



**HAL**  
open science

# Étude de l'influence du substrat sur la formation de films de diamant. Application au développement de couches minces de nitrure de bore cubique

Dominique Michau

► **To cite this version:**

Dominique Michau. Étude de l'influence du substrat sur la formation de films de diamant. Application au développement de couches minces de nitrure de bore cubique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10693 . tel-00143406

**HAL Id: tel-00143406**

**<https://theses.hal.science/tel-00143406>**

Submitted on 25 Apr 2007

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

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

N° d'ordre : 1198

**THESE**  
**PRESENTEE A**  
**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

**ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE**

par **M. DOMINIQUE MICHAU**

**POUR OBTENIR LE GRADE DE**

**DOCTEUR**

**SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX**

**ETUDE DE L'INFLUENCE DU SUBSTRAT  
SUR LA FORMATION DE FILMS DE DIAMANT.**

**APPLICATION AU DEVELOPPEMENT DE COUCHES MINCES  
DE NITRURE DE BORE CUBIQUE.**

**Soutenue le 24 Mars 1995**

**Après avis de :**

<b>M.</b>	<b>J. GRILHE</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mme</b>	<b>B. MARCUS</b>	<b>Chargé de Recherche au CNRS</b>	<b>Rapporteur</b>

**Devant la Commission d'examen formée de :**

<b>MM.</b>	<b>G. BECK</b>	<b>Professeur</b>	<b>Président</b>
	<b>J. ETOURNEAU</b>	<b>Professeur</b>	<b>Rapporteur</b>
	<b>P. BRADU</b>	<b>Ingénieur DRET</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>G. DEMAZEAU</b>	<b>Professeur</b>	
	<b>J. GRILHE</b>	<b>Professeur</b>	
	<b>B. MARCUS</b>	<b>Chargé de Recherche au CNRS</b>	
	<b>B. TANGUY</b>	<b>Professeur</b>	



**Je voudrais remercier Fabienne pour la patience qu'elle a  
témoignée lors de la rédaction de ce manuscrit et de la  
préparation de la soutenance.**

**A ma famille**

**A tous ceux qui me sont chers**

Ce travail a été réalisé dans le groupe "Hautes Pressions, Fluides Supercritiques et Matériaux Hybrides" de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Je remercie Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur de cet Institut, de m'y avoir accueilli.

Cette étude n'aurait pas été possible sans le soutien initial de la DGA - DRET puis du PIRMAT - CNRS qui ont encouragé les recherches portant sur les dépôts de couches minces de diamant et de nitrure de bore cubique.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur P. BRADU (du groupe III de la DRET) qui m'a permis de bénéficier d'une bourse DRET et a toujours suivi ce travail avec beaucoup d'intérêt.

Mes remerciements s'adressent également à :

- Madame B. MARCUS du Laboratoire de Science des Surfaces et Matériaux Carbonés (Saint-Martin-d'Hères) et Monsieur le Professeur J. GRILHE du Laboratoire de Métallurgie Physique (Poitiers) qui ont bien voulu consacrer une partie de leur temps à examiner et juger ce travail.

- Monsieur G. BECK, Directeur Scientifique du PIRMAT - CNRS d'avoir accepté de participer à mon jury.

Monsieur le Professeur G. DEMAZEAU a assuré la direction de ce travail. Il m'a fait partager son enthousiasme pour la recherche et lors des "moments difficiles" m'a fait bénéficier de ses conseils avisés et de son expérience. Je tiens à lui exprimer ici toute ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur B. TANGUY a également dirigé ce travail. Il n'a jamais été avare de conseils et d'avis pertinents que ce soit dans les périodes fastes ou pauvres en résultats. J'ai beaucoup apprécié sa disponibilité qui ont permis l'aboutissement de ce travail mais également les nombreuses discussions que nous avons eues.

Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance et l'en remercier très sincèrement.

Je tiens à adresser également mes remerciements à Messieurs M. COUZI et R. CAVAGNAT du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université BORDEAUX I qui ont collaboré très activement à ce travail et m'ont fait profiter de leur grande expérience dans le domaine de la spectroscopie Raman.

Je voudrais y associer Monsieur M. LAHAYE du Département de Microanalyse par Sondes Electroniques de l'Université BORDEAUX I sans l'aide de qui les analyses par spectroscopie Auger et microsonde X n'auraient pas été possibles.

Je souhaite également remercier Monsieur M. CHAMBON et Mademoiselle M. LEBLANC du Centre de Microscopie Electronique de l'Université BORDEAUX I de m'avoir initié à cette technique.

Enfin, je n'oublierai pas d'associer à mes remerciements tous les membres de l'équipe "Hautes Pressions, Fluides Supercritiques et Matériaux Hybrides" et plus spécialement Messieurs A. LARGETEAU, H. MONTIGAUD et Mademoiselle V. GONNET pour leur soutien, ainsi que les membres de l'ICMCB qui, au travers de leurs conseils, m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>3</b>
-----------------------------------	----------

## 1<sup>ère</sup> PARTIE

### CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DU DIAMANT EN COUCHES MINCES

#### **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE DIAMANT ET LES COUCHES MINCES DE DIAMANT**

<b>I-1. LES PRINCIPAUX ARRANGEMENTS STRUCTURAUX DU CARBONE .....</b>	<b>9</b>
I-1.1. STRUCTURE CRISTALLINE DU GRAPHITE : HYBRIDATION $sp^2$ DU CARBONE.....	10
I-1.2. STRUCTURE CRISTALLINE DU DIAMANT ET DE LA LONSDALEITE : HYBRIDATION $sp^3$ DU CARBONE.....	10
<b>I-2. HISTORIQUE DE LA SYNTHESE DU DIAMANT.....</b>	<b>16</b>
I-2.1. SYNTHESE DU DIAMANT PAR LA VOIE "HAUTES PRESSIONS ET HAUTES TEMPERATURES".	16
I-2.2. SYNTHESE DU DIAMANT PAR LA VOIE "BASSES PRESSIONS - HAUTES TEMPERATURES" ....	18
<b>I-3. GENERALITES SUR L'ELABORATION DU DIAMANT PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR.....</b>	<b>20</b>
I-3.1. GERMINATION DU DIAMANT.....	20
I-3.1.1. <i>Rappels sur la théorie classique de la germination.</i> .....	20
I-3.1.2. <i>Germination du diamant.</i> .....	24
I-3.2. CROISSANCE DU DIAMANT .....	27

<b>I-4. TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR LA SYNTHÈSE DE COUCHES MINCES DE DIAMANT .....</b>	<b>30</b>
I-4.1. ACTIVATION THERMIQUE : CVD ASSISTÉE PAR FILAMENT CHAUD.....	30
I-4.2. ACTIVATION PAR PLASMA .....	33
I-4.2.1. Activation par radiofréquences.....	33
I-4.2.2. Excitation par micro-ondes.....	35
I-4.2.3. Décharges en courant continu .....	35
I-4.2.4. Autres techniques de CVD plasma .....	38
I-4.3. AUTRES MÉTHODES DE SYNTHÈSE.....	38
I-4.3.1. Dépôt par ablation laser.....	38
I-4.3.2. Dépôt à partir d'une phase liquide.....	40
I-4.3.3. Par implantation de carbone dans un monocristal de cuivre.....	40
I-4.3.4. Méthodes physiques de dépôt : PVD.....	40
I-4.3.5. Conclusions.....	41
<b>I-5. PROPRIÉTÉS DU DIAMANT ET SES APPLICATIONS .....</b>	<b>41</b>
I-5.1. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET APPLICATIONS .....	43
I-5.2. PROPRIÉTÉS THERMIQUES DU DIAMANT ET APPLICATIONS.....	45
I-5.3. PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET APPLICATIONS.....	45
I-5.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET APPLICATIONS.....	48
<b>I-6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>50</b>
<b>I-7. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>51</b>

## **CHAPITRE II : RÔLE DE QUELQUES PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES CARACTÉRISANT LE SUBSTRAT SUR LA NUCLEATION ET LA CROISSANCE DE COUCHES MINCES DE DIAMANT**

<b>II-1. NOS OBJECTIFS.....</b>	<b>57</b>
<b>II-2. CHOIX DES SUBSTRATS.....</b>	<b>60</b>
<b>II-3. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE UTILISÉE : CVD ASSISTÉE PAR FILAMENT CHAUD.....</b>	<b>63</b>
<b>II-4. PRODUITS DE DÉPART ET CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.....</b>	<b>66</b>
<b>II-5. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....</b>	<b>67</b>
II-5.1. LA DIFFRACTION DES RAYONS X.....	67
II-5.2. LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE .....	67
II-5.3. LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	67
II-5.4. SPECTROSCOPIE AUGER ET MICROSONDE X.....	68



<b>II-6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CARBONE DANS LES COUCHES SUPERIEURES DES SUBSTRATS.....</b>	<b>70</b>
II-6.1. CAS DES SUBSTRATS COMPORTANT DU MOLYBDENE.....	70
II-6.1.1. <i>Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.</i> .....	70
II-6.1.2. <i>Caractérisation par spectroscopie Raman.</i> .....	71
II-6.1.3. <i>Caractérisation par diffraction des rayons X.</i> .....	71
II-6.2. CAS DES SUBSTRATS COMPORTANT DU TUNGSTENE.....	71
II-6.2.1. <i>Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.</i> .....	71
II-6.2.2. <i>Etude par spectroscopie Raman.</i> .....	76
II-6.2.3. <i>Caractérisation par diffraction des rayons X.</i> .....	76
II-6.3. ANALYSE DES RESULTATS.....	76
II-6.4. CAS D'UN SUBSTRAT DE CUIVRE.....	84
II-6.5. DISCUSSION.....	84
II-6.6. ETUDE DE LA NUCLEATION DU DIAMANT SUR UN FILM DE CARBONE DEPOSE A LA SURFACE DU SUBSTRAT.....	87
II-6.7. ETUDE DE LA NUCLEATION DU DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE GRAPHITE.....	91
<b>II-7. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION DU CARBONE DES COUCHES INFERIEURES VERS LES COUCHES SUPERIEURES DU SUBSTRAT.....</b>	<b>95</b>
II-7.1. CAS D'UN FILM A BASE DE TUNGSTENE.....	97
II-7.2. CAS D'UN FILM A BASE DE MOLYBDENE.....	97
II-7.3. CAS D'UN FILM A BASE DE TITANE.....	100
<b>II-8. ANALYSE DES RESULTATS.....</b>	<b>105</b>
<b>II-9. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NITRURES ET DE BORURES DANS LES COUCHES SUPERIEURES DES SUBSTRATS.....</b>	<b>105</b>
II-9.1. DEPOT DE DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE NITRURE... ..	106
II-9.1.1. <i>Préparation et structures cristallines des nitrures de tungstène et de molybdène</i> .....	106
II-9.1.2. <i>Analyse des dépôts obtenus.</i> .....	106
II-9.1.3. <i>Discussion.</i> .....	116
II-9.2. DEPOT DE DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE BORURE. ..	116
II-9.2.1. <i>Préparation et structures cristallines des borures de tungstène et de molybdène.</i> .....	116
II-9.2.2. <i>Analyse des dépôts obtenus.</i> .....	117
II-9.2.3. <i>Discussion.</i> .....	125
<b>II-10. INFLUENCE DE L'ETAT DE LA SURFACE DU SUBSTRAT.....</b>	<b>126</b>
II-10.1. INFLUENCE DE L'OXYDATION DES SUBSTRATS.....	127
II-10.1.1. <i>Oxydation des substrats.</i> .....	127
II-10.1.2. <i>Dépôts obtenus sur les substrats préalablement oxydés.</i> .....	127
II-10.1.3. <i>Discussion.</i> .....	132
II-10.2. INFLUENCE DU TRAITEMENT DU SUBSTRAT PAR UN ACIDE.....	132
II-10.3. DISCUSSION.....	134
<b>II-11. CONCLUSIONS.....</b>	<b>134</b>
<b>II-12. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>138</b>

## 2<sup>ème</sup> PARTIE

### RECHERCHE DES CONDITIONS DE FORMATION SOUS BASSE PRESSION DE COUCHES MINCES DE NITRURE DE BORE CUBIQUE

#### CHAPITRE III : ETAT ACTUEL DES RECHERCHES SUR LES DEPOTS DE NITRURE DE BORE CUBIQUE EN COUCHES MINCES

III-1. LES STRUCTURES CRISTALLINES DE BN.....	145
III-2. INTERET DE BN-c PAR RAPPORT AU DIAMANT POUR DIVERSES APPLICATIONS.....	147
III-3. PRINCIPAUX RESULTATS CONCERNANT L'ELABORATION DE COUCHES DE BN.....	149
III-3.1. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES PVD.....	150
III-3.1.1. <i>Dépôts assistés par flux d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition)</i> .....	150
III-3.1.2. <i>Dépôts par pulvérisation radiofréquence</i> .....	153
III-3.1.3. <i>Dépôts par évaporations réactives</i> .....	156
III-3.1.4. <i>Autre technique mise en oeuvre récemment</i> .....	156
III-3.2. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES CVD.....	156
III-3.2.1. <i>Dépôts par CVD thermique</i> .....	157
III-3.2.2. <i>Dépôts par CVD assistée par plasma</i> .....	157
III-4. DISCUSSION - CONCLUSIONS.....	158
III-5. BIBLIOGRAPHIE.....	162

#### CHAPITRE IV : RECHERCHE DES CONDITIONS DE FORMATION DE BN-c A BASSE PRESSION

IV-1. METHODOLOGIE DE NOTRE DEMARCHE.....	167
---	-----

<b>IV-2. RECHERCHE DE LA FORMATION DE BN-C SUR DES SUBSTRATS METALLIQUES PREALABLEMENT BORURES OU NITRURES.....</b>	<b>168</b>
IV-2.1. CHOIX DES SUBSTRATS ET DES PRECURSEURS GAZEUX.....	168
IV-2.2. APPAREILLAGES UTILISES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	169
IV-2.2.1. <i>Activation thermique du mélange gazeux.....</i>	<i>169</i>
IV-2.2.2. <i>Activation par plasma micro-ondes.....</i>	<i>169</i>
IV-2.2.3. <i>Conditions expérimentales.....</i>	<i>172</i>
IV-2.3. RESULTATS.....	172
IV-2.3.1. <i>Action de l'ammoniac sur les substrats WB et MoB.....</i>	<i>172</i>
IV-2.3.2. <i>Action du trichlorure de bore sur les substrats W<sub>2</sub>N et Mo<sub>2</sub>N.....</i>	<i>173</i>
IV-2.3.3. <i>Action du mélange (NH<sub>3</sub> - BCl<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>) sur les nitrures et les borures de tungstène et de molybdène.....</i>	<i>173</i>
IV-2.4. CONCLUSIONS.....	175
<b>IV-3. ETUDE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC SUR BP.....</b>	<b>175</b>
IV-3.1. ACTION DE L'AMMONIAC SOUS PRESSION INFERIEURE A 1.013 .10 <sup>5</sup> PA.....	175
IV-3.1.1. <i>Produits de départ.....</i>	<i>175</i>
IV-3.1.2. <i>Activation des mélanges gazeux et conditions expérimentales.....</i>	<i>178</i>
IV-3.1.3. <i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>178</i>
IV-3.1.4. <i>Conclusions.....</i>	<i>180</i>
IV-3.2. ACTION DE L'AMMONIAC A L'ETAT SUPERCRITIQUE SUR BP (P<100 MPA).....	182
IV-3.2.1. <i>Techniques expérimentales.....</i>	<i>182</i>
IV-3.2.2. <i>Résultats.....</i>	<i>182</i>
<b>IV-4. CONCLUSIONS.....</b>	<b>184</b>
<b>IV-5. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>186</b>
<b>CONCLUSIONS GENERALES.....</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>195</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les deux composés isotopes : diamant et nitrure de bore cubique, suscitent un très grand intérêt tant auprès des communautés scientifiques qu'industrielles. En effet, ces matériaux, outre leurs propriétés mécaniques responsables de leur appellation d'"ultra-durs", présentent plusieurs caractéristiques exceptionnelles dont le recouvrement est porteur de nombreuses applications dans différents domaines de hautes technologies.

A l'état massique, le diamant et le nitrure de bore cubique sont élaborés depuis plus de trente ans dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures du fait du domaine de stabilité thermodynamique du diamant et de celui attendu pour le nitrure de bore cubique compte tenu de son analogie structurale avec ce dernier.

Dès 1952 fut annoncée la possibilité d'obtenir, sous basse pression, du diamant sous forme de couches minces à partir de réactions en phase vapeur, mais ce résultat, contraire à la thermodynamique, fut mis en doute jusqu'en 1966. L'intérêt de cette nouvelle voie de synthèse n'est en fait apparu qu'à partir des années 80 lorsque le développement de nouvelles techniques d'élaboration, en augmentant la vitesse des dépôts, a permis d'atteindre des épaisseurs exploitables.

Parallèlement aux études concernant le diamant, de nombreuses recherches ont été entreprises, ayant pour objectif l'élaboration de couches minces de nitrure de bore cubique (BN-c). Elles ont été, à ce jour, peu fructueuses.

La possibilité d'obtenir le diamant et BN-c en couches minces présente un grand intérêt, car elle ouvre la voie à de nouvelles applications de ces matériaux soit directement liées à cette nouvelle mise en forme, soit par conjugaison des propriétés d'un substrat à celles caractéristiques de ces deux matériaux.

Le Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, maintenant Institut de Chimie de la Matière Condensée de BORDEAUX, a, depuis bientôt dix années, développé un important

programme sur la nucléation et la cristallogénèse de BN-c dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures. Il était logique qu'il étende ses investigations à l'étude des couches minces du nitrure de bore cubique et du diamant.

Du seul fait que le nitrure de bore soit biélémentaire, son élaboration dans des conditions hors équilibre présente une bien plus grande difficulté que celle d'un matériau monoélémentaire comme le diamant. De ce fait, afin de mieux appréhender les problèmes posés par les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), notre travail a donc été orienté dans un premier temps vers l'étude de la formation du diamant par CVD.

Si de très nombreux travaux concernent l'obtention de couches de diamant, très peu ont porté sur le rôle joué par le substrat au cours du dépôt et notamment au travers de sa structure, de sa composition chimique, des liaisons en surface. C'est cet aspect chimique qui a guidé notre travail concernant l'élaboration de couches de diamant et que nous avons cherché à étendre à BN-c.

Notre mémoire comporte deux parties.

- La première, relative au diamant, où après quelques généralités concernant ces couches minces, nous exposerons notre étude et nos conclusions concernant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques caractérisant le substrat sur la nucléation et la croissance des couches.

- La deuxième, où à travers une démarche proche de la précédente, nous exposerons nos résultats relatifs à la recherche des conditions de formation de BN-c sous basses pressions.

**1<sup>ère</sup> Partie**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE  
DU DIAMANT EN COUCHES MINCES**

## Chapitre I

**GENERALITES SUR LE DIAMANT  
ET LES COUCHES MINCES DE DIAMANT**



En raison de ses propriétés tant physiques que chimiques, le carbone est certainement l'un des éléments qui a suscité et suscite encore le plus grand intérêt tant sur le plan fondamental qu'appliqué. A côté du très grand nombre de composés auxquels il participe, l'élément lui-même adopte différentes formes cristallines dont le diamant est la variété présentant le plus grand intérêt en raison de l'ensemble de ses propriétés.

Le diamant existe à l'état naturel, mais de façon peu abondante. Pouvoir en réaliser la synthèse était donc un enjeu important.

Après un bref rappel des différentes formes cristallines du carbone, nous nous intéresserons plus particulièrement au diamant. Nous aborderons l'historique de sa synthèse et les nouvelles techniques permettant son élaboration en couches minces. Enfin, nous décrirons ses propriétés physico-chimiques et les applications potentielles qui en découlent.

## I-1. LES PRINCIPAUX ARRANGEMENTS STRUCTURAUX DU CARBONE

Le carbone existe principalement sous deux formes structurales :

- le graphite,
- le diamant.

Cependant plusieurs autres types cristallins peuvent être stabilisés : la lonsdaleite (également appelée diamant hexagonal du fait de sa structure et de ses propriétés) [1,2], les carbines [3] ou encore, les fullerènes [4] obtenus récemment.

Chacune de ces variétés est caractérisée soit par un seul type d'hybridation du carbone :

- $sp^3$  pour le diamant et la lonsdaleite,
- $sp^2$  pour le graphite,
- $sp^1$  pour les carbines,

soit par deux types :  $sp^2/sp^3$  dans le cas des fullerènes.

Les structures cristallines du graphite, du diamant, de la lonsdaleite et d'un fullerène ( $C_{60}$ ) sont représentées à la figure 1-1.

### I-1.1. STRUCTURE CRISTALLINE DU GRAPHITE : HYBRIDATION $SP^2$ DU CARBONE.

Dans le graphite, les atomes de carbone forment un réseau hexagonal dans des plans parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe c de la maille (Fig.1-1) (groupe d'espace  $C6mc$ ,  $a = 0,2456$  nm et  $c = 0,6696$  nm)[5]. La disposition des atomes de carbone est la même dans chaque plan, mais ceux-ci sont décalés les uns par rapport aux autres (Fig. 1-2).

La distance entre deux atomes d'un même plan  $d_{C-C}$  est égale à 0.1420 nm et celle entre deux atomes de carbone appartenant à deux plans successifs  $d_{C-C'}$  est de 0.3350 nm ( $1/2 c$ ). Du fait de ces distances, les liaisons covalentes intraplanaires, sont fortes tandis que celles interplanaires sont faibles et de type Van der Walls.

