Physics Letters 60 (1992) 329-331

[56] T.-H. Kim, T. Kobayashi, « Effects of oxygen added to reagent gas on chemical vapour deposition of diamond thin films », Japanese Journal of Applied Physics 33 (1994) L459-L462

[57] S. Jin, T. D. Moustakas, « Electrical conductivity studies of diamond films prepared by electron cyclotron resonance microwawe plasma », Applied Physics Letters 63 (1993) 2354-2356

[58] J. Suzuki, H. Kawarda, K. S. Mar, J. Wei, Y. Yokota, A. Hiraki, « The synthesis of diamond films at lower pressure and lower temperature using magneto-microwawe plasma chemical vapor deposition », Japanese Journal of Applied Physics 28 (1989) L281-L283

[59] H. J. Steffen, S. Marton, J. W. Rabelais, « Displacement energy threshold for Ne^+ irradiation of graphite », Physical Review Letters 68(11) (1992) 1726-1729

[60] J. L. Robertson, S. C. Moss, Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, G. D. Lempert, E. Rpoport, « Epitaxial growth of diamond films on Si(111) at room temperature by mass-selected low-energy C^+ beams », Science 243 (1989) 1047-1050

[61] V. Heera, W. Skorupa, B. Pecz, L. Dobos, « Ion beam synthesis of graphite and diamond in silicon carbide », Applied Physics Letters 76(20) (2000) 2847-2849

[62] I. M. Buckley-Golder, R. Bullough, M. R. Hayns, J. R. Willis, R. C. Piller, N. G. Blamires, G. Gard, J. Stephen, « Post-processind of diamond and diamond films : a review of some harwell works » Diamond and Related Materials 1 (1991) 43-50

[63] M. Yoshimoto, M. Furusawa, K. Nakajima, M. Takakura, Y. Hishitani, « Diamond film growth in an oxygen atmosphere », Diamond and Related Materials (10) 2001 295-299

[64] T. Hara, T. Yoshitake, T. Fukugawa, L. Zhu, M. Itakura, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, K. Nagayama, « Consideration of diamond film growth on various orientation substrates of diamond in oxygen and hydrogen atmospheres by reactive pulsed laser deposition », Diamond and Related Materials 13 (2004) 622-626

[65] M. C. Polo, J. Cifre, G. Sanchez, R. Aguiar, M. Varela, J. Esteve, « Pulsed laser deposition of diamond from graphite target », Applied Physics letters 67(4) 1995 485-487

© 2005 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Conclusion

La synthèse de films de diamant est principalement réalisée par dépôt chimique en phase vapeur. Par rapport à cette technique, l'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) présente plusieurs avantages. Opérant en ultra-vide, elle permet de limiter l'incorporation d'impuretés et d'utiliser des techniques d'analyse pendant la croissance des films. L'EJM permet également de contrôler indépendamment la nature chimique et les flux des diverses espèces nécessaires à la synthèse, ce qui devrait faciliter le dopage du diamant. Au cours de cette thèse, un bâti d'Epitaxie par Jets Moléculaires a été mis en place et développé pour étudier la synthèse de diamant.

La première partie de cette étude a consisté à mettre au point et à caractériser des sources d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles, espèces qui permettent la croissance de diamant dans la plupart des systèmes CVD. L'activation des gaz précurseurs par différents injecteurs a été analysée en spectrométrie de masse à ionisation de seuil, ce qui a permis de mesurer les flux des espèces radicalaires sur le substrat. L'hydrogène atomique est généré par dissociation thermique de H_2 ou dans des décharges plasma. Le craqueur thermique permet de dissocier environ 1 % de l'hydrogène. A la température maximale du filament (1800°C), son efficacité est fixée par la pression d'hydrogène dans l'étage de craquage. La faible conductance de cette cellule (géométrie de type 'tube fin') limite donc les débits de H_2 à moins de 1 sccm. Le gaz est étroitement distribué sur le substrat, ce qui permet d'obtenir des flux de $H^\bullet$ de l'ordre de 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}$. La cellule plasma radio-fréquence post-décharge permet d'utiliser des débits plus importants, de 3 à 10 sccm, et de convertir 5 à 15 % de H_2 en $H^\bullet$. Etant donné le différentiel de pression entre la cavité de la cellule et le bâti d'épitaxie, la détente du gaz élargit la distribution angulaire des espèces gazeuses. Nous avons montré, par des mesures de profil d'érosion de films de carbone amorphe, que le gaz peut être guidé, permettant d'obtenir des flux de $H^\bullet$ de l'ordre de 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$. Etant donnée la compétition entre les recombinaisons de $H^\bullet$ sur les parois et la focalisation du gaz, il semble difficile d'obtenir des flux beaucoup plus élevés tout en restant dans des conditions d'EJM.