### I-1.2. STRUCTURE CRISTALLINE DU DIAMANT ET DE LA LONSDALEITE : HYBRIDATION $SP^3$ DU CARBONE.

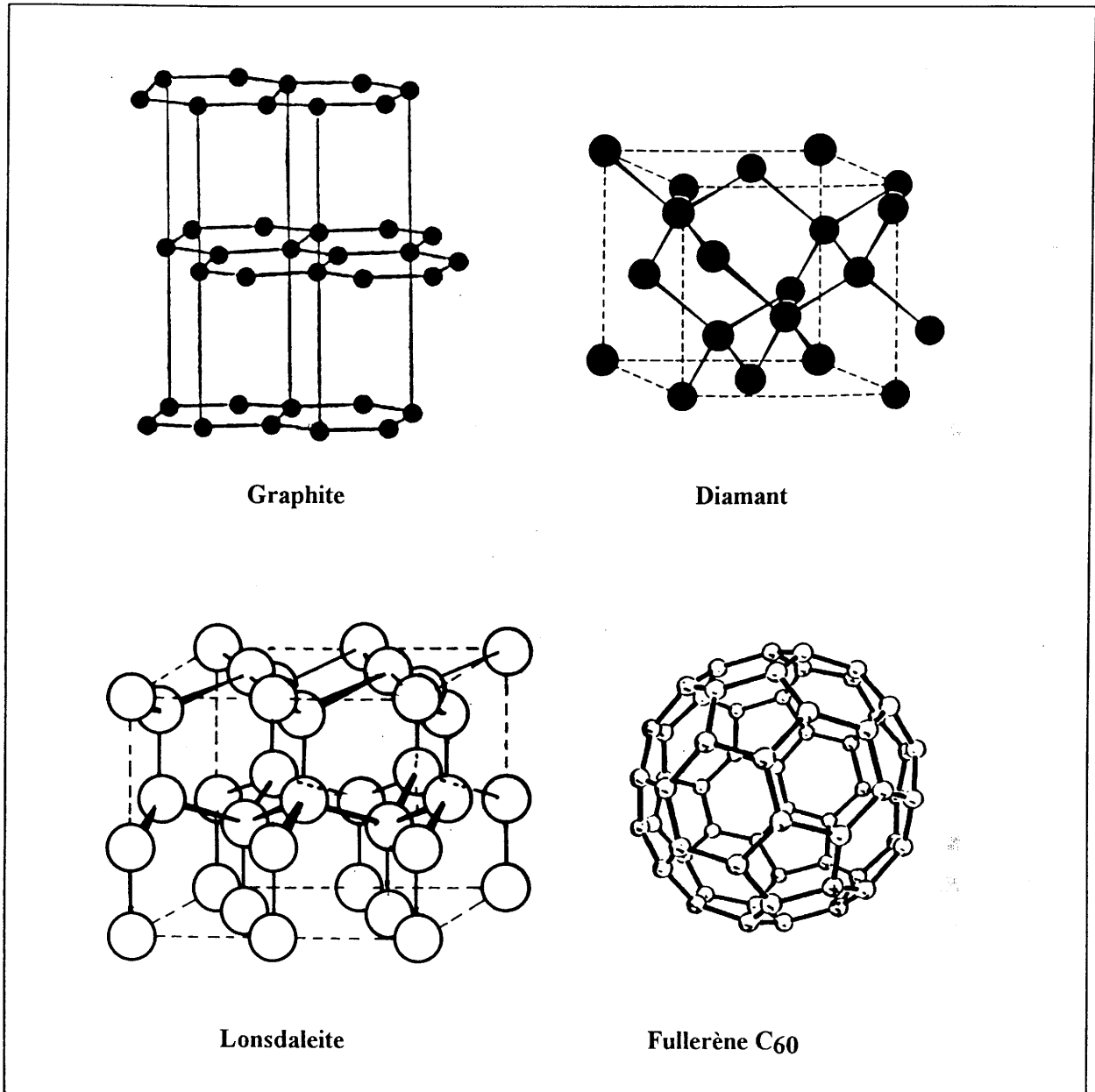
La structure cristalline du diamant peut être décrite à partir d'un arrangement cubique faces centrées d'atomes de carbone dans lequel la moitié des sites tétraédriques est occupée de façon ordonnée (structure de type blende) (Fig. 1-1 et 1-3a, Tableau 1-I) [6].

Le réseau diamant peut également être décrit à partir de cellules constituées chacune d'un arrangement de six atomes de carbone en "configuration chaise" (Fig. 1-3a). Ces cellules de base s'organisent en une succession de "plans gaufrés" perpendiculairement à l'axe  $[111]$  de la maille cubique selon un arrangement A, B, C, A (Fig. 1-3b). On note que les atomes de carbone assurant la liaison entre deux plans voisins appartiennent à un ensemble de six atomes formant eux-mêmes une nouvelle configuration chaise (Fig. 1-3b) [7].

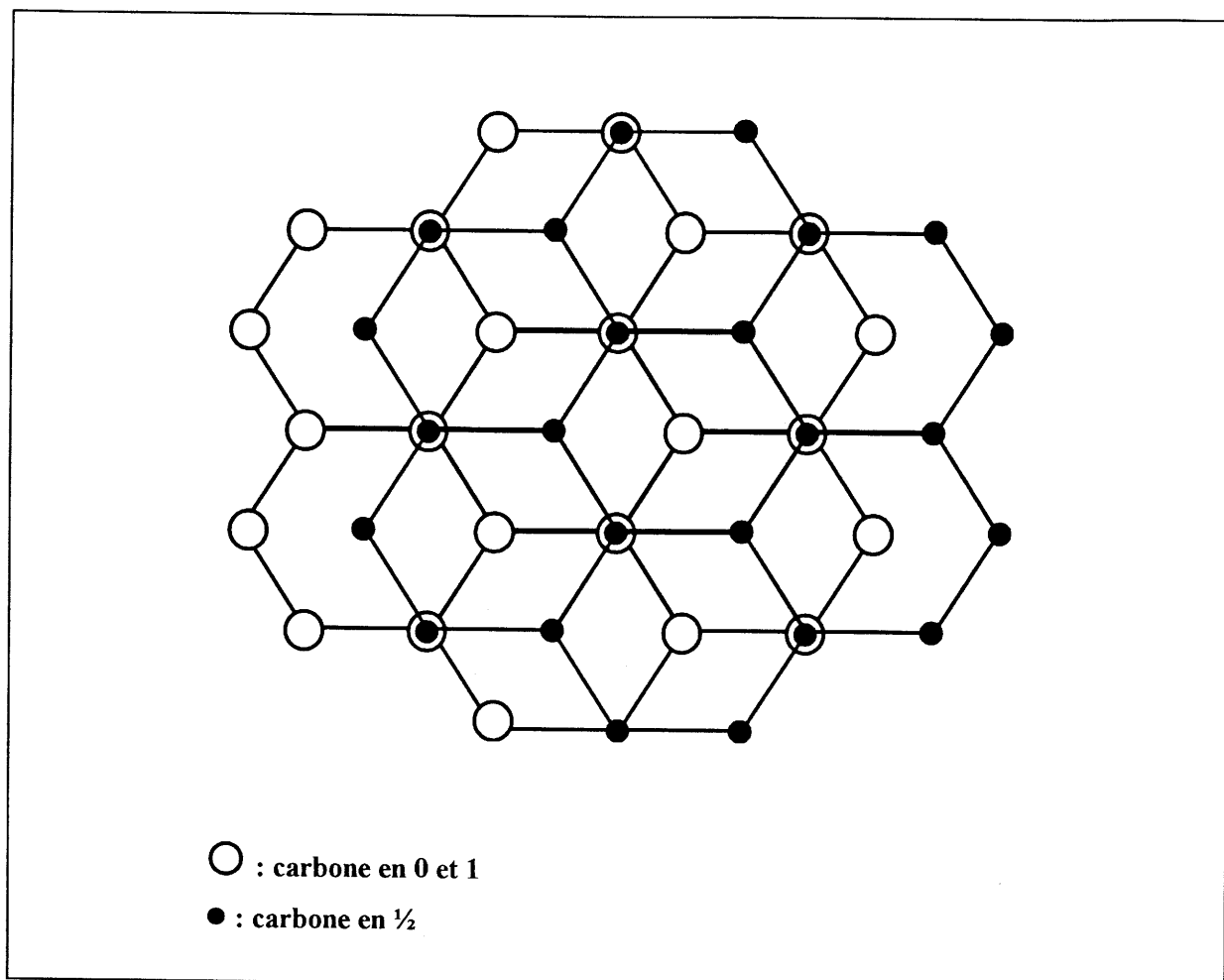
Cette description de la structure diamant permet de comprendre le fait que la croissance cristalline selon des plans (111) conduise fréquemment à des défauts d'empilement contrairement à celle selon les plans (100).

En effet, lors de la croissance le long d'une direction  $[111]$ , les atomes de carbone peuvent s'organiser soit en configuration chaise, soit en configuration bateau (Fig. 1-4a). La première conduit au développement de la séquence ABC-ABC, alors que la présence simultanée des deux configurations induit des défauts d'empilement provoquant une rupture de la séquence ABC [8,9].

En revanche, la croissance du cristal le long d'une direction  $[100]$  ne peut se faire que par addition d'atomes de carbone pouvant occuper qu'une seule position compte tenu de l'arrangement dans le plan précédent (Fig. 1-4b), ceci explique alors l'absence de défauts d'empilement dans cette direction.



**Fig.1- 1: Structures du graphite, du diamant, de la lonsdaleite et d'un fullerène (C<sub>60</sub>).**



**Fig.1- 2 :** Projection de la structure cristalline du graphite sur le plan (001).

	DIAMANT	LONSDALEITE
<b>Système</b>	cubique	hexagonale
<b>Groupe spatial</b>	Fd3m	P6 <sub>3</sub> /mmc
<b>Nombre d'atomes par maille</b>	8	4
<b>Positions atomiques</b>	$(000)\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$  $\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}\right)$  $\left(\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}\right)$	$(000)\left(00\frac{3}{8}\right)$  $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{7}{8}\right)$
<b>Paramètres</b> (298K, nm)	0.356683-0.356725	a = 0.252 c = 0.412
<b>Masse spécifique théorique</b> (298K, g/cm <sup>3</sup> )	3.51525	3.52
<b>Distance C-C</b> (nm)	0.154450	0.154

Tableau 1- I : Données cristallographiques relatives aux structures diamant et lonsdaleite

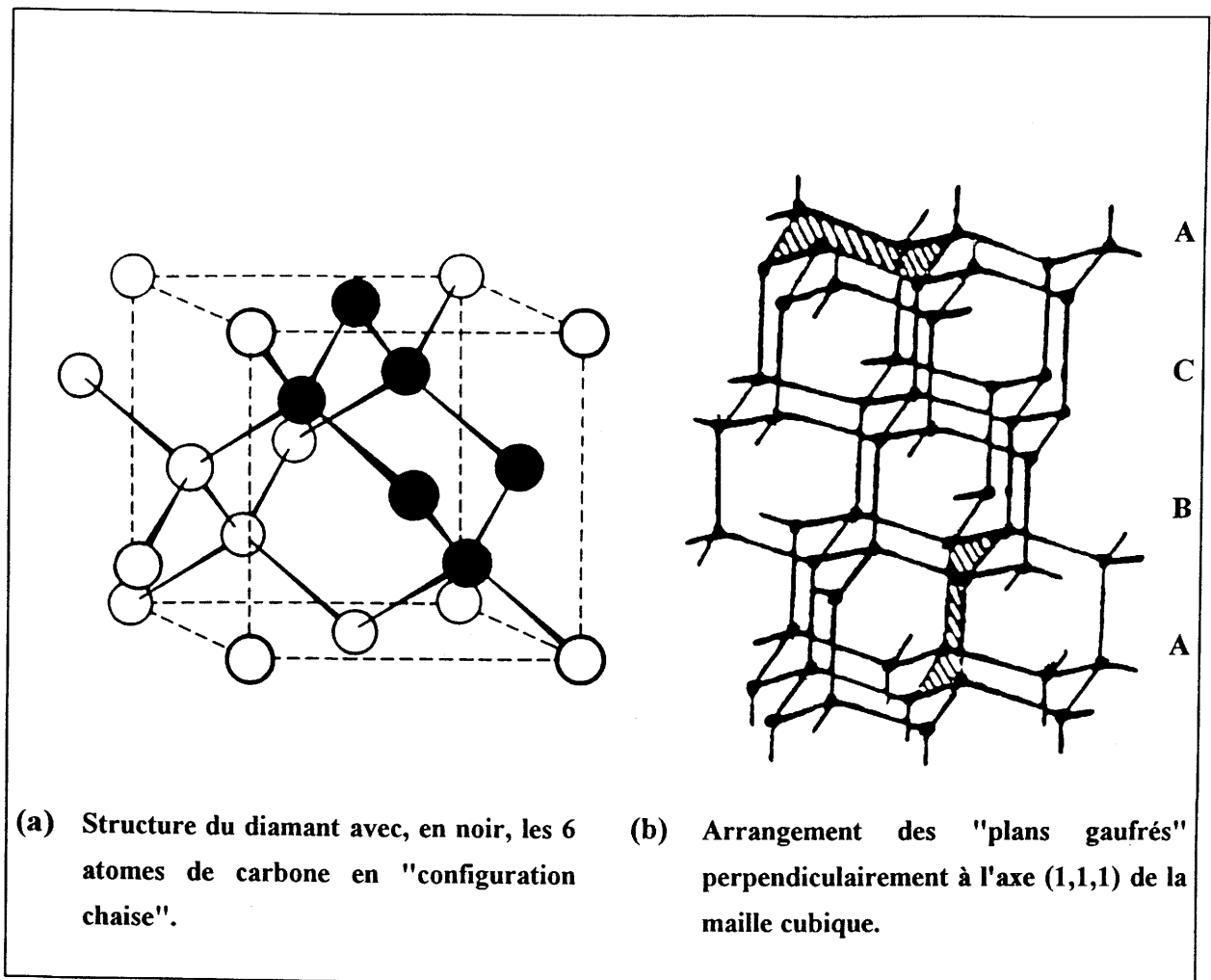
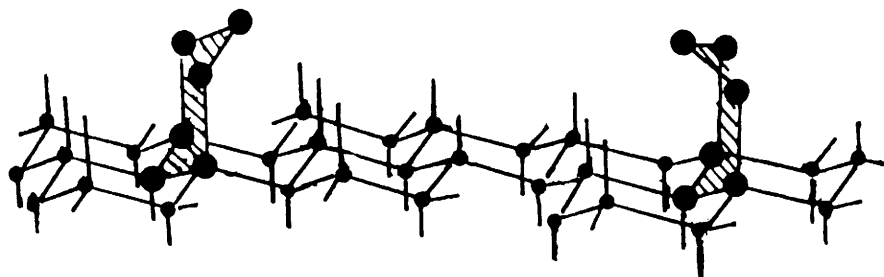
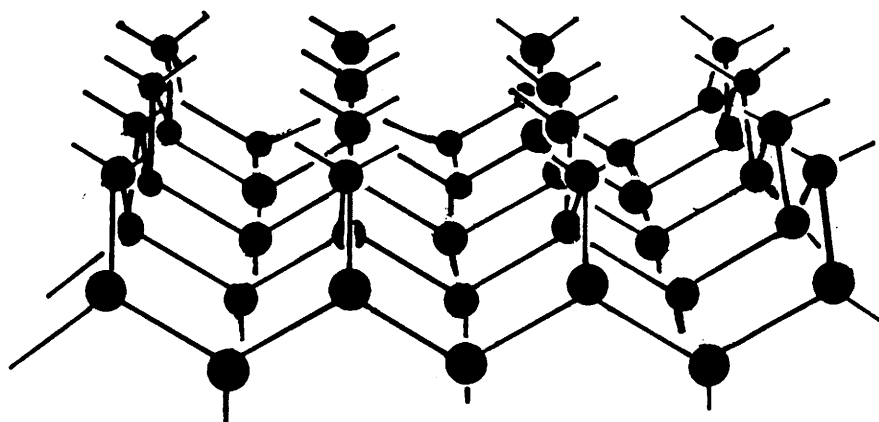


Fig.1- 3 : Différentes représentations de la structure diamant [7].



(a) Croissance du diamant le long d'une direction [111]



(b) Croissance du diamant le long d'une direction [100]

Fig.1- 4 : Croissance d'un cristal de diamant le long d'une direction [111] ou d'une direction [100] [8].

La présence unique de la configuration bateau conduit à la lonsdaleite, variété cristalline de type würtzite du carbone (Fig. 1-1, Tableau 1-I).

## I-2. HISTORIQUE DE LA SYNTHÈSE DU DIAMANT

### I-2.1. SYNTHÈSE DU DIAMANT PAR LA VOIE "HAUTES PRESSIONS ET HAUTES TEMPÉRATURES".

L'homme a toujours été attiré par le diamant : son éclat, la diversité des reflets et de ses irisations lui a valu d'occuper une place de choix en joaillerie au point de devenir le symbole de la perfection. Lorsqu'en 1772, LAVOISIER [10] et TENNANT [11] montrèrent que le diamant était une des variétés cristallines du carbone, on comprend que sa synthèse devint un objectif de toute première importance.

Le diamant étant la forme la plus dense du carbone ( $3,52 \text{ g/cm}^3$  contre  $2,25 \text{ g/cm}^3$  pour la forme graphite), les premières tentatives se firent sous pression mais de façon empirique à partir de différentes sources de carbone. Ce n'est qu'après la détermination, en 1939, des domaines de stabilité des différentes variétés cristallines du carbone que furent précisées les conditions de pression et de température qui devaient être atteintes pour réaliser la synthèse du diamant [12,13] (Fig.1-5).

En 1955, "General Electric Corporation" annonça pour la première fois la synthèse du diamant [14], le précurseur était le graphite. En fait, celle-ci avait été réussie dès 1953 par une équipe d' A.S.E.A. qui, pour des raisons de stratégie, n'avait pas publié ses travaux [15,16].

Dans les deux cas, les conditions opératoires étaient voisines :

- Pression # 55 kbar (5,5 GPa),
- Température # 1600 K,
- conversion assistée par un flux métallique.

Actuellement, la synthèse du diamant, à partir du graphite, par la voie "Hautes Pressions - Hautes températures" peut être réalisée par conversion directe ou assistée par flux.

Le principe de la conversion directe est simple : le graphite est porté, au sein d'une cellule appropriée, à hautes pressions puis à hautes températures dans le domaine de stabilité thermodynamique du diamant.



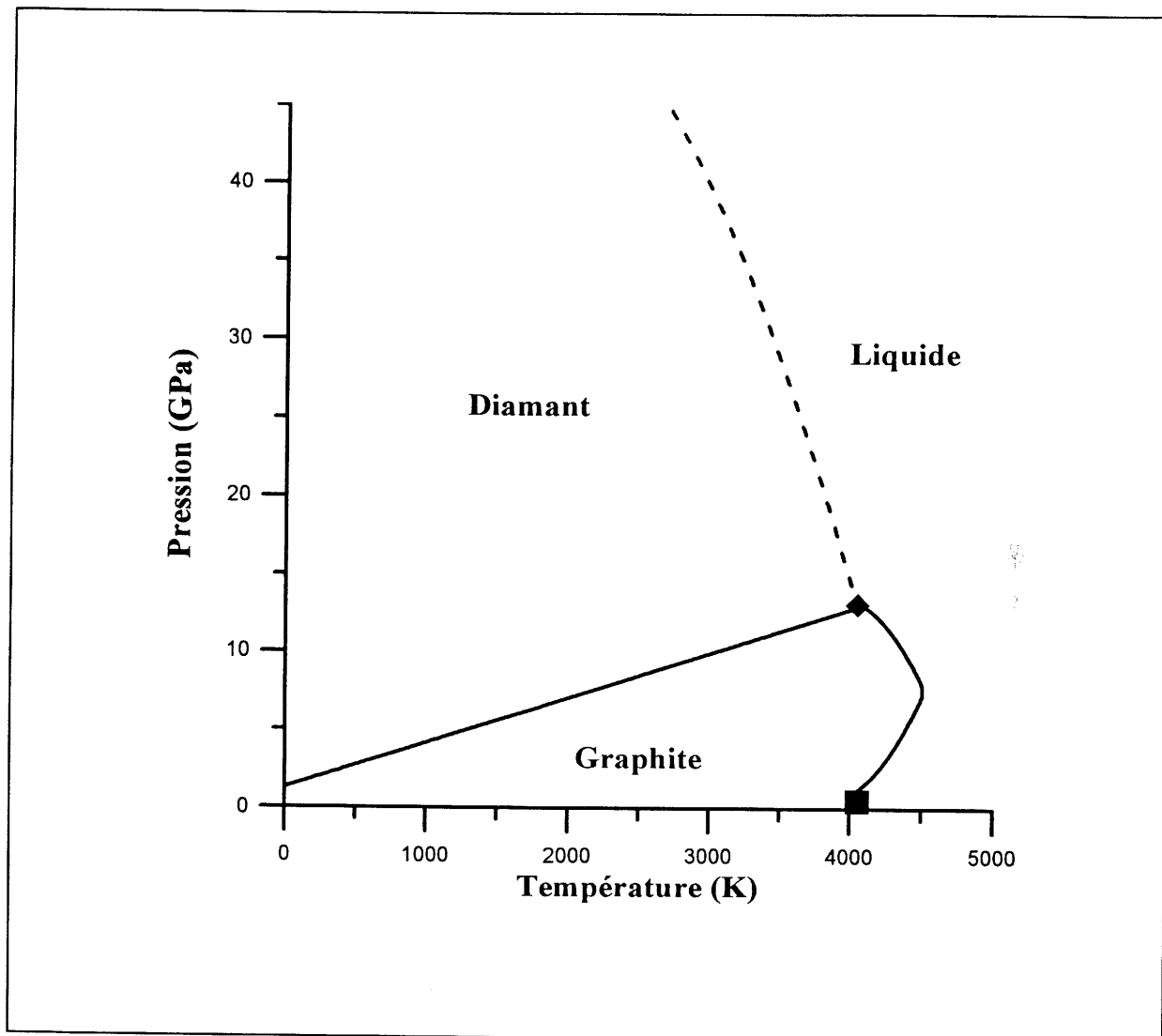


Fig.1- 5 : Diagramme de phases du carbone [14].

La conversion du graphite assistée par flux utilise principalement des métaux de transition. Quand le domaine de stabilité (P,T) du diamant est atteint, la différence de solubilité au sein du flux du graphite et du diamant ( $S_{C_{diam.}} < S_{C_{graph.}}$ ) conduit à la nucléation du diamant. Un tel procédé permet, pour des raisons d'ordre cinétique, l'utilisation de conditions expérimentales moins sévères que dans le premier cas.

Chaque année, environ 80% du diamant consommé dans le monde (de l'ordre de 400 tonnes en 1992) est élaboré par le procédé de conversion assistée par flux.

### **I-2.2. SYNTHÈSE DU DIAMANT PAR LA VOIE "BASSES PRESSIONS - HAUTES TEMPERATURES".**

Parallèlement aux efforts de synthèse sous hautes pressions et hautes températures, de nombreuses investigations mettant en oeuvre des sources gazeuses de carbone sous basses pressions étaient entreprises avec comme objectif l'élaboration de couches minces.

En 1952, EVERSOLE d' "Union Carbide Corporation" breveta l'obtention d'un dépôt de diamant, sur un substrat de diamant, à partir soit du monoxyde de carbone, soit d'hydrocarbures [17]. Ce résultat, contraire à la thermodynamique, fut alors mis en doute.

La formation de diamant en dehors de son domaine de stabilité, à partir d'un flux gazeux, fut confirmée par DERYAGUIN (Institut de Chimie Physique de Moscou) [18] et ANGUS ("Case Western Reserve University") (USA) [19]. Ce dernier, introduisant dans la phase gazeuse un faible pourcentage de diborane, synthétisa un diamant bleuté semi-conducteur, propriété qui n'existe pas pour les autres formes de carbone dopées par du bore.

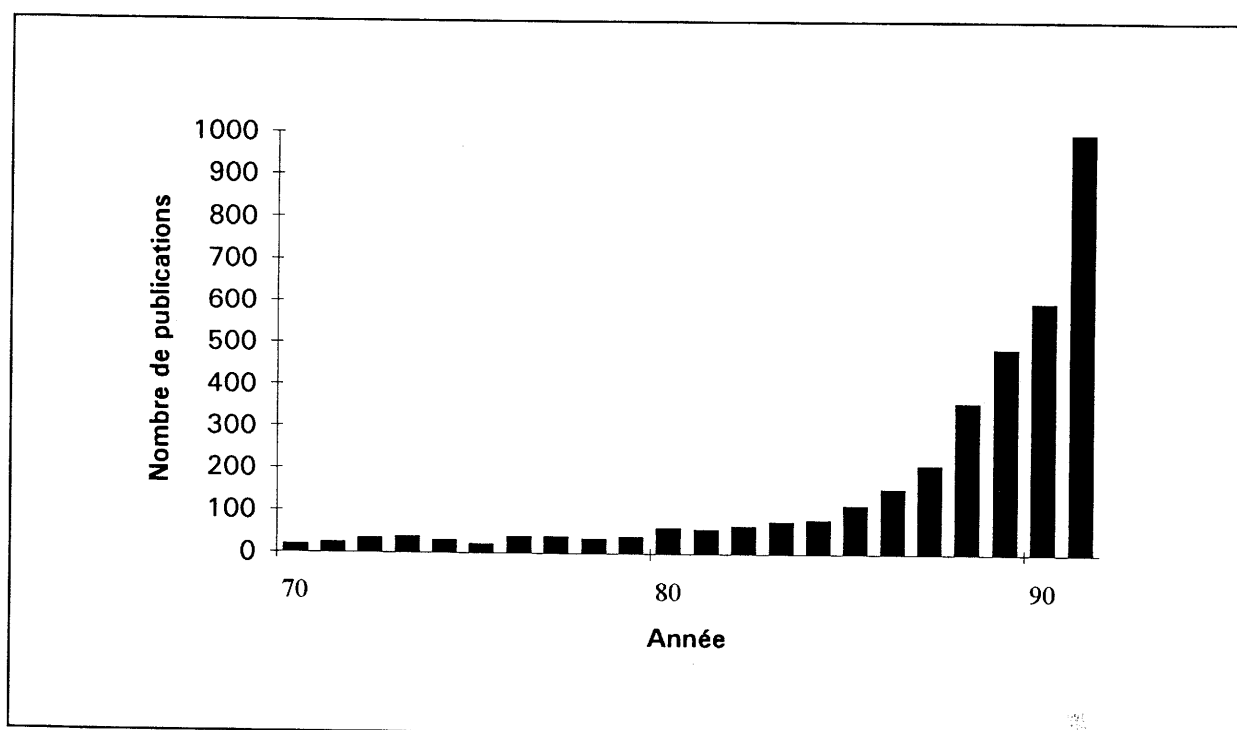
Les vitesses de dépôt étaient très faibles ( $< 1 \mu\text{m}/24 \text{ h}$ ) et les couches obtenues comportaient du graphite.

La mise en évidence de la différence de cinétique d'attaque des deux formes du carbone par l'hydrogène allait marquer un pas décisif pour l'élaboration de films diamant. Les dépôts furent alors réalisés séquentiellement en une succession d'étapes : (i) décomposition thermique des hydrocarbures ou d'un mélange d'hydrocarbure et d'hydrogène, (ii) dépôt de carbone sur un substrat et (iii) élimination préférentielle du graphite par l'hydrogène. Ces étapes étaient renouvelées jusqu'à l'obtention d'un dépôt de diamant d'épaisseur suffisante.

Afin d'éviter ces étapes, ANGUS et DERYAGUIN cherchèrent à mettre au point des méthodes de dépôt en continu, à partir de mélanges gazeux d'hydrocarbure et d'hydrogène. Ce dernier était alors dissocié en hydrogène atomique soit par des décharges électriques, soit par passage sur un filament chaud (tungstène à 2300 K), ... [20,21,22]. En 1976, DERYAGUIN obtint pour la première fois un dépôt de diamant sur divers substrats (Cu, Au, Si, W, Mo) [23].

En 1980, des résultats décisifs furent obtenus. En effet, l'utilisation par des chercheurs japonais de mélanges gazeux constitués d'hydrocarbure fortement dilué dans de l'hydrogène et la mise en oeuvre de nouvelles techniques d'excitation : plasma assisté par micro-ondes, radiofréquences, torche à plasma, ..., permirent d'atteindre des vitesses de dépôt élevées (2 - 10  $\mu\text{m}$ ), et d'obtenir des films minces de diamant de dimension et d'épaisseur permettant leur exploitation [24-26].

Dès lors, l'intérêt considérable pour ce sujet (Fig.1-6) a conduit à un perfectionnement des méthodes de dépôt et à l'obtention de vitesses de croissance plus importantes.



**Fig.1- 6:** Evolution du nombre de publications relatives au dépôt de diamant en couches minces au cours des années 70 - 90 [27].

### I-3. GENERALITES SUR L'ELABORATION DU DIAMANT PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR

La formation du diamant par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) résulte d'un processus extrêmement complexe.

La figure 1-7 schématise d'une façon générale les différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un solide sur un substrat à partir d'une phase gazeuse [28]. La figure 1-8 précise ces différentes étapes dans le cas du diamant [29].

**Etape 1 :** Un précurseur gazeux du carbone est mélangé à de l'hydrogène en proportion déterminée.

**Etape 2 :** Ce mélange est activé soit thermiquement (filament chaud), soit par la formation d'un plasma généré par un champ électrique (radiofréquence, micro-ondes, ...). L'activation conduit à une dissociation du mélange gazeux et à la formation d'hydrogène atomique et de différentes espèces carbonées ( $C_2H$ ,  $C_3H$ ,  $CH_3$ , ...) formant un flux réactif [28].

**Etape 3 :** Interaction entre le flux réactif et le substrat :

- atteinte de la sursaturation locale en carbone,
- formation simultanée de diamant et de graphite,
- élimination préférentielle du graphite par l'hydrogène atomique.

**Etape 4 :** Sortie des espèces gazeuses résiduelles.

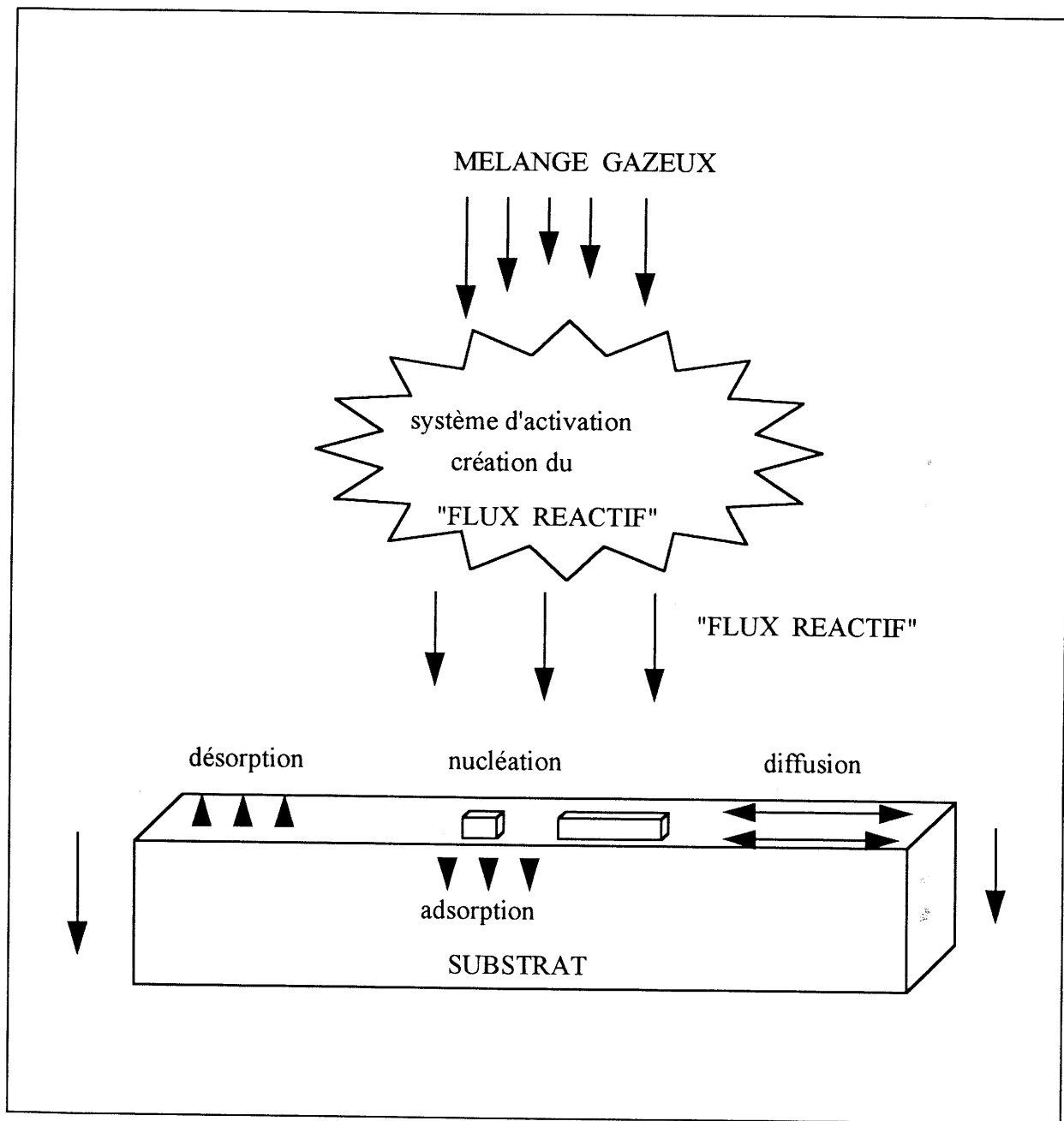
La germination et la croissance du diamant se font lors de l'étape 3, il nous a paru intéressant de rappeler les principaux paramètres intervenant au cours de celle-ci.

#### I-3.1. GERMINATION DU DIAMANT

##### I-3.1.1. Rappels sur la théorie classique de la germination.

Les processus atomiques permettant la formation d'une couche mince sur un substrat sont schématisés à la figure 1-9.

Lorsqu'à partir de la phase gazeuse, des particules se déposent à la surface d'un substrat, elles peuvent soit immédiatement s'évaporer, soit diffuser à la surface jusqu'à se fixer dans un site spécifique. Si tel n'est pas le cas, elles quittent le substrat.



**Fig.1- 7:** Schéma de principe de la synthèse d'un solide par mise en oeuvre d'un procédé CVD [28].

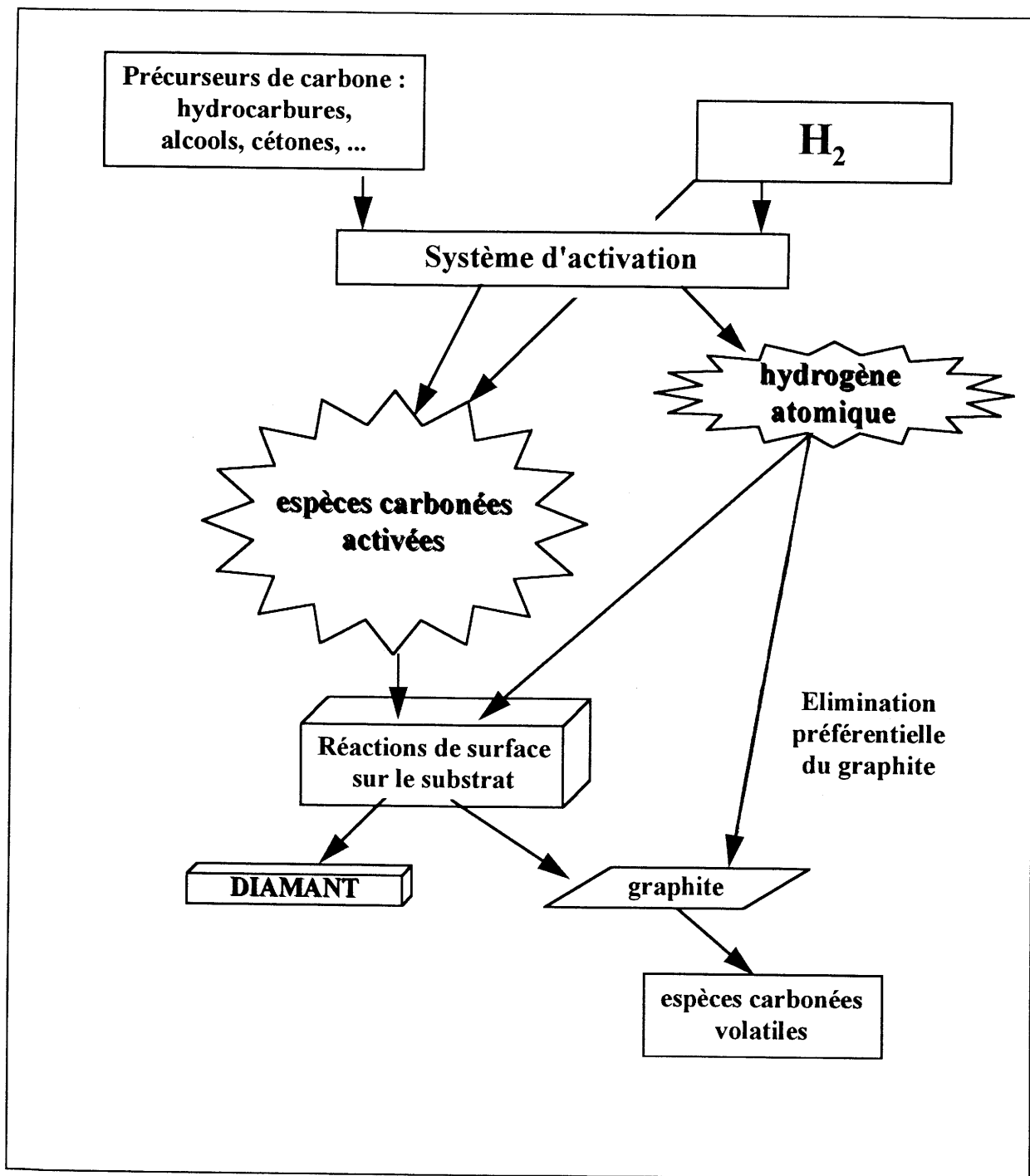
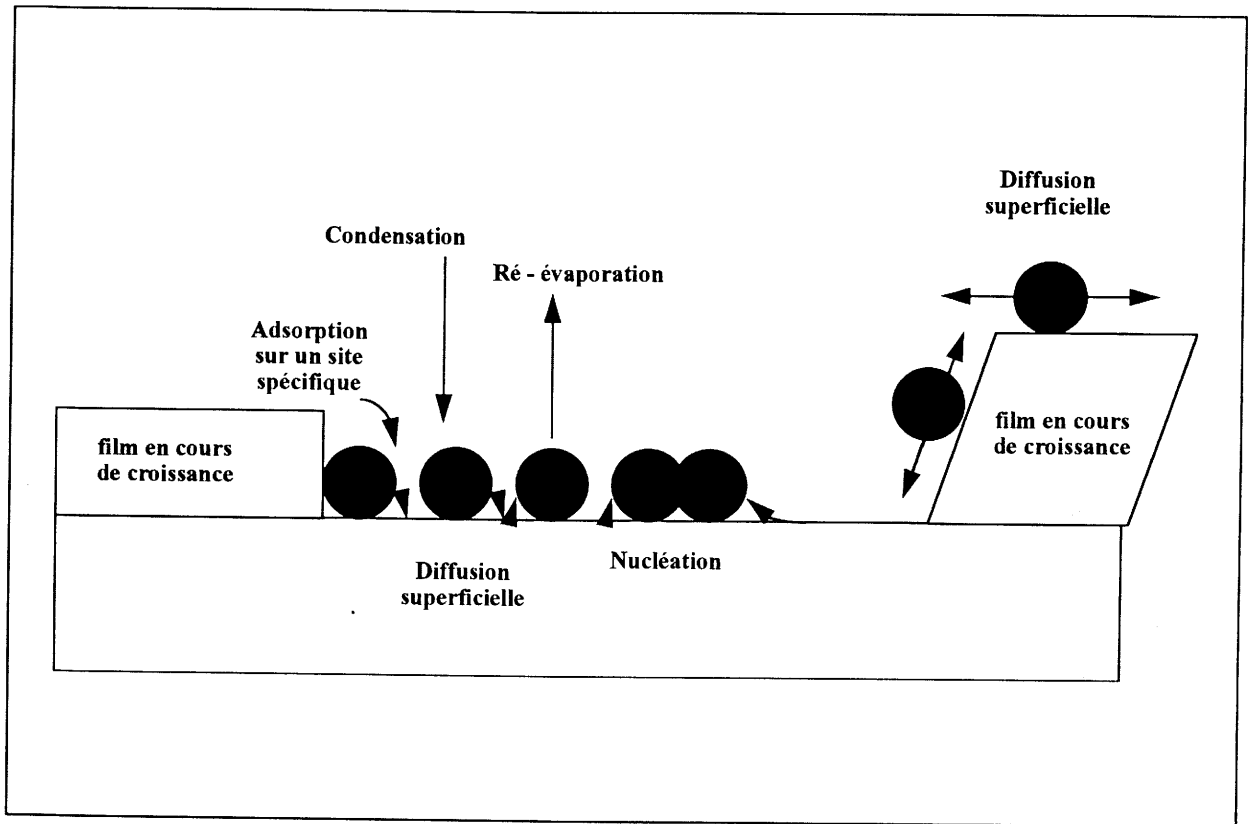


Fig.1- 8 : Les différentes étapes dans la synthèse de couches minces de diamant [29].



**Fig.1- 9:** Représentation schématique des mécanismes microscopiques permettant la croissance d'un film sur un substrat [30].

Sur le substrat, en différents endroits, certaines particules vont s'associer pour former des germes.

Dans la théorie classique de la germination, la variation d'énergie libre  $\Delta G$  correspondant à la formation d'un germe à partir d'une phase gazeuse est donnée par l'expression [30,31] :

$$\Delta G = -n\Delta\mu + Xn^{2/3}, \quad (1)$$

où  $n$  est le nombre de particules par germe,  $\Delta\mu$  la variation d'énergie libre par atome au cours du passage de l'état gazeux à l'état solide. Ce dernier terme est fonction du rapport  $P/P_0$  :

$$\Delta\mu = kT\ln(P/P_0),$$

expression où  $P$  est la pression à laquelle s'effectue le dépôt,  $P_0$  la pression de vapeur à l'équilibre à la température  $T$ .

Le terme  $X$  regroupe la contribution des énergies de surface ainsi que celles provenant de la géométrie du germe.

Dans l'expression de  $\Delta G$ , le premier terme est négatif alors que le second, qui représente l'augmentation de l'énergie libre avec la dimension du germe, est positif. La figure 1-10 montre la variation de  $\Delta G$  en fonction de  $n$  [30,31]. Dans la première partie de la courbe, le second terme l'emporte sur le premier.  $\Delta G$  passe par un maximum correspondant au nombre minimal d'atomes pour que le germe soit susceptible de se développer. Cette taille critique est donnée par la relation :

$$n_{cr} = \left[ \frac{2X}{3\Delta\mu} \right]^3.$$

La théorie de la germination hétérogène fait intervenir la présence de sites favorables à la nucléation. La géométrie de ces sites, la présence de contraintes internes ou d'impuretés conduisent localement à une augmentation importante de l'énergie de surface, ce qui a pour conséquence un abaissement de la valeur de  $\Delta G_{cr}$  (Fig. 1-10) et la stabilisation de germes en dessous de leur taille critique  $n_{cr}$ .

### I-3.1.2. Germination du diamant

La formation de diamant à côté du graphite, lors du dépôt chimique en phase vapeur, est à priori surprenante puisqu'elle intervient dans des conditions dans lesquelles seul le graphite est la variété stable. L'observation de la formation du diamant suppose que pour une certaine taille du germe correspondant, celui-ci soit plus stable que celui correspondant au graphite. C'est ce que montre la figure 1-11 où sont représentées les variations d'énergie libre du graphite et du diamant en fonction du nombre d'atomes par germes [31]. L'écart entre les deux courbes est certainement faible puisque la différence d'énergie libre entre le graphite et le diamant n'est que de 0.016 eV (# 1544 J.mol<sup>-1</sup>) [32].