Différents injecteurs thermiques ont été testés pour générer des radicaux méthyles à partir de plusieurs gaz précurseurs. La formation de $CH_3^\bullet$ est en compétition avec la décomposition totale du précurseur en carbone et en hydrogène. Ainsi le méthane ne se décompose qu'à très haute température en régime moléculaire et forme principalement du carbone et de l'hydrogène. Nous avons montré qu'en augmentant la pression dans l'étage de craquage, il est possible de le dissocier à plus basse température et d'augmenter la production de $CH_3^\bullet$. Nous avons obtenu des flux de $CH_3^\bullet$ de l'ordre de 1.10^{15} $cm^{-2}.s^{-1}.sccm^{-1}$ pour des débits de méthane inférieurs à 5 sccm, sans formation significative de produits de recombinaisons (hydrocarbures en C_xH_y $x>1$). L'éthane se décompose à plus basse température que le méthane ($E_{C-C} < E_{C-H}$) et permet de générer des $CH_3^\bullet$ en régime moléculaire. Cependant, il se forme également des produits de déshydrogénation comme C_2H_4 et C_2H_2, sur lesquels les radicaux $CH_3^\bullet$ s'additionnent aux pressions plus élevées. Nous avons également étudié l'activation de précurseurs qui favorisent la production de $CH_3^\bullet$ associée à la formation de radicaux moins instables que $H^\bullet$ et $CH_3^\bullet$. La décomposition de l'isobutène i-C_4H_8 permet de générer des flux de $CH_3^\bullet$ d'environ 2.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}.sccm^{-1}$, et s'accompagne de la formation de radicaux allyles $C_3H_5^\bullet$. Cependant, la réaction de ces radicaux sur le précurseur insaturé conduit à la formation de composés de plus haut poids moléculaire dans des proportions non négligeables. La décomposition thermique de l'acétone CH_3-CO-CH_3 est facilitée par la libération de monoxyde de carbone CO très stable. Nos injecteurs permettent de dissocier la quasi-totalité de ce précurseur pour des débits de quelques sccm, et de générer

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

des flux de $CH_3^\bullet$ du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec i-C_4H_8 sans former de produits de condensation.

La deuxième partie expérimentale de cette étude a consisté à étudier la croissance de diamant en EJM. Dans ce but, nous avons commencé par analyser la réactivité de $H^\bullet$ et de $CH_3^\bullet$ sur substrat silicium et diamant. Sur silicium, les radicaux $CH_3^\bullet$ permettent de former des carbures à basse température (650°C). La croissance et la morphologie de ces films de SiC dépendent de la température du substrat et des flux de $CH_3^\bullet$. On observe un dépôt de carbone qui est limité à quelques couches atomiques d'épaisseur quelles que soient les conditions expérimentales. Sur les substrats diamant, les radicaux méthyles ne permettent ni la croissance de diamant, ni celle d'autres formes de carbone à des vitesses significatives. L'absence de réactivité des radicaux $CH_3^\bullet$ sur ces surfaces est attribuée à une faible probabilité d'adsorption et à une cinétique de désorption thermique supérieure à celle de leur déshydrogénation. Même à plus basse température, aucun dépôt n'est observé. Dans ce cas, leur désorption est probablement activée par la relaxation des sites radicalaires formés suite à l'abstraction d'hydrogène sur la surface.

L'hydrogène atomique est également censé activer la réactivité des radicaux méthyles en créant des sites radicalaires sur la surface et sur les adsorbats. Dans nos conditions, le principal effet de l'hydrogène atomique est d'augmenter la vitesse de désorption et de graver le carbone éventuellement déposé. Nous avons étudié l'aptitude de l'hydrogène atomique à graver le carbone amorphe et le diamant. La vitesse d'attaque du carbone amorphe dépend fortement de la température et présente un maximum à 800 K (probabilité d'érosion de $\sim 10^{-2}$). La gravure du diamant est extrêmement lente, mais on observe une augmentation de la rugosité des surfaces à des températures inférieures à 1200 K. La vitesse d'érosion est de quelques angströms par heure pour des flux de $H^\bullet$ d'environ 1.10^{16} $cm^{-2}.s^{-1}$. L'absence de croissance avec le système $H^\bullet$ / $CH_3^\bullet$ est interprétée en considérant que les flux de $H^\bullet$ utilisés sont trop faibles pour permettre un effet d'activation. En effet, la croissance de diamant requiert deux abstractions d'hydrogène successives sur des sites adjacents ou la formation de sites bi-radicalaires en surface. Les flux de $H^\bullet$ utilisés sont insuffisants pour réaliser ces étapes élémentaires avant la désorption des adsorbats et c'est l'effet de gravure qui prédomine. Par contre, l'hydrogène atomique permet d'activer la réactivité des radicaux insaturés $C_3H_5^\bullet$. Il provoque des réactions de polymérisation assistées par la création de sites radicalaires. Des films de carbone amorphe hydrogénés hautement réticulés (a-C:H) peuvent être déposés à température ambiante sur silicium. Sur diamant, le système $H^\bullet$ / $C_3H_5^\bullet$ permet de déposer du carbone amorphe avec un caractère graphite (C sp^2) d'autant plus marqué que la température est élevée. Lorsque les flux de $H^\bullet$ et de $C_3H_5^\bullet$ sont ajustés de façon à éviter le dépôt de carbone amorphe, la croissance de diamant n'est pas observée.