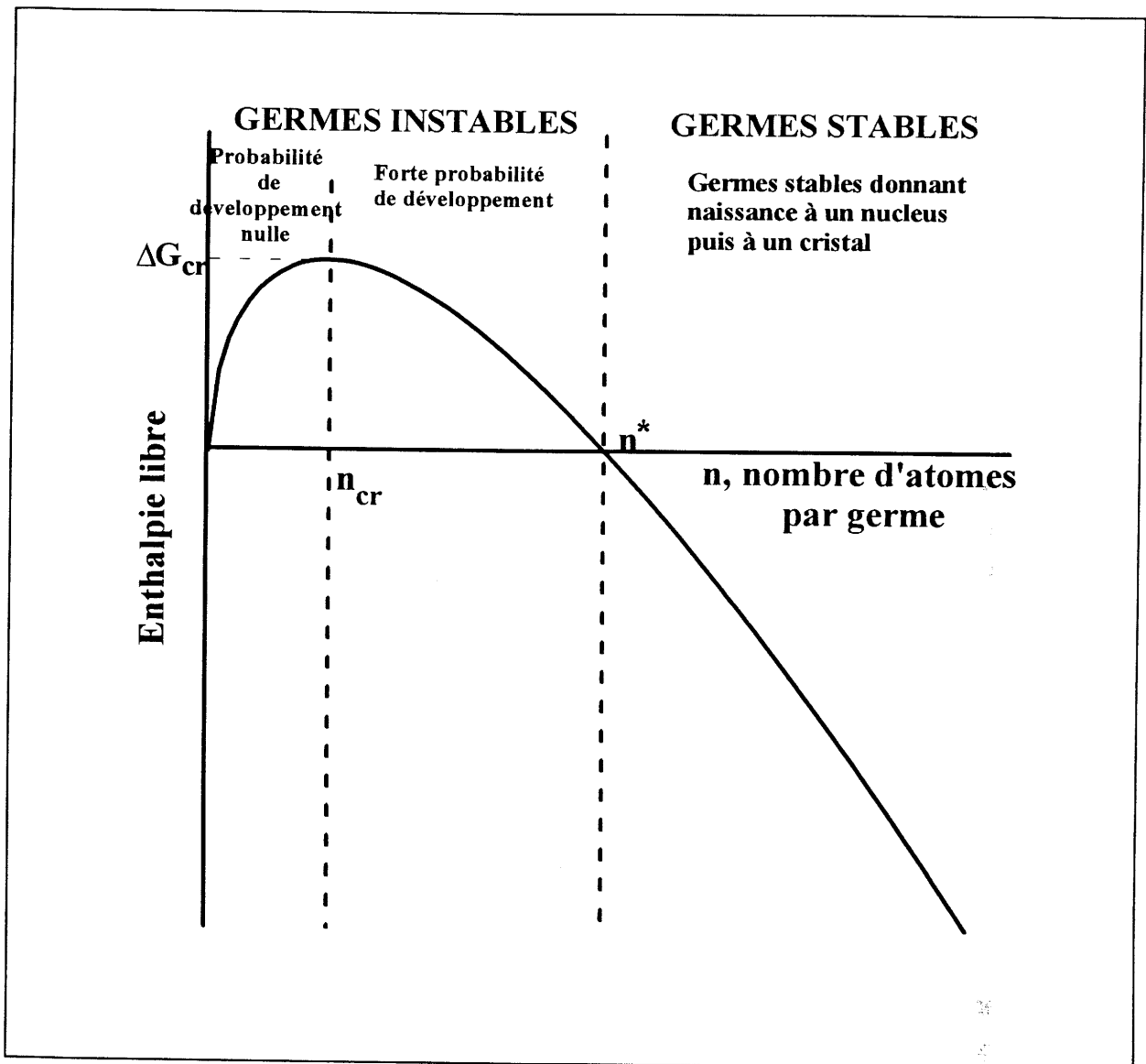
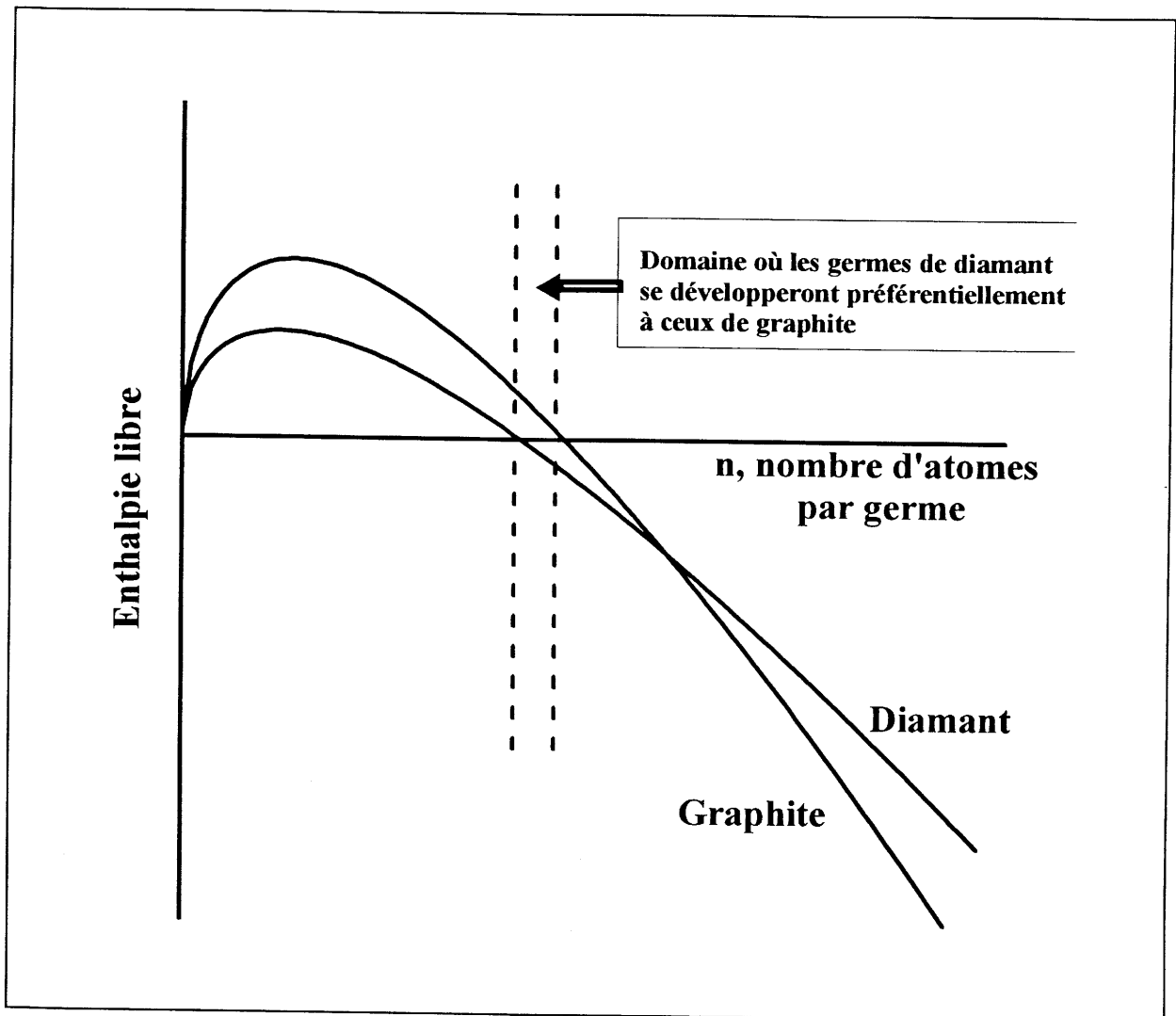


Fig.1- 10 : Représentation générale de la variation d'énergie libre  $\Delta G$  en fonction du nombre d'atomes d'un germe [30,31].



**Fig.1- 11 :** Représentation des variations d'énergie libre du graphite et du diamant pouvant expliquer l'obtention du diamant lors du dépôt chimique en phase vapeur [31].

### I-3.2. CROISSANCE DU DIAMANT

La croissance des germes à partir de leur taille correspondant à  $n^*$  (Fig. 1-10) est contrôlée par la cinétique.

Le développement du cristal en deux ou trois dimensions (2D ou 3D) est par contre fonction des différentes énergies de surface. La figure 1-12 schématise, pour un germe formé à la surface d'un substrat, les différentes tensions qui interviennent [30].

L'équilibre des forces aux points d'intersection de la surface du substrat et du germe 3D du dépôt s'écrit :

$$\gamma_S = \gamma_{S/F} + \gamma_F \cos \phi,$$

où  $\gamma_S$  est la tension de surface à l'interface substrat/vide,  $\gamma_F$  celle entre le film et le vide, et  $\gamma_{S/F}$  celle correspondant à l'interface film/substrat (Fig.1-12) [30].

A partir de la relation précédente, les deux modes de croissance couche par couche (2D) et par îlots (3D) peuvent être distingués par la valeur de l'angle  $\phi$  [30] :

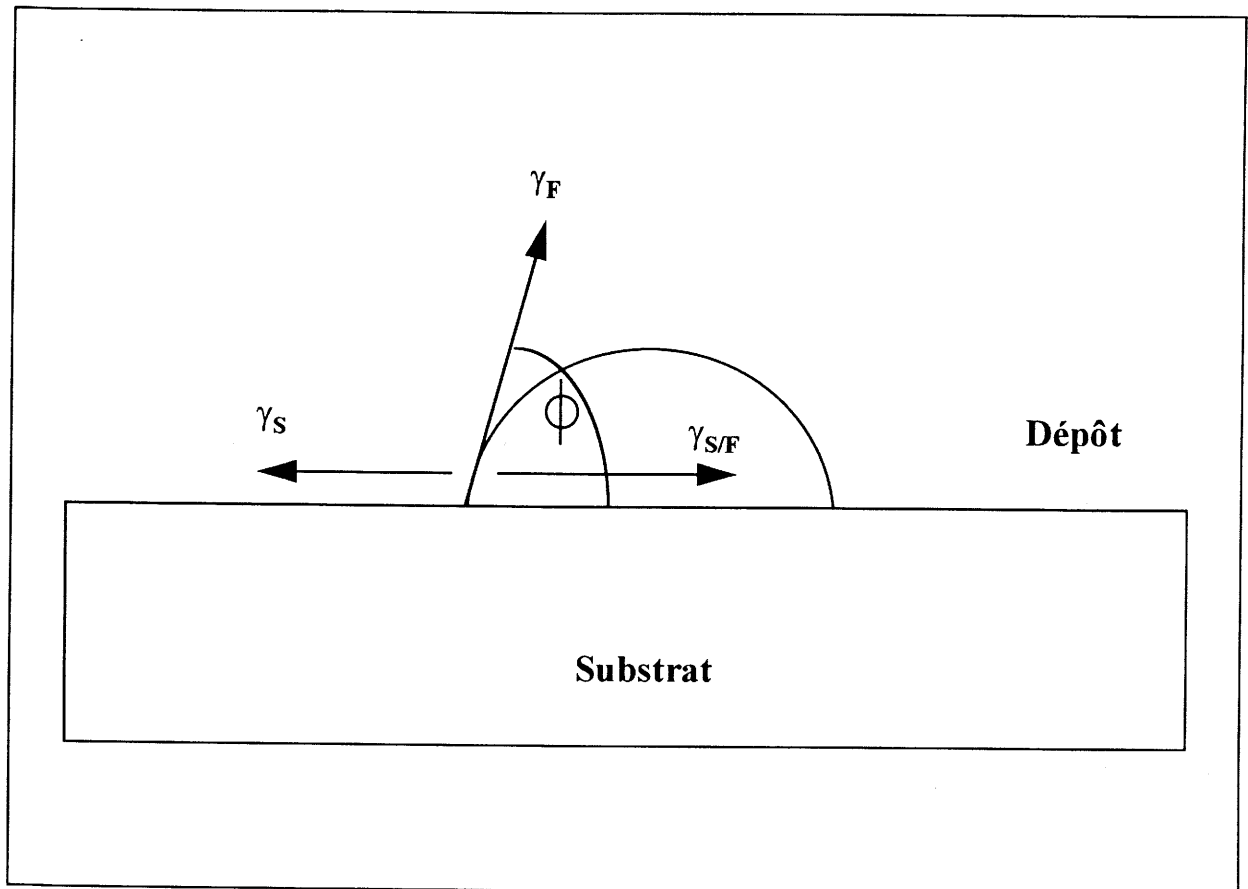
- (i) croissance par couches :  $\phi = 0$ ,  $\gamma_S \geq \gamma_F + \gamma_{S/F}$ ;
- (ii) croissance par îlots (3D) :  $\phi > 0$ ,  $\gamma_S < \gamma_F + \gamma_{S/F}$ .

Le diamant possède l'énergie de surface la plus élevée que l'on connaisse ( $>4000 \text{ erg/cm}^2$ ). Le mode de croissance le plus adapté sera donc celui par îlots. Les observations faites par microscopie électronique à balayage confirment que les cristallites croissent à partir d'îlots de nucléation.

Pour obtenir préférentiellement une croissance 2D, il faut que l'énergie du substrat soit la plus élevée possible afin d'être dans le cas (i). Le diamant ayant l'énergie de surface la plus grande, cela ne sera donc possible que dans le cas de l'homoépitaxie.

Plusieurs travaux tendent à mettre en évidence le rôle important joué par l'hydrogène atomique au cours de la croissance du diamant dans les conditions où il est métastable [33,34]. L'hydrogène atomique permettrait non seulement la gravure préférentielle des phases où le carbone est hybridé  $sp^2$  mais également stabiliserait la surface de la phase diamant par saturation des liaisons pendantes des atomes de carbone en les hybridant  $sp^3$ .

La quantité d'hydrogène présente dans le mélange réactionnel joue donc un rôle important. Lorsque la valeur du rapport C/H augmente, toute chose étant égale par ailleurs, on passe progressivement d'un dépôt final de diamant à celui d'un mélange de configuration  $sp^2 - sp^3$  du carbone correspondant à une morphologie du film de type "chou-fleur", puis au type "ballas" (Fig. 1-13) [35,36,37]. Pour une valeur suffisamment élevée du rapport C/H, on obtient du graphite.



**Fig.1- 12:** Image simplifiée d'un îlot d'une couche déposée.  $\gamma_S$ ,  $\gamma_F$ ,  $\gamma_{S/F}$ , sont respectivement les tensions de surface entre le substrat et le vide, le film et vide, et entre le substrat et le film [30].



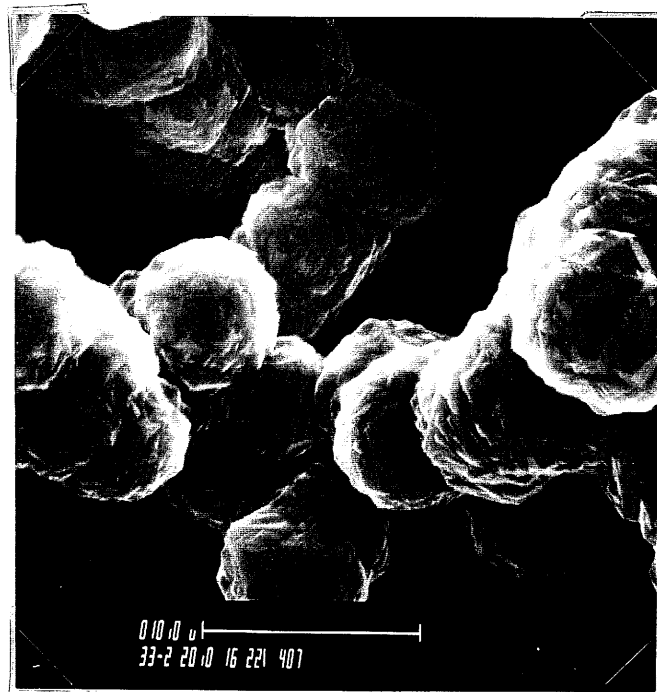
10  $\mu$ m

(a)



10  $\mu$ m

(b)



10  $\mu$ m

(c)

**Fig.1- 13:** Morphologie d'un dépôt de diamant réalisé avec respectivement (a) 1% de méthane, (b) 2% de méthane et (c) 4 % de méthane introduit dans la phase gazeuse.

Dans le cas du méthane par exemple, les différentes limites, exprimées en pourcentage volumique de la phase gazeuse sont :

- $0 < \% \text{CH}_4 \leq 1.2$  : films de diamant présentant des faces bien définies,
- $1.2 < \% \text{CH}_4 \leq 2$  : films de morphologie "chou-fleur",
- $2 < \% \text{CH}_4 \leq 5$  : films de morphologie "ballas",
- $5 < \% \text{CH}_4$  : dépôt de graphite.

#### **I-4. TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR LA SYNTHÈSE DE COUCHES MINCES DE DIAMANT**

Comme nous l'avons vu précédemment la synthèse de couches minces de diamant comporte quatre étapes principales (§ I-3, Fig. 1-8).

Dans tous les cas, un précurseur de carbone, le plus souvent le méthane, mélangé en proportions déterminées à de l'hydrogène, est introduit sous pression réduite ( $P \leq 1.013 \cdot 10^5$  Pa) dans une enceinte où le mélange est activé. Le dépôt de la phase solide se fait sur un substrat, maintenu à une température comprise entre 900 et 1300 K. Dans le mélange diamant - graphite formé, ce dernier est éliminé préférentiellement par réaction avec l'hydrogène.

La différence entre les diverses méthodes utilisées réside dans les systèmes d'activation mis en oeuvre. Les premiers dépôts de diamant étaient obtenus à partir de la décomposition thermique d'un flux gazeux par passage dans un four [17]. Les vitesses de croissance étaient très faibles, de l'ordre de 0.1 nm par 24 h [38]. Depuis ces premiers résultats, différentes techniques d'activation ont été mises au point. Elles ont pour intérêt non seulement d'augmenter la concentration d'espèces carbonées activées mais aussi de favoriser la formation d'hydrogène atomique et ainsi de permettre l'augmentation de la vitesse de croissance des couches de diamant.

##### **I-4.1. ACTIVATION THERMIQUE : CVD ASSISTÉE PAR FILAMENT CHAUD.**

LANGMUIR a le premier, mis en évidence la dissociation de l'hydrogène moléculaire par passage sur un filament de tungstène porté à haute température [39]. Cette technique est devenue l'une des voies d'activation les plus utilisées pour la formation de dépôt de diamant (Fig. 1-14).

Dans la CVD assistée par filament chaud, un fil métallique est porté, par effet joule, à une température comprise entre 2100 et 2800 K. Le passage du mélange gazeux, précurseur carbone - hydrogène, sur le filament provoque la formation d'espèces carbonées activées et d'hydrogène atomique [40,41].

Le Tableau 1-II présente les métaux, qui du fait de leur température de fusion et de leur aptitude à dissocier les molécules d'hydrogène, sont à priori susceptibles d'être retenus comme filament.

Métal	Point de fusion (K)
Tungstène	3660
Tantale	3270
Molybdène	2880
Niobium	2740
Rhénium	3455

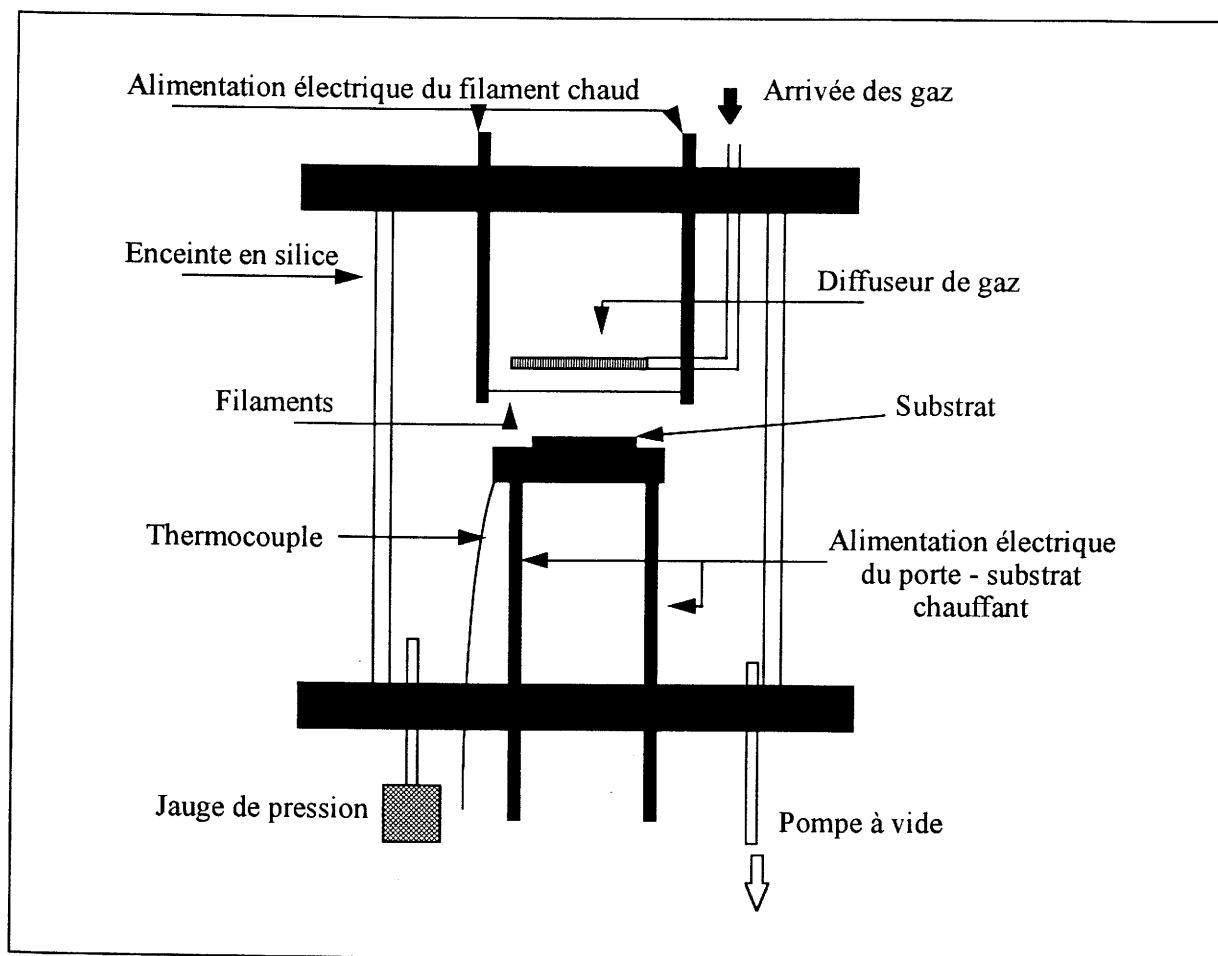
**Tableau 1- II: Métaux utilisables dans la technique du filament chaud.**

En fait, au contact des espèces carbonées, mis à part le rhénium, ces métaux se carburent et il est nécessaire que le choix du métal tienne compte de la température de l'eutectique métal - carbure formé, qui doit être supérieure à celle souhaitée pour le filament. Ceci explique que seul le tungstène et le tantale soient retenus. Le rhénium et le carbone forment un eutectique dont la température de fusion est de 3455 K, température trop proche de celle d'utilisation du filament chaud.

Le tantale et le tungstène sont susceptibles de former les carbures  $M_2C$  et  $MC$  ( $M = Ta, W$ ). En fait, compte tenu de la température et de l'activité du carbone dans le flux gazeux généralement retenues pour la préparation des couches de diamant, les deux types de carbures sont susceptibles de se former. La formation de ces phases non seulement fragilise les filaments, mais favorise également leur déformation et augmente leur résistivité. Il est donc nécessaire d'ajuster fréquemment le potentiel appliqué au dispositif afin de maintenir une température constante.

Les vitesses de croissance atteintes avec cette technique sont de l'ordre de 0,5 à 2  $\mu\text{m/h}$  dans les conditions de dépôt suivantes [42,43,44] :

$\text{CH}_4$ % (dans $\text{H}_2$ )	:	0.5 - 2 % (vol),
flux total	:	50 - 100 $\text{cm}^3 \text{mn}^{-1}$ ,
pression	:	1.33 - 8 kPa (10 - 60 Torr),
$T_{\text{substrat}}$	:	900 - 1200K,
$T_{\text{filament}}$	:	2000 - 2900K.



**Fig.1- 14 :** Schéma du dispositif de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par filament chaud [7]



On note la faible teneur en méthane utilisée. Un pourcentage plus élevé favorise le dépôt de graphite par rapport à celui du diamant en raison de l'augmentation du rapport C/H.

Cette méthode a l'avantage d'être simple à mettre en oeuvre et de pouvoir être facilement appliquée à de grandes surfaces. Elle peut être améliorée par l'application d'une différence de potentiel entre le filament et le substrat, ce qui augmente l'activation des espèces [45].

Elle présente cependant quelques inconvénients : les vitesses de croissance sont faibles, la carburation du filament nécessite l'adaptation fréquente du courant appliqué, et surtout la couche obtenue peut être polluée par les vapeurs métalliques émises [46]. Par ailleurs, le choix des gaz est limité en raison de la grande réactivité du filament vis-à-vis d'oxydants comme l'oxygène, ou des halogènes par exemple.

## **I-4.2. ACTIVATION PAR PLASMA**

L'activation du mélange gazeux peut également être induite par création d'un plasma. Celui-ci peut être obtenu de différentes façons :

- excitation radiofréquences (RF),
- excitation micro-ondes,
- décharges en courant continu.

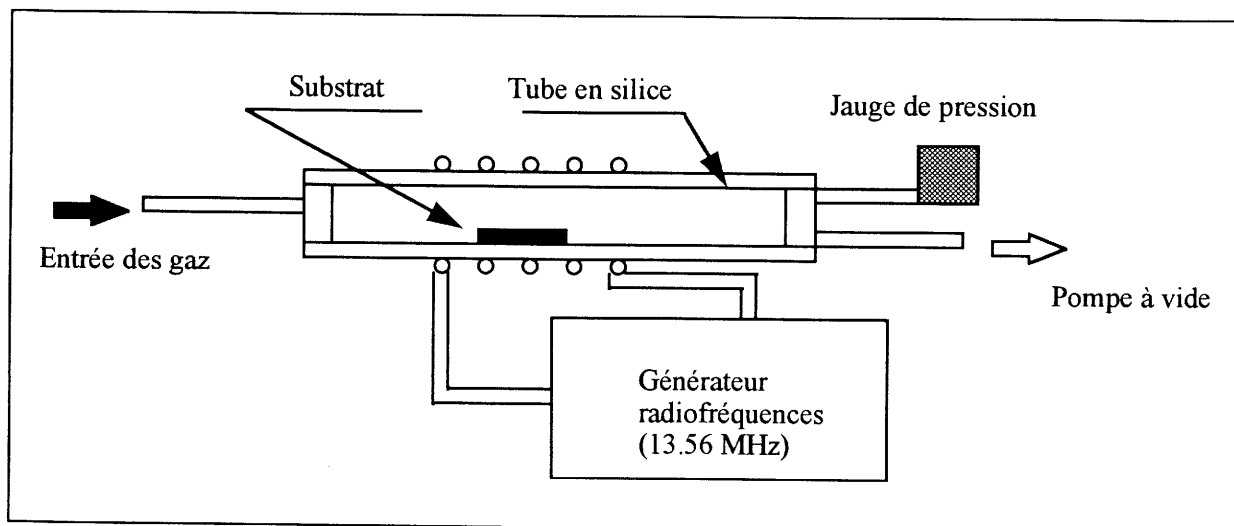
Contrairement à l'excitation à l'aide d'un filament chaud, celle par plasma ou décharges électriques permettent une grande diversité dans le choix des mélanges gazeux utilisés.

### **I-4.2.1. Activation par radiofréquences**

La fréquence est de 13.56 MHz (Fig. 1-15) et la puissance généralement comprise entre 100 et 1000 W. Les pressions sont inférieures à 6.66 kPa (50 Torr) et les vitesses de croissance de l'ordre de 1 à 3  $\mu\text{m}/\text{h}$ .

Cette méthode présente des inconvénients [47] :

- faible stabilité de la décharge,
- extinction du plasma dès qu'une couche conductrice de carbone par exemple se dépose en cours de réaction sur les parois de l'enceinte réactionnelle,
- risque de pollution des dépôts par le silicium provenant de l'attaque des parois de l'enceinte en silice.



**Fig.1- 15 : Schéma d'un réacteur CVD assistée par plasma radiofréquences [47]**

### I-4.2.2. Excitation par micro-ondes

La fréquence généralement retenue est de 2.45 GHz [26, 48].

Plusieurs configurations ont été développées :

- tube de silice traversant le guide d'onde (dispositif de type cavité résonante) (Fig.1-16a) [49],
- enceinte en forme de cloche (réacteur de type "Astex") dans laquelle les ondes sont introduites par une antenne (Fig.1-16b) [50],
- plasma micro-ondes confiné sous l'action d'un champ magnétique (ECR) (Fig.1-16c) [51].

Les conditions de dépôt sont proches de celles utilisées lors d'une excitation RF :

CH <sub>4</sub> % (dans H <sub>2</sub> )	: 0.5 - 2 % (vol),
flux total	: 50 - 200 cm <sup>3</sup> mn <sup>-1</sup> ,
Pression	: 13.3 - 8000 Pa (0.1 - 60 Torr),
T <sub>substrat</sub>	: 900 - 1200K,
Puissance	: 300 - 1200 W.

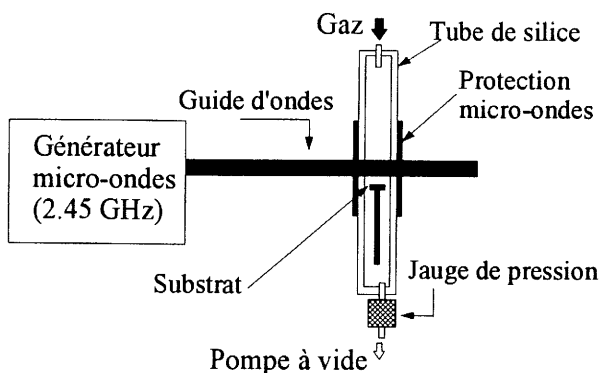
Les vitesses de dépôt sont généralement comprises entre 0.2 et 5 µm/h. Elles dépendent du mélange gazeux utilisé, de son flux, de la pression ainsi que de la puissance transférée au plasma. Certains auteurs, jouant sur ces paramètres, font état de vitesses de dépôt atteignant 10 voire 40 µm/h [26].

L'un des avantages de cette technique réside dans la stabilité du plasma qui permet des temps de dépôt plus longs que lors de l'activation par radiofréquences.

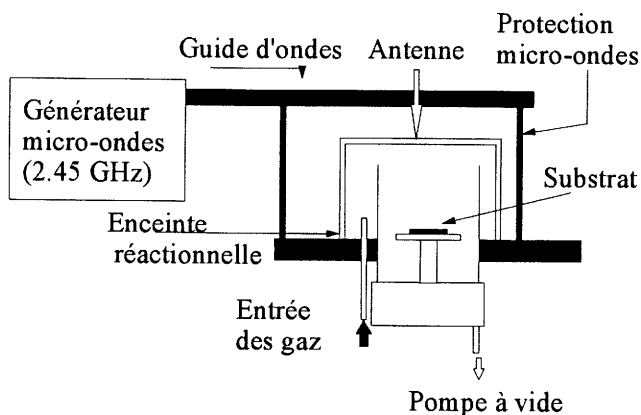
### I-4.2.3. Décharges en courant continu

Des dépôts de diamant ont été obtenus à partir de décharges électriques en courant continu dans le mélange gazeux, le substrat étant placé à l'anode du dispositif (Fig.1-17) [52]. Les vitesses de dépôt sont de l'ordre de quelques µm/h.

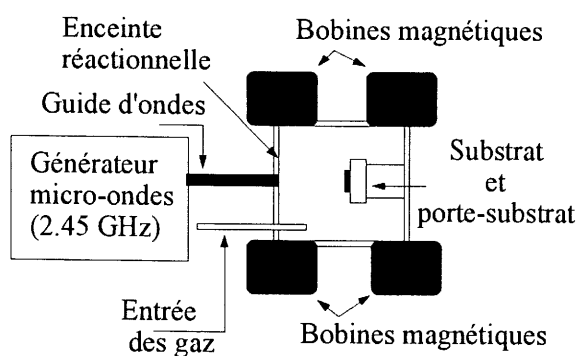
De nombreuses variantes de ce dispositif ont été réalisées ; citons en particulier les réacteurs de courant continu à cathode creuse [53] ou à cathode en spirale qui allient les avantages du filament chaud à ceux des décharges en courant continu (DC) [54]. Ces techniques, qui ne présentent pas d'avantages particuliers par rapport aux précédentes, semblent de moins en moins mises en oeuvre.



a) Réacteur classique (de type cavité résonante) [49]



b) Réacteur de type Astex [50]



c) Réacteur de type ECR (electron cyclotron resonance) [51]

**Fig.1- 16 :** Différents types de réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) assisté par plasma micro-ondes.

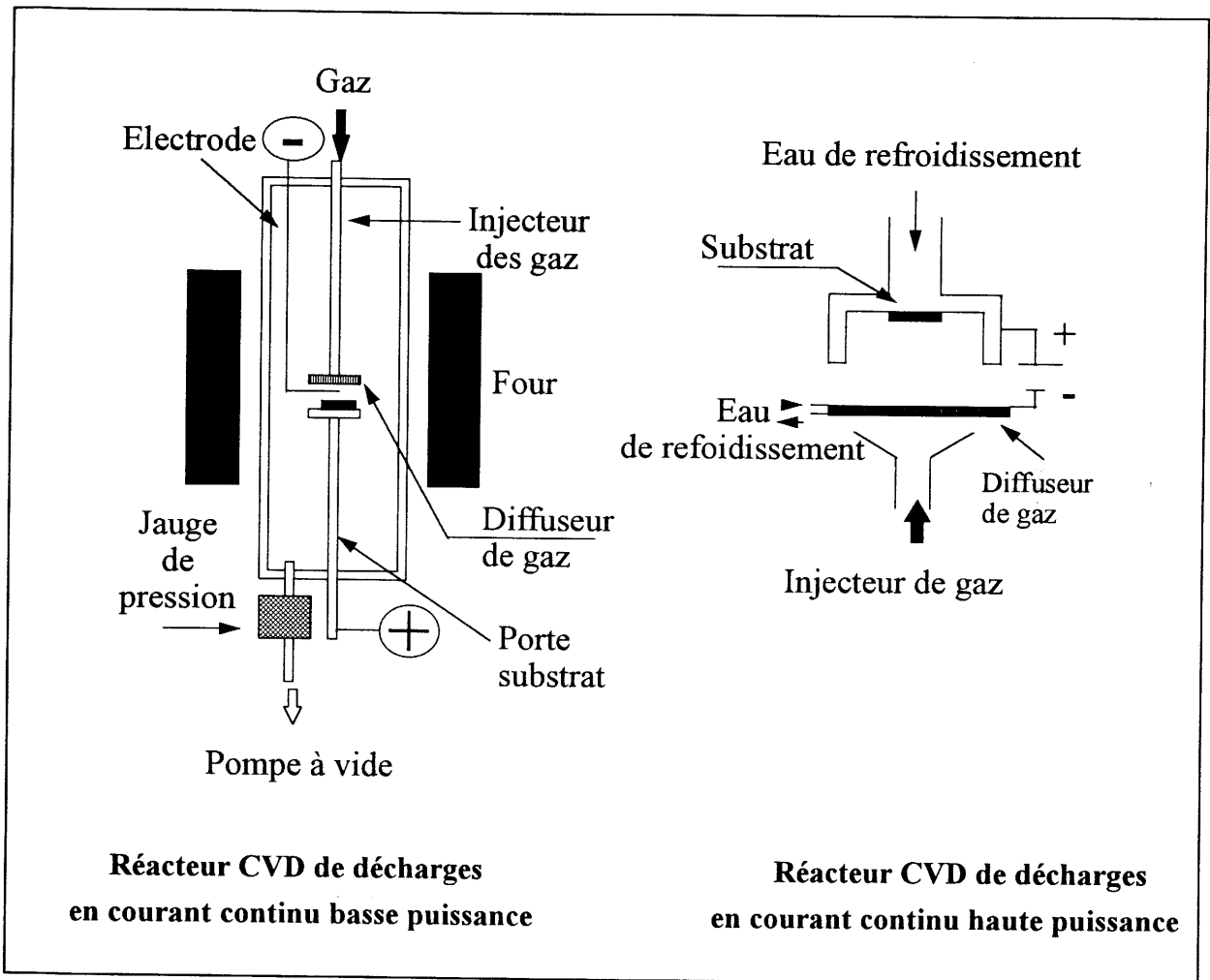


Fig.1- 17 : Schémas de réacteurs CVD utilisant des décharges en courant continu [52].

#### I-4.2.4. Autres techniques CVD assistées par plasma

Des techniques de dépôt, dites de "hautes pressions", celles-ci étant comprises entre 26.6 et 101.3 kPa ( $200 < P < 760$  Torr), ont été récemment mises au point. Elles mettent en jeu des puissances de plusieurs kilowatt.

Citons par exemple :

- le plasma RF thermique [55] (Fig. 1-18a),
- la torche plasma micro-ondes [56] (Fig. 1-18b),
- les décharges par arc DC [57] (Fig. 1-18c),
- les chalumeaux oxy-acétyléniques [58] (Fig. 1-18d).

Ces techniques permettent d'obtenir des vitesses de croissance très importantes (200 à 300  $\mu\text{m/h}$ ). A titre d'exemple, nous citerons l'obtention, sur un substrat de silicium, de cristaux transparents, d'une taille voisine du millimètre [59], déposés à pression atmosphérique par utilisation d'un chalumeau oxy-acétylénique.

Ces méthodes présentent cependant plusieurs difficultés :

- (i) la nécessité d'un refroidissement très efficace du substrat,
- (ii) l'inhomogénéité en épaisseur et en morphologie des dépôts obtenus.

### I-4.3. AUTRES METHODES DE SYNTHESE

Parallèlement aux techniques que nous venons de présenter précédemment, d'autres, non basées sur la CVD, ont été développées.

#### I-4.3.1. Dépôt par ablation laser

Dans cette méthode, une cible de graphite est évaporée par un laser de type "excimer". Le panache plasma créé est recueilli sur un substrat placé en regard. Le dépôt ainsi obtenu varie, en fonction de la température du substrat, de la distance cible - substrat, et de la fluence du laser, du graphite à un dépôt de type DLC [60] ou de diamant micro - cristallin [61].

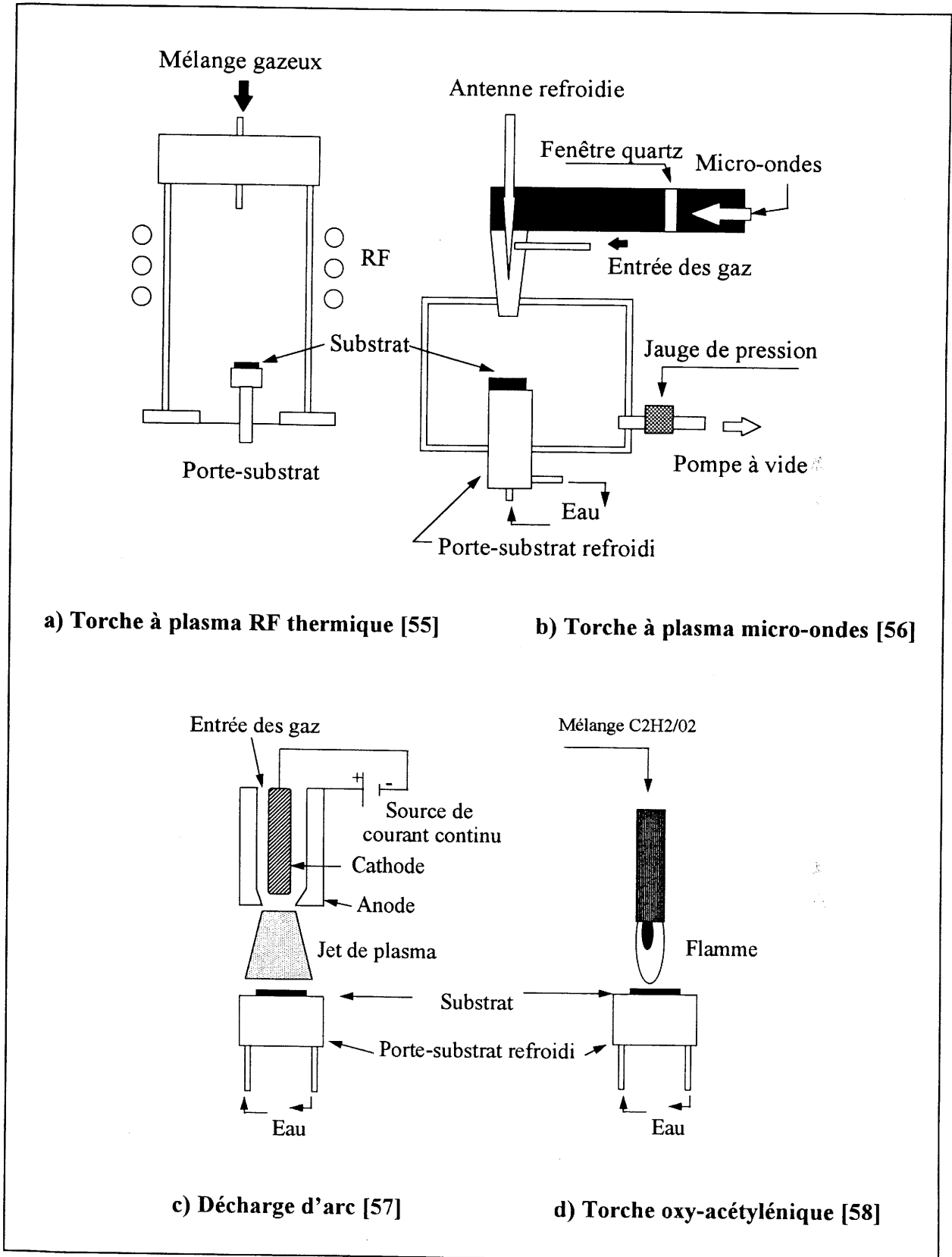


Fig.1- 18 : Différentes techniques de dépôts dites de "hautes pressions".

### **I-4.3.2. Dépôt à partir d'une phase liquide.**

#### **I-4.3.2.1. Par irradiation à l'aide d'un laser pulsé.**

Un monocristal de cuivre est immergé dans du benzène. Après l'irradiation de la face (100) à l'aide d'un laser pulsé, un dépôt est obtenu sur le cuivre. Son analyse par diffraction électronique montre, suivant le nombre d'impulsions laser et de la fluence, la présence soit du diamant, soit de la lonsdaleite. Le carbone proviendrait de la décomposition locale du benzène à l'interface solide/liquide, la formation de diamant ou de lonsdaleite résulterait de la trempe rapide en température [62].

#### **I-4.3.2.2. Par polarisation du substrat**

Un substrat de silicium est placé à l'anode d'un circuit dont l'autre électrode est constituée d'un barreau de carbone. L'électrolyte est une solution organique maintenue à une température inférieure à 70°C et contenant du carbone (alcool, acétone, benzène, ...). L'application d'une différence de potentiel allant jusqu'à -1.2 kV et une densité de courant de 5 mA/cm<sup>2</sup> permet le dépôt d'une phase carbonée sur le substrat. Le film est constitué de grains fins. Ceux-ci, analysés par XPS, ont été annoncés comme étant soit du diamant, soit du carbone de type DLC [63].

### **I-4.3.3. Par implantation de carbone dans un monocristal de cuivre**

Les faces (100) ou (111) d'un monocristal de cuivre sont implantées, à température ambiante, par du carbone avec une énergie de 60 à 120 keV. La quantité implantée varie de  $1 \cdot 10^{18}$  à  $2 \cdot 10^{18}$  ions par cm<sup>2</sup>. Un recuit rapide à l'aide d'un laser pulsé conduirait à la formation de diamant ; durant ce traitement, le carbone se regrouperait sous forme de clusters qui migreraient vers la surface du cuivre pour former le diamant [64]. Ce résultat qui n'a pas pu être reproduit, fait actuellement l'objet d'une polémique [65].

### **I-4.3.4. Méthodes physiques de dépôt : PVD**

Il s'agit principalement de techniques de dépôt assisté par ions (IBAD). Une cible de graphite est utilisée comme source de carbone. Sous l'impact d'un faisceau d'ions (Ar<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, ...), le carbone est évaporé et se dépose sur un substrat également soumis à un bombardement ionique [66].

Ces techniques n'ont pas permis d'obtenir des couches de diamant. Elles conduisent, suivant la nature des ions, leur énergie, la température du substrat, ... à la formation soit de graphite, soit de DLC.

Sous la dénomination de "diamond like carbon" (DLC) sont regroupées des couches amorphes essentiellement constituées de carbone (a-C) ou comportant de l'hydrogène, celui-ci étant lié à la matrice de carbone amorphe (a-C:H). De telles couches peuvent contenir jusqu'à



30 % d'atomes de carbone. La matrice carbonée est principalement constituée de carbone hybridé  $sp^2$  avec cependant des îlots relativement ordonnés où l'hybridation est  $sp^3$  [67,68].

Le tableau 1-III donne un certain nombre de propriétés de différents types de couches de carbone [67].

	Conductivité ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	Gap (eV)	Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Dureté ( $\text{kg.mm}^{-2}$ )	Indice de réfraction
<b>Diamant</b>	$10^{-16} - 10^{-18}$	5.45	3.515	10000	2.4
<b>Graphite</b>	$2.5 \cdot 10^4$ ( $\perp$ à l'axe c)	-0.04	2.26	---	# 3.0
<b>Carbone évaporé</b>	$10^{-2} - 1$	0 - 0.4	1.5 - 1.8	---	--
<b>a-C:H par plasma</b>	$10^{-7} - 10^{-16}$	1.2 - 2.2	1.5 - 1.8	1200 - 4500	1.8 - 2.2
<b>a-C par flux d'ions</b>	$10^{-2} - 10^{-16}$	0.4 - 3.0	1.7 - 2.8	1200 - 9500	2.1 - 2.4
<b>Film de diamant</b>	$\geq 10^{-12}$	# 5	# 3.5	9500	2.38

Tableau 1- III : Quelques propriétés des diverses formes de carbone (T=300 K) [67].

#### I-4.3.5. Conclusions

Si les méthodes CVD assistées par filament chaud ou par plasma micro-ondes conduisent à l'obtention de couches de diamant, il n'en est pas de même pour les autres techniques que nous venons de décrire. Celles de dépôt physique en phase vapeur (PVD) conduisent à des films de DLC aux propriétés intéressantes mais éloignées de celles du diamant.

## I-5. PROPRIETES DU DIAMANT ET SES APPLICATIONS

Les principales propriétés physico-chimiques du diamant sont rassemblées au Tableau 1-IV [69].

L'intérêt du diamant résulte du caractère exceptionnel de la plupart de ses propriétés : très grande stabilité chimique, très grande dureté mais faible coefficient de friction, grande résistivité électrique mais grande conductivité thermique, ...

<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES STRUCTURALES</u></b></p> <p>Groupe d'espace</p> <p>Paramètre de la maille (nm)</p> <p>Distance interatomique C-C (nm)</p> <p>Masse spécifique (293K, g/cm<sup>3</sup>)</p> <p>Volume molaire (cm<sup>3</sup>/mol à 298 K)</p>	<p>Fd3m</p> <p>a = 0.3567</p> <p>d = 0.154</p> <p>3.512</p> <p>3.417</p>	<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES OPTIQUES</u></b></p> <p>Transparence</p> <p>Indice de réfraction (μm)</p> <p>226.5 nm</p> <p>546.1 nm</p> <p>656.3 nm</p> <p>Seuil d'absorption</p>	<p>IR-VIS-UV</p> <p>2.7151</p> <p>2.4237</p> <p>2.4099</p> <p>200 nm</p>
<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES MECANIQUES</u></b></p> <p>Dureté dans l'Echelle de Mohs</p> <p>Echelle de Knoop (indent., kg/mm<sup>2</sup>)</p> <p>Compressibilité (kg/mm<sup>2</sup>)</p> <p>Coefficient de friction dans l'air</p> <p>                                  dans le vide</p> <p>Module d'élasticité (10<sup>11</sup> N/m<sup>2</sup>)</p> <p>    C<sub>11</sub></p> <p>    C<sub>12</sub></p> <p>    C<sub>44</sub></p> <p>Module d'Young (N/m<sup>2</sup>)</p> <p>                                  (MPa)</p>	<p>10</p> <p>5700-10400</p> <p>9000-10000</p> <p>0.1</p> <p>#1</p> <p>10.8</p> <p>1.15</p> <p>5.77</p> <p>10.5 10<sup>11</sup></p> <p>1.16 10<sup>6</sup></p>	<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES THERMIQUES</u></b></p> <p>Conductivité thermique (W/cm.K à 293K)</p> <p>    Type Ia</p> <p>    Type IIa</p> <p>Coefficient de dilatation (10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)</p> <p>    173K</p> <p>    300K</p> <p>    400-1200K</p> <p>Température de Debye (Θ)</p> <p>Cp (J/mol.K)</p> <p>    298K</p> <p>    1800K</p> <p>    3000K</p>	<p>6-10</p> <p>20-21</p> <p>0.4</p> <p>0.8</p> <p>1.5-4.8</p> <p>1880</p> <p>6.184</p> <p>24.7</p> <p>26.3</p>
<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES CHIMIQUES</u></b></p> <p>Grande inertie chimique</p>	<p>sauf à hautes températures vis-à-vis d'agents oxydants</p>	<p align="center"><b><u>CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES</u></b></p> <p>Résistivité (Ω/cm)</p> <p>Largeur de la bande interdite (eV)</p> <p>Mobilité des porteurs (cm<sup>2</sup>/V.s)</p> <p>    électrons</p> <p>    trous</p> <p>Eléments dopants</p> <p>Tension de rupture (10<sup>5</sup> V/cm)</p> <p>Constante diélectrique (300K, 0-3 kHz)</p>	<p>10<sup>13</sup></p> <p>5.45</p> <p>2200</p> <p>1600</p> <p>B, N, P</p> <p>100</p> <p>5.5</p>

Tableau 1- IV : Principales caractéristiques du diamant [69].