Nos études font ressortir le caractère particulièrement inerte des surfaces diamant et la faible réactivité des radicaux $CH_3^\bullet$, en présence ou non de $H^\bullet$. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs qui ont récemment estimé les flux de $H^\bullet$ minimum pour activer la formation de diamant à 10^{17}-10^{19} $cm^{-2}.s^{-1}$. Le système $H^\bullet$ / $CH_3^\bullet$ se révèle donc inapproprié pour la synthèse de diamant en EJM, car il requiert des flux difficilement accessibles à très basse pression. La croissance de films de diamant en EJM nécessite de développer des systèmes permettant d'accroître les flux de $H^\bullet$, ou d'utiliser conjointement des radicaux facilitant les réactions d'abstraction à basse température (halogènes atomiques ou radicaux hydroxyles par exemple). Il parait également nécessaire d'augmenter la réactivité des précurseurs carbonés et en particulier d'utiliser des radicaux (tels que CH_x x=0-2) pouvant s'adsorber ou s'incorporer sans l'assistance de $H^\bullet$.

© 2005 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Résumé

Le diamant est un matériau qui possède des propriétés exceptionnelles et peut jouer un rôle de première importance dans les dispositifs électroniques de puissance ou fonctionnant en milieux hostiles. Depuis une vingtaine d'années, la synthèse de films minces de diamant par dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) a permis son emploi dans des dispositifs passifs. Cependant, les difficultés associées au contrôle de ses propriétés électriques (maîtrise du dopage de type n) empêchent son utilisation en électronique active. L'Epitaxie par Jets Moléculaires (EJM) est une technique de croissance à très basse pression qui pourrait limiter l'incorporation de défauts et faciliter le dopage des films de diamant, mais elle a été, à l'heure actuelle, très peu utilisée dans cette optique. Contrairement au procédés CVD, elle permet de contrôler indépendamment la nature et les flux des différentes espèces chimiques. Au cours de cette thèse, un bâti a été développé pour étudier la croissance de diamant en ultra-vide.

Différentes sources d'hydrogène atomique et de radicaux méthyles, espèces nécessaires à la croissance de diamant en CVD, ont été étudiées et caractérisées en spectrométrie de masse à ionisation de seuil. L'hydrogène atomique était généré par décomposition thermique sur filament chaud ou dans une cellule plasma post-décharge. Le taux de dissociation et la distribution angulaire des flux gazeux ont été mesurés et optimisés. Les radicaux méthyles étaient produits à partir de la décomposition thermique de différents hydrocarbures (CH_4, C_2H_6, CH_3COCH_3, i-C_4H_8) en régime moléculaire ou collisionnel. La nature des différentes espèces neutres et radicalaires formées a été analysée en spectrométrie de masse et les flux de radicaux méthyles mesurés.

On a enfin étudié la réactivité de ces radicaux vis-à-vis des surfaces silicium (100) et diamant (100), in-situ par diffraction d'électrons rasants de haute énergie et ex-situ par spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X. La réactivité des radicaux carbonés a été analysée en observant la formation de carbures ou de dépôts de carbone amorphe. L'hydrogène atomique attaque préférentiellement le carbone sp^2 et stabilise la croissance de diamant. Sa réactivité en fonction de la température a été mesurée par érosion de films de carbone amorphe déshydrogénés et de surfaces diamant. On a enfin étudié la synergie entre l'hydrogène atomique et les radicaux carbonés, ainsi que l'activation de la réactivité des surfaces par l'hydrogène atomique. Ce dernier permet d'activer la condensation de $C_3H_5^{\bullet}$ et de former des films de carbone amorphe (DLC). Par contre, dans nos conditions de pression et de température, le système $H^{\bullet}$ / $CH_3^{\bullet}$ ne permet pas la croissance de diamant, ni celle d'autres formes condensées de carbone. Ces résultats sont discutés en considérant que les flux de $H^{\bullet}$ sont trop faibles pour activer l'incorporation de carbone avant la désorption des groupements chimisorbés.

Mots-clefs

Diamant
Epitaxie par Jets Moléculaires
Spectrométrie de Masse à Ionisation de Seuil
RHEED
XPS
SiC

© 2005 Tous droits réservés.