Les procédés de hautes pressions et hautes températures conduisent à l'élaboration de diamant massif. La taille des cristaux obtenus dépend non seulement des conditions expérimentales (pression, température, temps de réaction), mais également de la structure de la cellule de synthèse [70]. Les applications de tels cristaux reposent principalement sur les propriétés intrinsèques du diamant.

Au contraire, si le diamant est déposé sur un substrat, il est alors possible de combiner ses propriétés intrinsèques avec celles du substrat, et ainsi ouvrir de nouveaux domaines d'applications (Fig.1-19) [71].

### I-5. 1. PROPRIETES MECANQUES ET APPLICATIONS

Le diamant est le plus performant des matériaux appelés "ultra - durs". Cette propriété peut être attribuée à la valeur élevée de l'énergie volumique de cohésion (rapport de l'énergie du réseau sur le volume moléculaire) du diamant (5643 kJ/mole) [72]. En comparaison, celle du nitrure de bore cubique est égale à 1672 kJ/mole alors que pour  $\beta$ -SiC, elle est de l'ordre de 1254 kJ/mole.

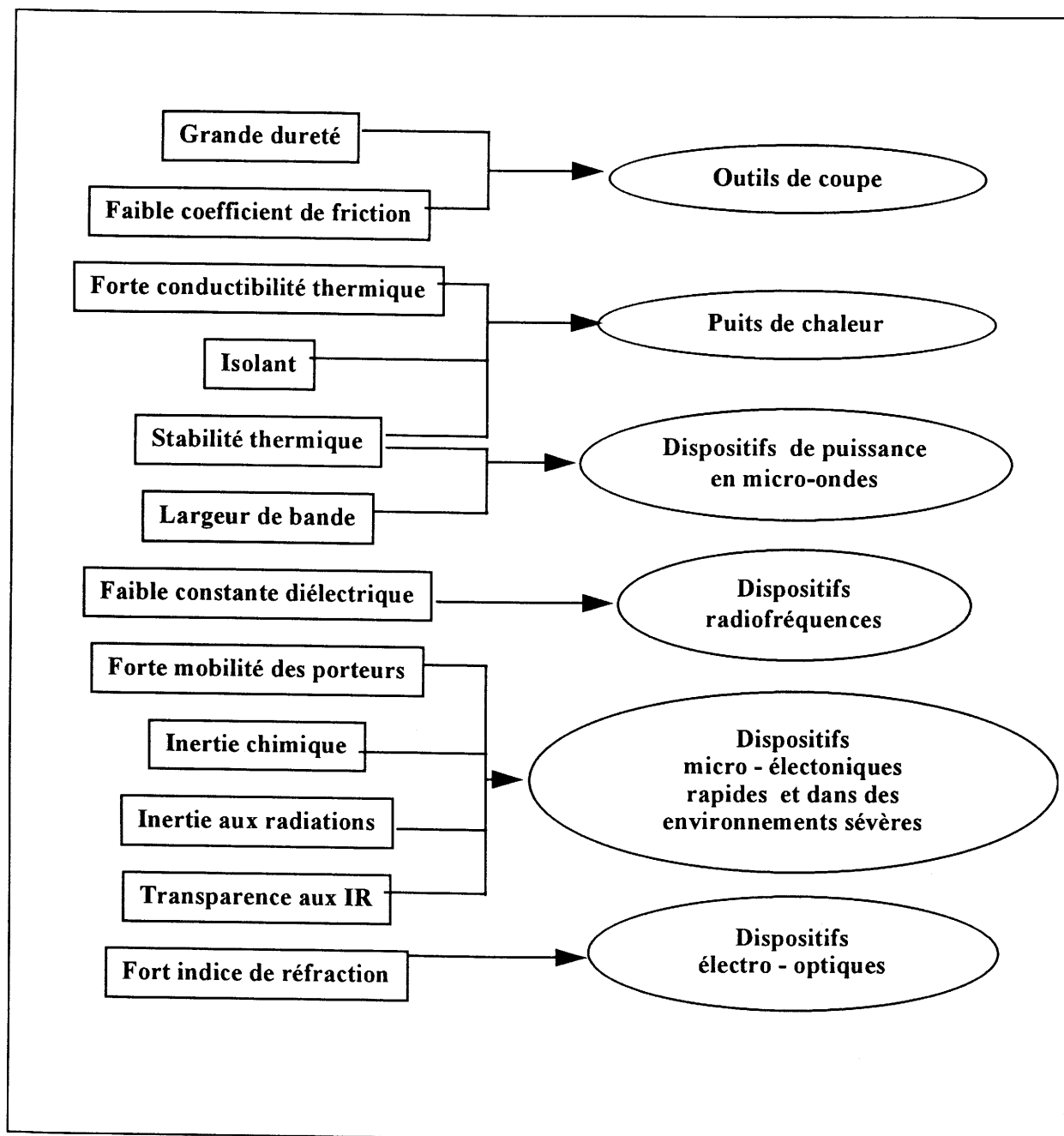
Son grand intérêt, non seulement dans le domaine de la mécanique est due à la valeur élevée de sa dureté, mais également à son coefficient de friction particulièrement faible (#1 dans le vide et 0,1 à l'air).

Suivant le procédé d'élaboration du diamant, deux types de mise en forme du matériau sont possibles :

- procédés HP-HT → petits cristaux → céramiques,
- procédés BP-HT → revêtement de substrats "durs" (WC par exemple).

C'est certainement comme constituant de la partie active des outils de coupe (céramique PCD) que le diamant trouve pour l'instant sa principale application. Son utilisation doit cependant se limiter à l'usinage de verres, de céramiques et d'alliages non ferreux. En effet, du fait de l'échauffement de la pointe de l'outil dont la température peut être importante ( $T \approx 850K$ ), il y a transfert de carbone vers les copeaux des métaux ferreux, ce qui provoque l'usure rapide de l'outil.

L'utilisation du diamant en tant que revêtement d'outils de coupe est limitée par deux principaux problèmes : d'une part la rugosité de la surface liée à l'arrangement des cristaux dans le film et d'autre part l'adhérence de la couche au substrat. La recherche de la maîtrise de ces problèmes est d'actualité et de récents travaux ont permis d'accroître la durée de vie des outils d'un facteur 10 [73].



**Fig.1- 19 :** Applications potentielles du diamant découlant du recouvrement de ses diverses propriétés [71].

Les propriétés mécaniques, le faible coefficient de friction et le fait que le carbone soit un matériau bio-compatible ont conduit à étudier différentes applications dans le domaine biomédical : revêtement de prothèse, de valves cardiaques, ...

### **I-5.2. PROPRIETES THERMIQUES DU DIAMANT ET APPLICATIONS.**

L'aptitude du diamant à dissiper l'énergie thermique (Tableau 1-IV, Fig. 1-20) [72] peut, par exemple, être développée tant dans des techniques d'usinage performantes (usinage à grande vitesse) qu'en micro-électronique (puits de chaleur ou substrats dissipatifs [74]).

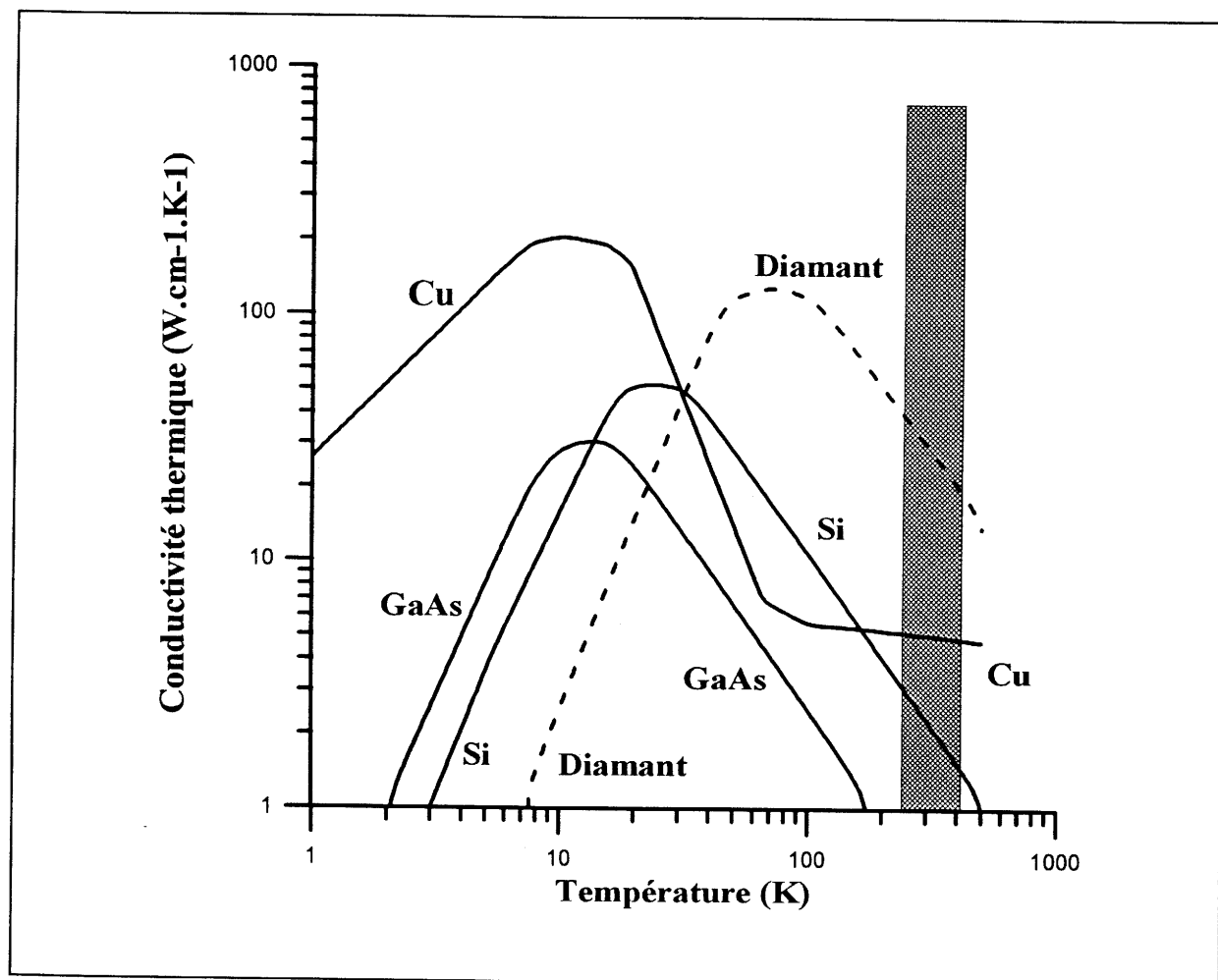
### **I-5.3. PROPRIETES OPTIQUES ET APPLICATIONS**

Le spectre d'absorption d'un diamant idéal exempt d'impuretés et de défauts structuraux est représenté à la figure 1-21 [75]. Ce spectre montre qu'un diamant parfait serait transparent dans une vaste fenêtre s'étendant entre 4000 et 6700 nm et dans l'UV au - delà de 248 nm.

En fait, les diamants naturels ou synthétiques présentent toujours des défauts chimiques ou physiques. Le spectre d'absorption présente donc d'autres bandes que celles apparaissant à la figure 1-21.

Les diamants naturels sont classés, sur la base de leur spectre d'absorption, en quatre grandes catégories :

- Type Ia : ceux renfermant de l'azote (< 0.3 %) (90 % des diamants naturels),
- Type IIa : essentiellement constitués de carbone, ces diamants présentent la plus forte conductivité thermique,
- Type IIb : diamants semi-conducteurs de type p, en raison de la présence de bore dans le réseau cristallin,
- Type Ib : contiennent de l'azote, en faible quantité (# 0.2 %), dans le réseau. C'est le cas de la plupart des diamants de synthèse.



**Fig.1- 20 :** Evolution de la conductivité thermique de divers matériaux en fonction de la température. La partie grisée représente le domaine  $-25^{\circ} < T < 125^{\circ}\text{C}$  [72].

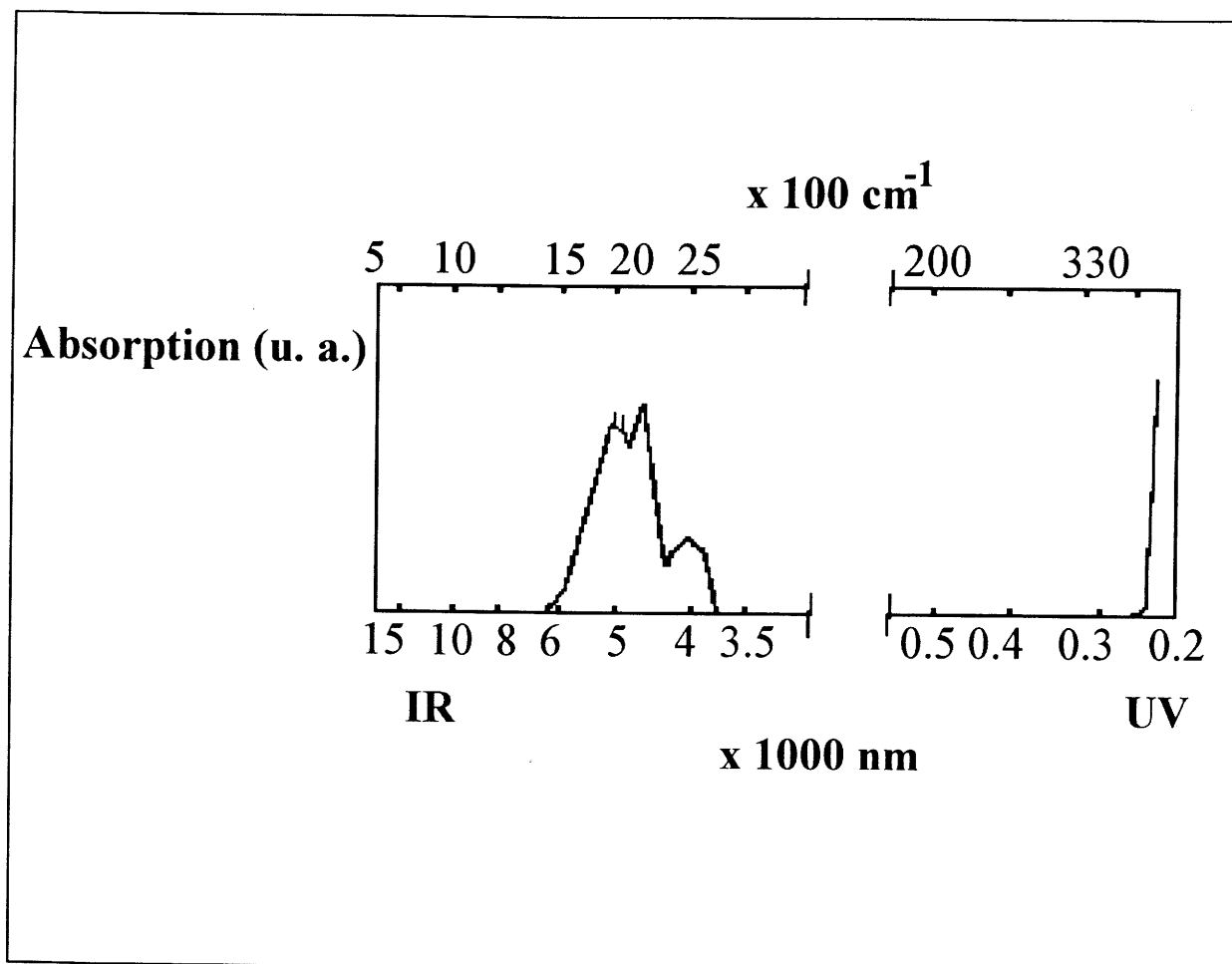


Fig.1- 21 : Spectre d'absorption d'un diamant idéal [75].

Les principales impuretés chimiques des diamants de synthèse correspondent à des inclusions métalliques ou de graphite ainsi que du bore ou de l'azote substitués au carbone. Des efforts sont actuellement menés afin d'éliminer ces impuretés lors de l'élaboration des monocristaux par les techniques HP - HT [76].

Les applications actuelles du diamant en optique utilisent principalement des monocristaux synthétiques ou naturels.

Dans le cas des couches minces, la qualité optique de celles-ci dépend étroitement des conditions de dépôt et de la rugosité de la surface. Les applications concernent le plus souvent des films autosupportés obtenus par dépôt sur un substrat qui est ensuite éliminé chimiquement.

Les domaines d'utilisation sont divers :

- fenêtres optiques,
- polariseur pour faisceaux laser [77],
- membranes pour lithographie X [78],
- guide d'onde (indice de réfraction élevé).

La conjugaison de la transparence du diamant, de sa dureté et de son inertie chimique constitue l'intérêt des couches de diamant en tant que revêtements protecteurs de différents dispositifs optiques [79].

#### **I-5.4. PROPRIETES ELECTRIQUES ET APPLICATIONS**

Le diamant est un isolant avec une largeur de bande interdite ( $E_g$ ) de 5.45 eV à 300 K, la concentration de porteurs thermiques, qui varie en  $\exp(-E_g/2kT)$  [80], est négligeable, même à 1600 K.

Il peut être dopé p par substitution du carbone par du bore [81,82,83]. Ceci se fait relativement facilement à partir de la phase vapeur par ajout de diborane lors de l'élaboration de couches de diamant [81,82,83], soit par implantation suivie d'un recuit quand il s'agit de cristaux naturels ou obtenus par la méthode HP - HT [69]. Avec une énergie d'ionisation de 0.36 eV, le bore n'est totalement ionisé (utilisation classique du dopage) qu'au dessus de 1000 K environ [84].

Le diamant peut aussi être dopé n par du phosphore [85] ou de l'azote mais ce dopage est plus difficile que celui par du bore.



Les mobilités des trous et des électrons dans le diamant sont parmi les plus élevées de l'ensemble des semi-conducteurs. Le tableau 1-V en donne quelques valeurs à 300 K et pour faible dopage.

	<b>E<sub>g</sub></b> <b>(eV)</b>	<b>Mobilité des électrons</b> <b>(cm<sup>2</sup>/(V.s))</b>	<b>Mobilité des trous</b> <b>(cm<sup>2</sup>/(V.s))</b>
<b>Diamant</b>	5.45	2200	1600
<b>SiC-3C</b>	2.2	1000	40
<b>SiC-6H</b>	2.9	400	40
<b>GaN</b>	3.39	400	10
<b>AlN</b>	6.2	-	-
<b>InN</b>	1.89	2700	-
<b>BN-c</b>	6.2	-	-
<b>BP</b>	2.1	120	37
<b>GaP</b>	2.24	300	150
<b>InP</b>	1.9	4600	150
<b>GaAs</b>	1.43	8500	400
<b>Si</b>	1.12	1400	600

**Tableau 1- V : Largeur de bande interdite et mobilité des électrons et des trous pour plusieurs semi-conducteurs [86].**

L'intérêt du diamant en tant que semi-conducteur réside dans ses potentialités de développement à hautes températures [83].

Son utilisation dans différents dispositifs a été proposée :

- pour des monocristaux : diodes, transistors, diodes émettrices (LEDs), photodétecteurs, détecteurs de radiations, thermistors [87],
- pour des films :
  - \* amplificateurs hautes puissances de micro-ondes [88],
  - \* micro - circuits hautes densités [89,90].

A l'heure actuelle, la plupart des applications du diamant en hautes technologies sont réalisées à partir de diamants naturels ou obtenus par synthèse HP-HT.

Les couches minces de diamant conduisent encore à peu de dispositifs. Actuellement, on peut tout de même citer :

- des détecteurs thermiques (thermistors) [91],
- des puits de chaleur (applications dominantes) [74],
- des diodes schottky [92,93],
- des transistors MESFET (par contact schottky) [94] ou MISFET (par contact capacitif) [95],
- des écrans plats (utilisation de l'affinité électronique négative du diamant) [96].

## I-6. CONCLUSIONS

Ce chapitre, destiné à faire le point sur le diamant tant au niveau de ses propriétés physiques que de ses techniques de synthèse, a souligné l'intérêt d'un tel matériau, notamment en couches minces, pour de nombreuses applications, soit existantes (mécaniques, optiques, ...), soit potentielles.

Les diverses applications des films de diamant imposent la maîtrise de leur nucléation et de leur croissance sur différents substrats. Ceci implique en particulier la compréhension des différents phénomènes intervenant à l'interface substrat - gaz réactifs.

Face aux espèces réactives du flux gazeux arrivant sur le substrat, celui-ci, au travers de ses propriétés physico-chimiques (composition, structure, état de surface, ...), joue un rôle important dans l'arrangement structural des atomes de carbone qui s'y déposent.

Cet aspect des mécanismes de formation des couches de diamant, assez peu pris en compte jusqu'à présent, a plus particulièrement retenu notre attention.

## I-7. BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.B. AUST et H.G. DRICKANER  
Science 140 [1963] 817
- [2] F.P. BUNDY et J.S. KASPER  
J. Chem. Phys. 46 [1967] 3437
- [3] A.G. WHITTAKER et E.J. WATTS  
Science 209 [1980] 1512
- [4] E.A. ROHLING, D.M. COX et A. KALDOR  
J. Chem. Phys. 81 [1984] 3322
- [5] A.F. WELLS  
Structural Inorganic Chemistry [1975] 734
- [6] A.F. WELLS  
Structural inorganic Chemistry [1975] 726
- [7] K.E. SPEAR  
J. Am. Ceram. Soc. 72(2) [1989] 171
- [8] R.E. CLAUSING, L. HEATHERLY, E.D. SPECHT, K.L. MORE  
New Diamond science and Technology [1991] 575
- [9] R.C. DeVRIES  
Annu. Rev. Mater. Sci. 17 [1987] 161
- [10] A.L. LAVOISIER  
Mémoire académie des Sciences [1772] 564
- [11] S. TENNANT  
Phil. Trans. R. Soc. 87 [1797] 123
- [12] O.I. LEIPUNSKI  
Usp. Khim. 8 [1939] 1519
- [13] F.D. ROSSINI et R.S. JESSUP  
J. Res. Nat. Bur. Stand. 21 [1938] 475
- [14] F.P. BUNDY, H.T. HALL, H. STRONG et M. WENTORF  
Nature 176 [1955] 51
- [15] H. LIANDER et E. LUNDBLAD  
Ark. Kemi 16 [1960] 139
- [16] H. LIANDER  
Industrial Diamond Review [1980] 412

- [17] W.G. EVERSOLE  
US Patent n° 3,030,187;3,030,188 [1962]
- [18] B.V. DERYAGUIN, D.V. FEDOSEEV, V.M. LUKYANOVICH, B.V. SPITZIN,  
V.A. RYABOV, A.V. LAVRENTYEV  
J. Crystal Growth 2 [1968] 380
- [19] J.C. ANGUS  
Air Force Cambridge Res. Rep. 66-107 [1966] AD 63-705
- [20] M.W. GEIS, J.C. ANGUS  
Scientific American [octobre 1992] 64
- [21] B.V. DERYAGUIN, D.V. FEDOSEEV, V.P. VARNIN, A.E. GORODETSKII,  
A.P. ZAKHAROV, I.G. TEREMETSKAYA  
Zh. Eksp. Teor. Fiz. 69 [1975] 1250
- [22] B.V. DERYAGUIN, D.V. FEDOSEEV, N.D. POLYANSKAYA, E.V. STATENKOVA  
Sov. Phys. Crystallogr. 21 [1976] 239
- [23] D.V. FEDOSEEV, S.P. VNUKOV et B.V. DERYAGUIN  
Zh. Fiz Khimii 50 [1976] 2751
- [24] S. MATSUMOTO, Y. SATO, M. KAMO et N. SETAKA  
Jpn J. Appl. Phys. 21(2) [1982] L183
- [25] S. MATSUMOTO, Y. SATO, Y. TSUTSUMI et N. SETAKA  
J. Mater. Sci. 17 [1982] 3106
- [26] M. KAMO, Y. SATO, S. MATSUMOTO et N. SETAKA  
J. Crystal Growth 62 [1983] 642
- [27] P. BOU  
Thèse de l'Université d'Orléans [1991]
- [28] F.G. CELII, J.E. BUTLER  
Annu. Rev. Phys. Chem. 42 [1991] 643
- [29] N. SETAKA  
Surface 22 [1984] 110
- [30] H. LUTH  
Surface and Interfaces of Solids (Ed. Springer-Verlag) [1993]
- [31] N.M. HWANG, G.W. BAHNG, D.N. YOON  
Diamond and Related Materials 1 [1992] 191
- [32] H.A. BENT  
"Second Law of Thermodynamics", Oxford University Press [1965]
- [33] M. FRENKLACH  
J. Appl. Phys. 65(12) [1989] 5142

- [34] W. PIEKARCZYK, S. PRAWER  
Diamond and Related Materials 2(1) [1993] 41
- [35] C.P. CHANG, D. FLAMM, D.E. IBBOTSON, J.A. MUCHA  
J. Appl. Phys. 63(5) [1988] 1744
- [36] K. KOBASHI, K. NISHIMURA, Y. KAWATE, T. HORIUCHI  
Physical Review B 38(6) [1988] 4067
- [37] D.W. KWEON, J.Y. LEE, D. KIM  
J. Appl. Phys. 69(12) [1991] 8329
- [38] B.V. DERYAGUIN, D.V. FEDOSAYEV  
"Diamond growth and Films", Elsevier Applied Science, Ed. UCFMG [1989]
- [39] I. LANGMUIR  
J. Amer. Chem. Soc. 34 [1912] 860
- [40] R. HAUBNER, B. LUX  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 1277
- [41] H.J. GRABKE  
Berichte der Bunsengesellschaft 69 [1965] 409
- [42] D.W. KWEON, J.Y. LEE  
Mat. Res. Bull. 27 [1992] 783
- [43] S.OKOLI, R. HAUBNER, B. LUX  
Diamond and Related Materials 1 [1992] 955
- [44] T. TSUTSUMOTO  
2<sup>nd</sup> Int. Conf. on the Appl. of Diamond films and related Materials [1993] 521
- [45] A. SAWABE, T. INUZUKA  
Appl. Phys. Lett. 46(3) [1985] 146
- [46] P.K. BACHMANN, H. LYDTIN  
Mat. Res. Soc. Symp. : Characterization of Plasma-Enhanced CVD Processes  
(M.R.S., Eds G. LUCOVSKY, D.E. IBBOTSON, D.W. HESS) 165 [1989] 181
- [47] T.R. ANTHONY  
The physics and the chemistry of carbides, nitrides and borides (Eds R. FREER) [1990] 133
- [48] Y. SAITO, K. SATO, K. GOMI, H. MIYADERA  
J. Mat. Sci. 25 (1990) 1246
- [49] L. VANDENBULKE, P. BOU, R. HERBIN, V. CHOLET, C. BENY  
Journal of Physics, Colloque C5, 50 [1989] 177
- [50] A. GICQUEL, E. ANGER, M.F. RAVET, D. FABRE, G. SCATENA, Z.Z. WANG  
Diamond and related Materials 2 [1993] 417

- [51] H. KAWARDA, K.S. MAR, A. HIRAKI  
Jpn J. of Appl. Phys. 26 [1987] L1032
- [52] K. SUZUKI, A. SAWABE, H. YASUDA, T. INUZUKA  
Appl. Phys. Lett. 50(12) [1987] 728
- [53] B. SINGH, O.R. MESKER, A.W. LEVINE, Y. ARIE  
SPIE conf, vol 877 [1989] 70
- [54] P.T. KUNG, Y. TZENG  
J. Appl. Phys. 66(11) [1989] 4676
- [55] S. MATSUMOTO, M. HINO, T. KOBAYASHI  
Appl. Phys. Lett. 51(10) [1987] 7
- [56] M. MITSUDA, T. YOSHIDA, K. AKASHI  
Proceeding of the 1st Int. Conf. Diamond Sci. and Technol. [1988] 44
- [57] G. VERVEN, Th PRIEM, S. PAIDASSI, F. BLEIN, L. BIANCHI  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 468
- [58] Y. HIROSE, N. KONDO  
Proc. of the Spring Meeting of Japan Applied Physics Society [1988] 434
- [59] X.H. WANG, W. ZHU, J. Von WINDHEIM, J.T. GLASS  
J. Crystal Growth 129 [1993] 45
- [60] F. MULLER, K. MANN  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 233
- [61] L. THOMAS, M.J. CINELLI, J.L. JAUBERTEAU, J. AUBRETON, A. CATHERINOT  
Diamond and Related Materials 3 [1994] 560
- [62] J. SINGH, M. VELLAIKAL, J. NARAYAN  
J. Appl. Phys. 73(9) [1993] 4351
- [63] Y. NAMBA  
J. Vac. Sci. Technol. A 10(5) [1992] 3368
- [64] J. NARAYAN, V.P. GODBOLE, C.W. WHITE  
Science 252 [1991] 416
- [65] Z.H. ZHANG, L. CHOW, K. PASCHKE, N. YU, K. TAO, K. MATSUIISHI,  
R.L. MENG, P. HOR, W.K. CHU  
Appl. Phys. Lett. 61(22) [1992] 2650
- [66] N. SAVVIDES  
Thin Solid Films 163 [1988] 13
- [67] N. SAVVIDES  
Materials Sciences Forum 52&53 [1989] 407

- [68] J.K. HIRVONEN  
Materials Sciences Reports 6 [1991] 217
- [69] J.E. FIELD  
The properties of natural and synthetic diamond [1992], Ed. J.E. FIELD, (Academic Press)
- [70] Y. WANG, R. TAKANABE, H. KAGI, K.J. TAKANO, M. WAKATSUKI  
Program Abstracts 4<sup>th</sup> Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology  
Kobe (Japon, July 18 - 22, 1994), 158
- [71] K.E. SPEAR  
Earth and Mineral Sciences 56(4) [1987] 53
- [72] G. DEMAZEAU  
Rapport de fin de contrat SGDN, N°9/SGDN/STS/VST/2 du 29/03/91
- [73] B. LUX and R. HAUBNER  
Diamonds films and Coatings [1993] 184,  
Ed. R. DAVIS and J. GLASS, NOYES Publications, Park Ridges, New Jersey, USA
- [74] R.C. EDEN  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 1051
- [75] A. BADZIAN, B. SIMONTAS, T. BADZIAN, R. MESSIER, K.E. SPEAR et R. ROY  
SPIE Proceeding [1987]
- [76] H. SUMIYA, S. SATOH  
Program Abstracts 4<sup>th</sup> Int. Conf. on the New Diamond Science and Technology  
Kobe (Japon, July 18 - 22, 1994), 102
- [77] M. CHARDONNET  
Proceeding de l'école d'été DRET (Arc et Senans, 17-20 mai 1994) ( Ed. P. BRADU) 257
- [78] M.F. RAVET, E. ANGER, A. GICQUEL  
Symp. Proc. Mater. Research Soc., Materials Aspects of XW-Ray Lithography,  
San Francisco [1993], 103
- [79] C.A. KLEIN  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 1024
- [80] M.W. GEIS, D.D. RATHMAN, D.J. EHRLICH, R.A. MURPHY, W.T. LINDLEY  
IEEE Electron Device Lett. 8[1987] 341
- [81] J.H.F. CUSTERS  
Physica, 20 [1954] 183
- [82] E.C. LIGHTOWLERS, A.T. COLLINS  
Diamond Review A140(1) [1965] 352
- [83] D.D. FERRY  
Physical Review B 12(6) [1975] 1135

- [84] A.T. COLLINS, A.W.S. WILLIAMS  
J. Phys. C : Solid St. Phys. 4 [1971] 1789
- [85] S.N. SCHAUER, J.R. FLEMISH, R. WITTSTRUCK, M.I. LANDSTRASS,  
M.A. PLANO  
Appl. Phys. Lett. 64(9) [1994] 1094
- [86] A. DENEUVILLE  
Proceeding de l'école d'été DRET (Arc et Senans, 17 - 20 Mai 1994) (Ed. P. BRADU), 110
- [87] V.K. BAZHENKOV, I.M. VIKULIN, A.G. GONTAR  
Sov. Phys.-Semincond. 19 [1985] 829
- [88] A.S. BROWN  
Aerospace Am. 25 [1987] 12
- [89] M.N. YODER  
Nav. Res. Rev. (NARRA) 39 [1987] 27
- [90] M. SIMPSON  
New Scientist 117 [1988] 50
- [91] J.P. BADE, S.R. SAHAIDA, B.R. STONER, J.A. Von WINDHEIM, J.T. GLASS,  
K. MIYATA, K. NISHIMURA, K. KOBASHI  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 816
- [92] G. Sh. GILDENBLAT, S.A. GROT, A. BADZIAN  
Proc. IEEE 79 [1991] 647
- [93] Y. MORI, H. KAWARADA, A. HIRAKI  
Appl. Phys. Lett. 58 [1991] 940
- [94] H. SHIOMI, Y. NISHIBAYASHI, N. FUJIMORI  
Jpn J. Appl. Phys. 28 [1989] L2153
- [95] S.A. GROT, G. Sh. GILDENBLAT, A.R. BADZIAN  
IEEE Electron Device Lett. 13 [1992] 462
- [96] F. DAVANLOO, E.M. JUENGERMAN, D.R. JANDER, T.J. LEE, C.B. COLLINS  
J. Mater. Res. 5 [1990] 2398



## Chapitre II

**ROLE DE QUELQUES PARAMETRES  
PHYSICO-CHIMIQUES CARACTERISANT LE SUBSTRAT  
SUR LA NUCLEATION ET LA CROISSANCE  
DE COUCHES MINCES DE DIAMANT**

## II-1. NOS OBJECTIFS.

L'élaboration de diamant à basses pressions sous forme de couches minces a été montrée par divers groupes [1,2,3]. Cette découverte a initié de nombreux travaux, notamment ces quinze dernières années, afin de mieux comprendre et maîtriser la préparation de ces films [4].

Comme nous l'avons vu précédemment, le dépôt de diamant est régi par deux étapes principales : la nucléation et la croissance. Celles-ci dépendent de l'énergie de surface du substrat.

La surface du substrat correspond à une discontinuité dans l'arrangement des atomes qui le constituent. Il en résulte une modification des propriétés physico-chimiques par rapport au substrat massif. Les atomes superficiels, très réactifs, modifient leurs liaisons avec les atomes sous-jacents et contractent de nouvelles liaisons avec des entités présentes dans le milieu environnant [5].

Entre la surface et le milieu extérieur, un échange continu se produit. L'équilibre de l'interface peut être considéré selon deux approches principales :

- celle thermodynamique, en faisant appel au potentiel chimique et à l'énergie de surface,
- celle dynamique (cinétique de l'équilibre), en introduisant les fréquences de désorption et d'absorption des espèces.

D'une façon phénoménologique on conçoit l'importance de la composition chimique du substrat et de sa structure sur la nucléation et la croissance du diamant. De ce choix dépendront les liaisons chimiques avec les atomes de carbone et leur arrangement près de la surface.

Cette première partie de notre étude s'inscrit dans le cadre d'une meilleure compréhension de l'influence, sur la nucléation et la croissance du diamant, de la composition chimique du substrat, plus particulièrement de la présence de carbone lié ou libre dans les couches supérieures de celui-ci ainsi que de son état de surface.

Dans la majeure partie des procédés, la réalisation de films continus est obtenue par traitement préalable de la surface du substrat par de la pâte diamantée [6,7]. L'action exacte de celle-ci sur la densité de nucléation n'est pas bien comprise : ensemencement de la surface par des micro - germes de diamant [8], création de sites de nucléation préférentiels au travers d'une hétérogénéité énergétique de la surface et de rainures sur le substrat [9], ... De nombreux traitements de surface ont été effectués à l'aide d'autres types de matériaux :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , BN-c, SiC, ... [10], mais aucun ne conduit à une nucléation du même ordre de grandeur que celle observée avec de la pâte diamantée.

Nos objectifs impliquaient que les études se fassent en l'absence de tout prétraitement mécanique, en particulier, par le diamant lui - même.

Dans une première partie, nous présenterons les substrats choisis pour cette étude et les raisons de ces choix. Nous décrirons ensuite les techniques mises en oeuvre pour la réalisation des films et leurs analyses.

Dans une seconde partie, nous présenterons et discuterons les résultats obtenus.

## II-2. CHOIX DES SUBSTRATS.

Compte tenu de ce qui précède, le choix devait être guidé par la composition chimique du substrat, sa structure près de la surface et les liaisons chimiques au sein des couches supérieures.

A ces premiers critères, il faut ajouter le fait que le substrat devait être porté aux environs de 1000 K sans fusion ni volatilisation ni décomposition. Par ailleurs le choix devait tenir compte d'applications ultérieures possibles.

Ces critères conduisaient à retenir certains substrats métalliques ainsi que le silicium.

Si on schématise la réaction de nucléation comme une interaction entre espèces réactives carbonées de la phase gazeuse et le substrat, on a création de nuclei uniquement dans la mesure où il existe localement une sursaturation en carbone.

Deux cas peuvent se présenter.

(i) Le substrat forme des carbures : la teneur locale en carbone doit alors être supérieure à celle correspondant à la composition du carbure le plus riche existant dans les conditions expérimentales.

(ii) Le substrat ne forme pas de carbure : la limite de solubilité du carbone dans le substrat doit être atteinte.

De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation du silicium comme substrat [11,12,13,14]. Ceci s'explique d'une part par l'intérêt qu'il présente en micro-électronique et d'autre part en raison de sa structure cristalline de type diamant avec cependant un paramètre nettement supérieur ( $a_{\text{diam.}} = 0.356 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ nm}$ ). Dans ces applications, le substrat de silicium est toujours sous forme monocristalline ("wafer") dont la surface présente peu de défauts, ce qui ne permet pas de grande densité de nucléation sans les prétraitements [15] que nous voulions éviter.

Il nous a paru plus intéressant d'orienter nos travaux vers des substrats métalliques pour lesquels les corrélations propriétés physico-chimiques - densité de nucléation n'avaient été que très peu abordées [16].

Dans les dépôts de diamant, la formation, entre la couche et le substrat métallique, d'une phase de type carbure a souvent été mise en évidence [17] et son rôle semble capital pour expliquer l'adhésion du film [18]. En fait, si l'existence de cette interface est souvent mentionnée, peu d'études ont montré son influence sur la densité de nucléation.

Pour notre étude, nous avons retenu trois métaux :

- le **tungstène** qui, dans nos conditions expérimentales peut conduire à  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et WC [19],
- le **molybdène** qui dans ce cas mène à la formation de  $\text{Mo}_2\text{C}$  [20],
- le **cuivre** dont on ne connaît aucun carbure.

Le tungstène et le molybdène adoptent la structure cubique centrée, le cuivre celle cubique à faces centrées [21].

Les carbures de tungstène et de molybdène suivent la règle de HÄGG [22] : le carbone s'insère dans les sites du réseau métallique conduisant à une structure simple dérivée de celle du métal.

Les structures cristallines de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et  $\text{Mo}_2\text{C}$  peuvent être décrites à partir d'un arrangement hexagonal compact des métaux dans lequel 50 % des sites octaédriques sont occupés de façon ordonnée par le carbone. La structure est donc de type anti- $\text{CdI}_2$  (Fig. 2-1). Les paramètres des mailles sont :

pour  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  :  $a = 0.299 \text{ nm}$  et  $c = 0.472 \text{ nm}$ ,

pour  $\text{Mo}_2\text{C}$  :  $a = 0.300 \text{ nm}$  et  $c = 0.472 \text{ nm}$ .

La symétrie de WC est également hexagonale mais la structure ne dérive pas d'un arrangement compact du métal. La figure 2-2 représente cet arrangement : le carbone occupe de façon ordonnée la moitié des sites prismatiques d'un arrangement hexagonal simple des atomes de tungstène [23]. Les paramètres sont  $a = 0.291 \text{ nm}$  et  $c = 0.284 \text{ nm}$ .

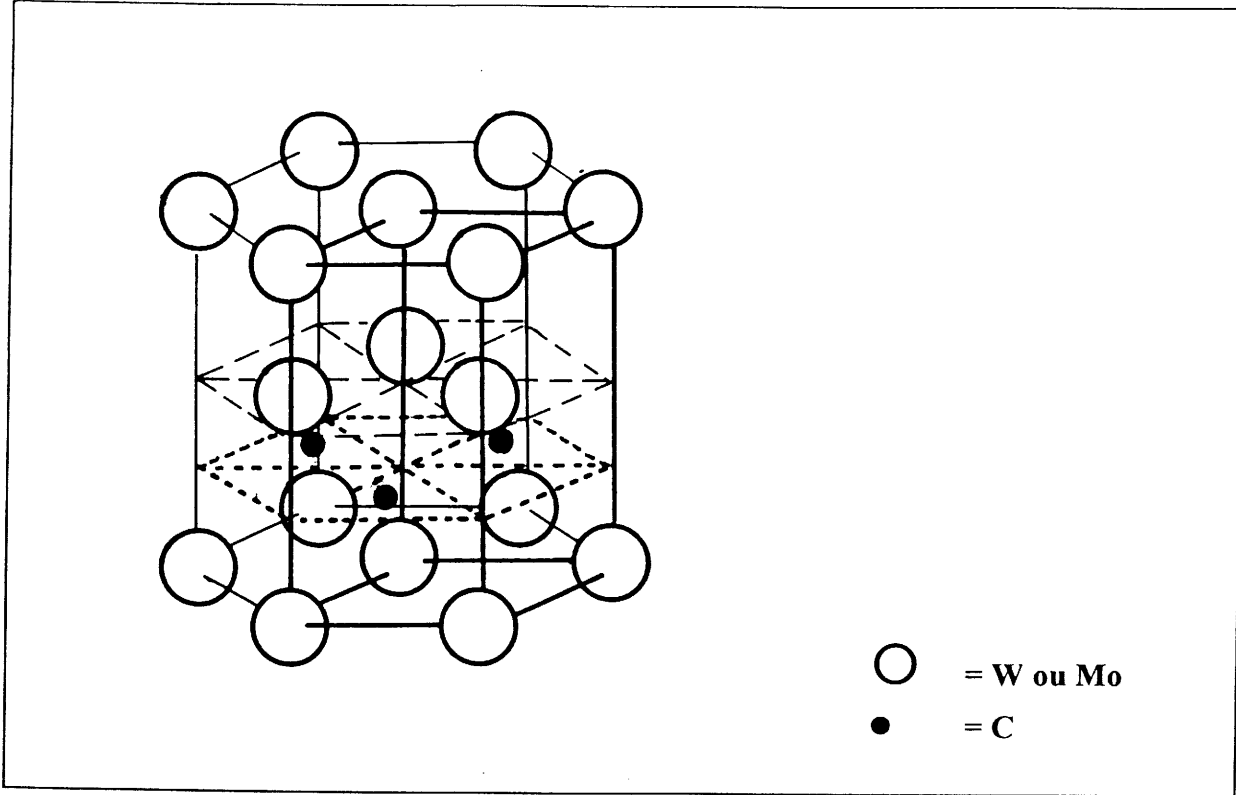


Fig.2- 1: Structure cristalline de  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C et de Mo<sub>2</sub>C (anti-CdI<sub>2</sub>).

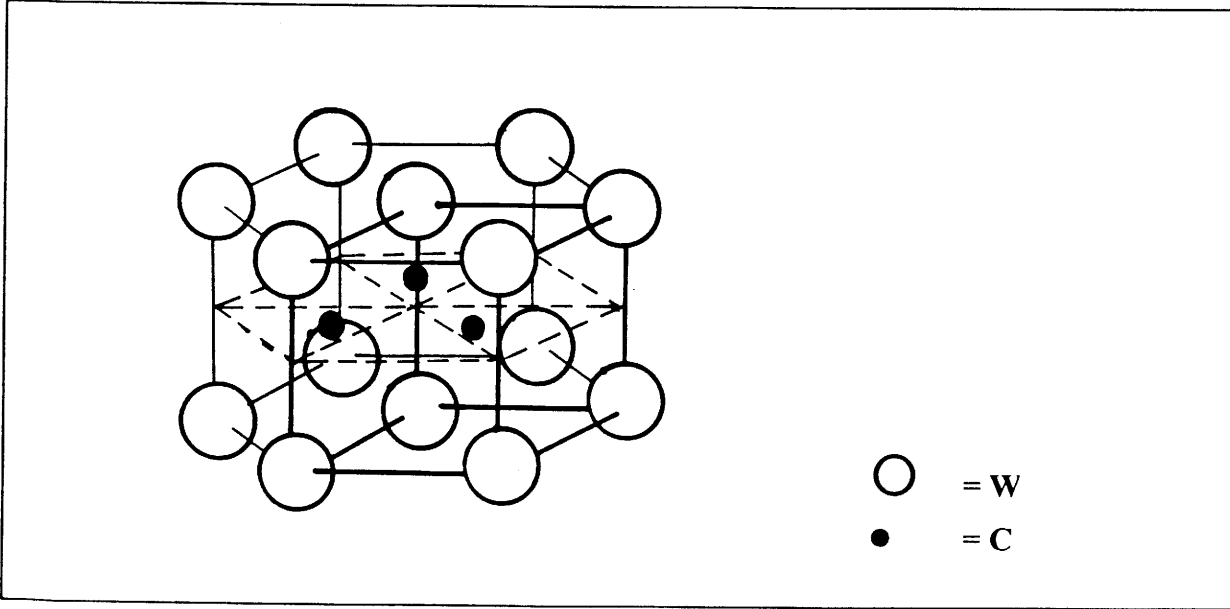


Fig.2- 2 : Structure hexagonale de WC.

### II-3. TECHNIQUE EXPERIMENTALE UTILISEE : CVD ASSISTEE PAR FILAMENT CHAUD.

Choisissant le dépôt chimique en phase vapeur comme procédé de dépôt, deux systèmes d'excitation étaient susceptibles d'être utilisés : soit le filament chaud, soit le plasma micro-ondes.

En raison de la facilité de sa mise en oeuvre et du meilleur contrôle de la température du substrat, nous avons retenu la technique du filament chaud.

La figure 2-3 donne le schéma de principe du montage que nous avons réalisé pour cette étude. Ce montage est constitué de deux parties :

- l'une permettant le mélange des gaz en proportions contrôlées à l'aide de débitmètres de type "Brooks",
- l'autre de l'enceinte réactionnelle (Fig. 1-14) et du groupe de pompage assurant le débit du gaz.

L'enceinte réactionnelle était constituée d'un cylindre de silice vitreuse de 200 mm de diamètre et de 210 mm de hauteur. Ce cylindre était fermé par deux flasques en acier inoxydable où étaient aménagées les passages électriques, les conduits d'arrivée de gaz et leur sortie vers la pompe à vide ainsi que la tête de jauge de pression (Fig.2-4).

Le porte - échantillon, placé au centre de l'enceinte, était constitué d'un disque en acier inoxydable, de 40 mm de diamètre. Il était chauffé par une résistance de type "thermocoax". La température était mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel - alumel placé dans l'épaisseur du porte - échantillon de façon la plus proche possible de sa surface.

Le filament chaud était constitué d'un fil de tungstène de diamètre 0.1 mm chauffé par effet Joule, l'évaluation de la température se faisant à l'aide d'un pyromètre optique.

Les gaz réactifs étaient introduits dans l'enceinte par un tube d'acier inoxydable de 6 mm de diamètre, s'arrêtant à 20 mm du filament et centré sur le dispositif. L'évacuation des gaz s'effectuait par une pompe à vide caractérisée par un débit maximal de 400 l/mn.

Le porte - échantillon, placé sous le filament chaud à moins d'un centimètre, permettait d'obtenir des dépôts homogènes sur une surface de l'ordre de 1 cm<sup>2</sup>.

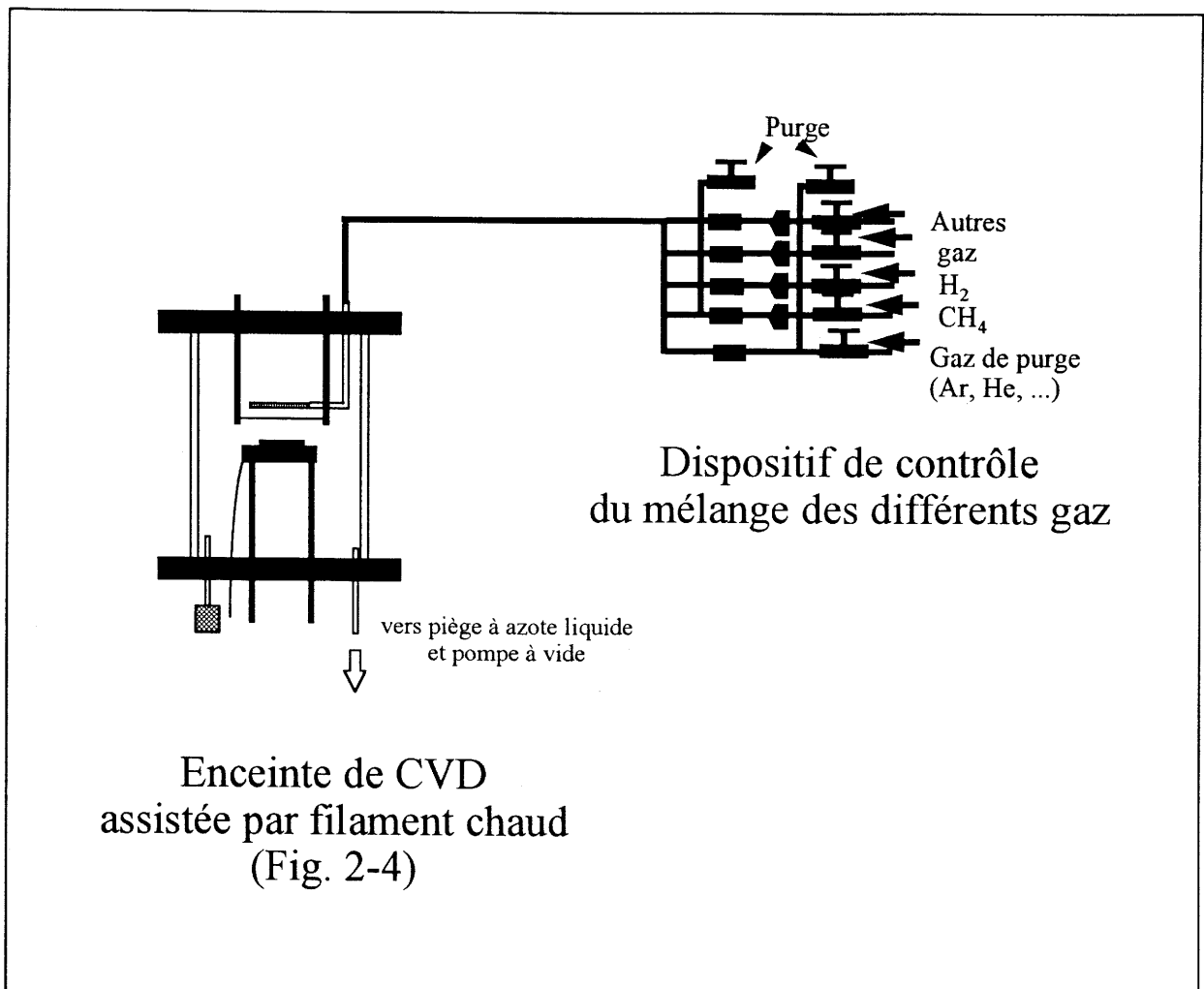
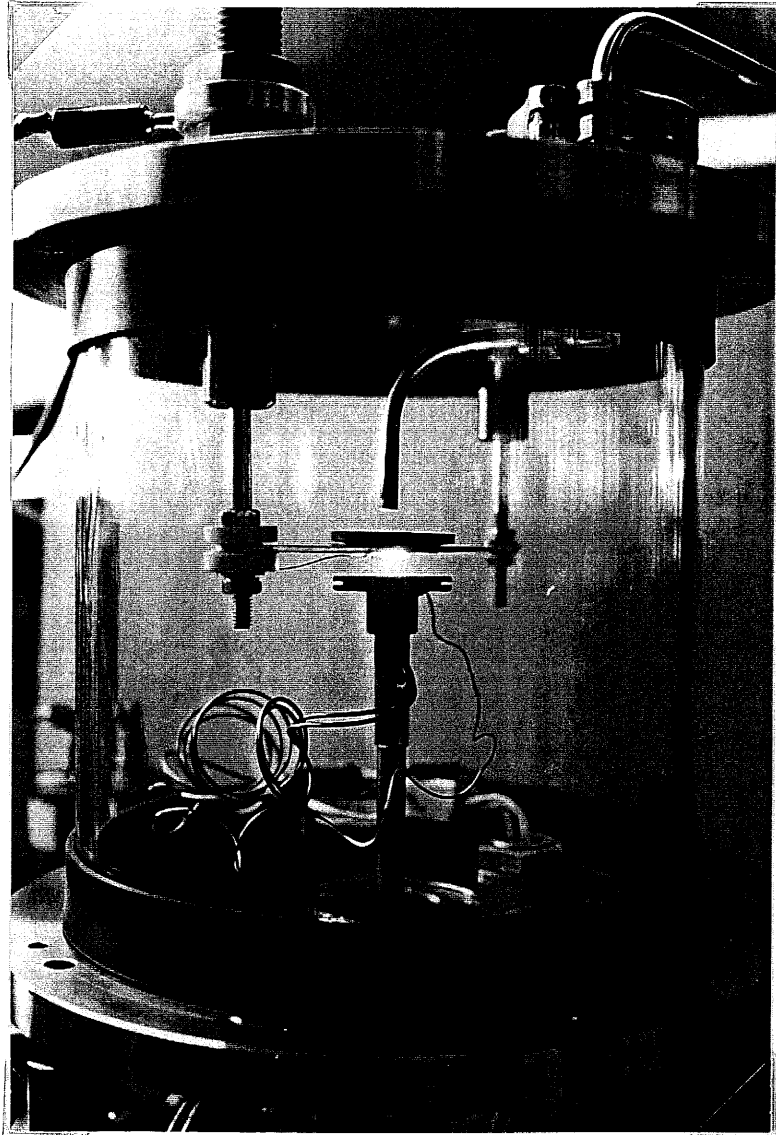


Fig.2- 3 : Schéma de principe du montage mis en oeuvre au laboratoire.



**Fig.2- 4 :** Photographie du dispositif expérimental de CVD assistée par filament chaud.



#### II-4. PRODUITS DE DEPART ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Notre étude impliquait que toutes les expériences soient réalisées dans les mêmes conditions : mélange gazeux, pression, débit, température des substrats identiques, ...

Les gaz étaient le méthane et l'hydrogène de pureté 99.99 % (qualité Air liquide respectivement N35 et N55). Les mélanges correspondaient aux proportions volumiques 99 % d'hydrogène et 1 % de méthane. Ils se faisaient en amont de l'enceinte réactionnelle, les deux gaz arrivant séparément avec des débits contrôlés par des débitmètres électroniques proportionnels de type "Brooks". Le débit total du gaz était fixé à  $300 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .

Les substrats de tungstène, molybdène et cuivre (Aldrich, 99.9 %) avaient une épaisseur de 0.25 mm. Avant chaque utilisation, ils étaient nettoyés par ultrason, puis rincés à l'eau distillée et à l'alcool avant d'être séchés sous vide.

Le tableau 2-I donne les conditions de température, de pression, de débit gazeux et de durée que nous avons sélectionnées. Elles correspondent à celles retenues par la majorité des auteurs précédents.

$T_{(\text{sub.})}$	=	1100 K
P	=	50 Torr (6.7 kPa)
$T_{(\text{fil.})}$	=	2150 - 2300 K
t	=	4 h
débit	=	$300 \text{ cm}^3/\text{mn}$
1 % CH <sub>4</sub> , 99 % H <sub>2</sub>		

**Tableau 2- I : Conditions expérimentales retenues pour l'étude de dépôt de diamant par CVD assistée par filament chaud.**

## II-5. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Différentes techniques de caractérisation du substrat et des couches ont été mises en oeuvre.

### II-5.1.LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Dans la mesure où les phases présentes le sont sur une épaisseur suffisante, cette technique permet d'étudier l'évolution chimique ou structurale du substrat avant et après le dépôt de diamant.

Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre Philips, utilisant le rayonnement  $K\alpha$  d'une anticathode de cuivre à incidence normale. Ils ont été enregistrés entre 5 et 80 degrés.

### II-5.2.LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Elle nous permettait de visualiser la densité de nucléation et la morphologie des microcristaux obtenus.

Les études ont été effectuées au Centre de Microscopie Electronique de l'Université BORDEAUX I à l'aide de deux microscopes : (i) un ETEC type AUTOSCAN (SIEMENS), (ii) un JEOL 840A, en utilisant des tensions d'accélération de 5 à 20 kV et un courant variant, en fonction des échantillons, entre  $1.10^{-11}$  et  $5.10^{-9}$  A.

L'observation ne nécessitait pas, en général, de préparations particulières. Dans certains cas cependant une fine couche conductrice (Au/Pd) a dû être déposée au préalable lorsque la dissipation des électrons absorbés par l'échantillon et la conduction thermique n'étaient pas suffisantes.

### II-5.3.LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Le diamant et le graphite présentent chacun un spectre Raman caractéristique (Fig. 2-5). Celui du diamant est particulièrement simple : il comporte une seule raie centrée à  $1332\text{ cm}^{-1}$ , dont la largeur à mi - hauteur est voisine de 1 à 3  $\text{cm}^{-1}$  dans le diamant naturel (types Ia, IIa et IIb) [24].

Cette spectroscopie est donc particulièrement intéressante car elle permet non seulement la mise en évidence de la présence du diamant, mais aussi d'évaluer sa qualité cristalline (largeur à mi - hauteur).

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université de BORDEAUX I à l'aide d'un spectromètre DILOR OMARS.89 et d'un spectromètre DILOR Z24.

La taille des microcristaux formés (de l'ordre de quelques microns) impliquait le fonctionnement des appareillages en mode micro-Raman.

Dans cette technique, l'échantillon est placé sous l'objectif d'un microscope. Ce dernier sert à amener le faisceau laser incident et à récupérer les photons diffusés. Le diamètre du faisceau laser focalisé sur l'échantillon est alors de l'ordre du micron, ce qui était suffisant pour nos études.

Les rayonnements incidents utilisés provenaient soit d'un laser à argon ionisé (SPECTRA-PHYSICS modèle 2030, raies à 514.5 et 528.7 nm), soit d'un laser à krypton (SPECTRA-PHYSICS modèle 2000, raie à 647.1 nm).

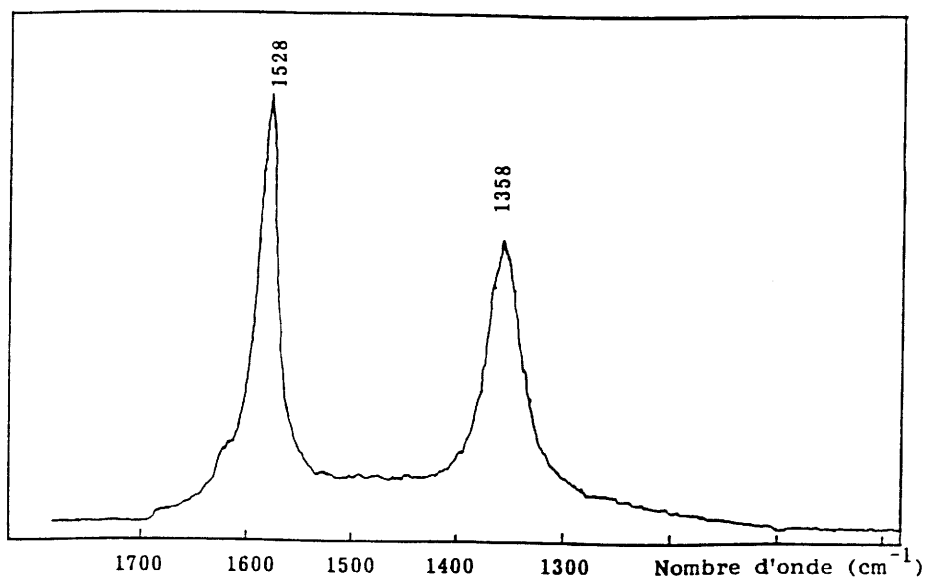
La résolution spectrale des appareillages, fonction des conditions de mesure, variait de  $4 \text{ cm}^{-1}$  (OMARS.89) à  $1 \text{ cm}^{-1}$  (Z24).

#### **II-5.4. SPECTROSCOPIE AUGER ET MICROSONDE X.**

Ces analyses ont été réalisées au Département de Microanalyse par Sondes Electroniques de l'Université BORDEAUX I. Elles nous ont permis, après traitement des substrats, de déterminer la nature des différents atomes présents dans les couches supérieures de ceux-ci.

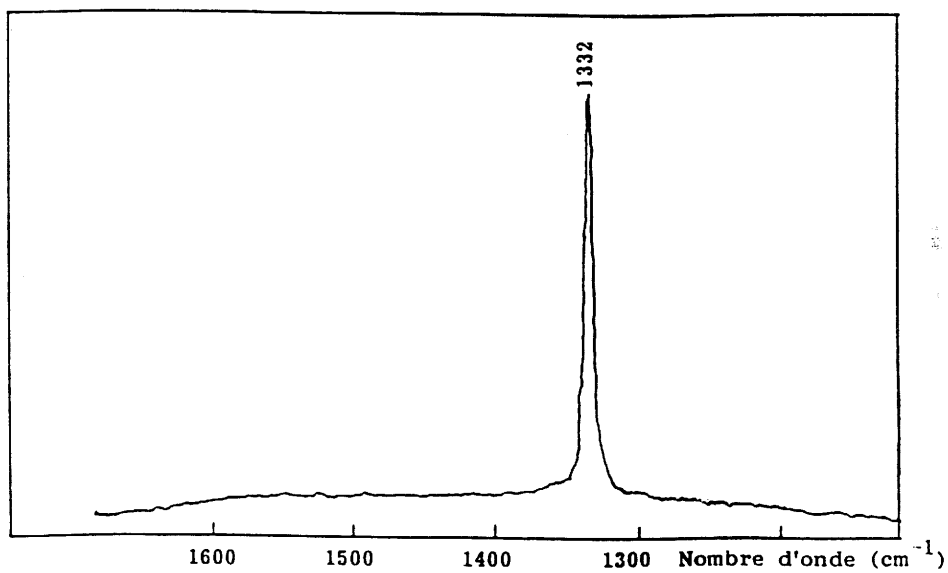
Sous l'impact d'un faisceau électronique, les atomes sont ionisés. Leur désexcitation s'accompagne d'émission d'électrons Auger, dont le spectre énergétique est caractéristique de l'atome émetteur. Ce spectre permet donc d'identifier le type d'atome. Un dispositif de décapage ionique permet en outre d'effectuer cette analyse à différentes profondeurs de l'échantillon. L'appareillage utilisé était un PERKINS - ELMER.

Intensité (u.a.)



(a) Spectre Raman du graphite

Intensité (u.a.)



(b) Spectre Raman du diamant

Fig.2- 5 : Spectres Raman caractéristiques du graphite (a) et du diamant (b).

Lorsque l'élément recherché était à une profondeur trop importante par rapport à la surface des substrats, ou que l'émission Auger ne permettait pas de le différencier, nous avons utilisé l'analyse par microsonde X (ou microsonde de Castaing, type CAMEBAX). L'analyse portait alors sur la tranche du substrat après que celui-ci ait été coupé à l'aide d'un fil diamanté.

L'excitation du substrat par un faisceau d'électrons focalisé produit une émission X associée aux transitions électroniques des couches profondes des atomes cibles. Chaque élément possédant un spectre de raie X caractéristique, l'analyse spectrale de l'émission X donnait la composition chimique.

## **II-6. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA PRESENCE DE CARBONE DANS LES COUCHES SUPERIEURES DES SUBSTRATS.**

### **II-6.1. CAS DES SUBSTRATS COMPORTANT DU MOLYBDENE.**

Les dépôts ont été effectués d'une part sur des substrats de molybdène métallique, d'autre part sur le carbure  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Ce carbure était obtenu par traitement des plaques de molybdène à 1200 K pendant 4 h dans un flux constitué d'un mélange  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$  (5 - 95 % en volume) dont le débit était de  $75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$  et la pression d'une atmosphère.

Après traitement, l'analyse par diffraction des rayons X montrait la formation de  $\text{Mo}_2\text{C}$  à la surface de la plaque.

#### **II-6.1.1. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.**

Pour les deux types de substrats, on obtient des cristaux isolés, d'une dimension proche de  $10 \mu\text{m}$  et de morphologie cubo-octaédrique (Fig. 2-6 et 2-7). On note cependant que dans le cas où le substrat est précarbure ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), les cristaux sont bien mieux définis. C'est également dans le cas de  $\text{Mo}_2\text{C}$  que la densité de nucléation est nettement la plus élevée.

La morphologie cubo-octaédrique observée est due à la différence de vitesse de croissance des faces  $\{111\}$  et  $\{100\}$  du diamant (Fig. 2-8) [25].

### **II-6.1.2. Caractérisation par spectroscopie Raman.**

Les spectres Raman des cristaux sont donnés à la figure 2-9.

Dans les deux cas, on observe la raie centrée à  $1332\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du diamant. La largeur à mi - hauteur, comprise entre 3 et  $6\text{ cm}^{-1}$ , traduit la bonne qualité cristalline de celui-ci, notamment pour les cristaux déposés sur  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

### **II-6.1.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.**

Après dépôt, l'analyse par diffraction des rayons X des deux types de substrats montre la formation du seul carbure  $\text{Mo}_2\text{C}$  (Fig. 2-10),  $\text{MoC}$  ne se forme donc pas dans les conditions expérimentales mises en oeuvre.

## **II-6.2. CAS DES SUBSTRATS COMPORTANT DU TUNGSTENE.**

Les dépôts ont été réalisés d'une part sur du tungstène, d'autre part sur ce métal préalablement carburé de façon à former les phases  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et  $\text{WC}$  (Fig. 2-1 et 2-2).

La formation de ces carbures en surface était obtenue par chauffage de plaques du métal à  $1200\text{ K}$  dans un courant gazeux constitué d'un mélange de méthane et d'hydrogène (5 - 95 % en volume) sous la pression d'une atmosphère et un débit de  $75\text{ cm}^3\text{ .min}^{-1}$ .

Après un temps de réaction de 4 h, l'analyse par diffraction des rayons X montrait la formation de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et d'une très faible quantité de  $\text{WC}$  (Fig. 2-11 b).

La figure 2-11 c montre le spectre de diffraction des rayons X du substrat après un temps de carburation de 60 h. On note encore la présence d'une faible quantité de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ , ce résultat suggère que la formation d'une couche de  $\text{WC}$  nécessiterait des temps encore plus longs.

### **II-6.2.1. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage.**

Dans le cas de la présence initiale de  $\text{WC}$ , la densité de nucléation est nettement la plus élevée. Elle décroît ensuite du substrat initial comportant le carbure  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ , à celui correspondant au métal.

Dans tous les cas, le dépôt est constitué de cristaux isolés de morphologie cubo-octaédrique (Fig. 2-12 , 2-13 et 2-14). Pour des substrats initiaux constitués de tungstène ou du carbure  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ , les cristaux sont bien définis et d'une taille proche de  $10\text{ }\mu\text{m}$  alors que pour le carbure  $\text{WC}$ , les cristaux sont moins bien définis et plus petits, d'une taille proche de  $2\text{ }\mu\text{m}$ .

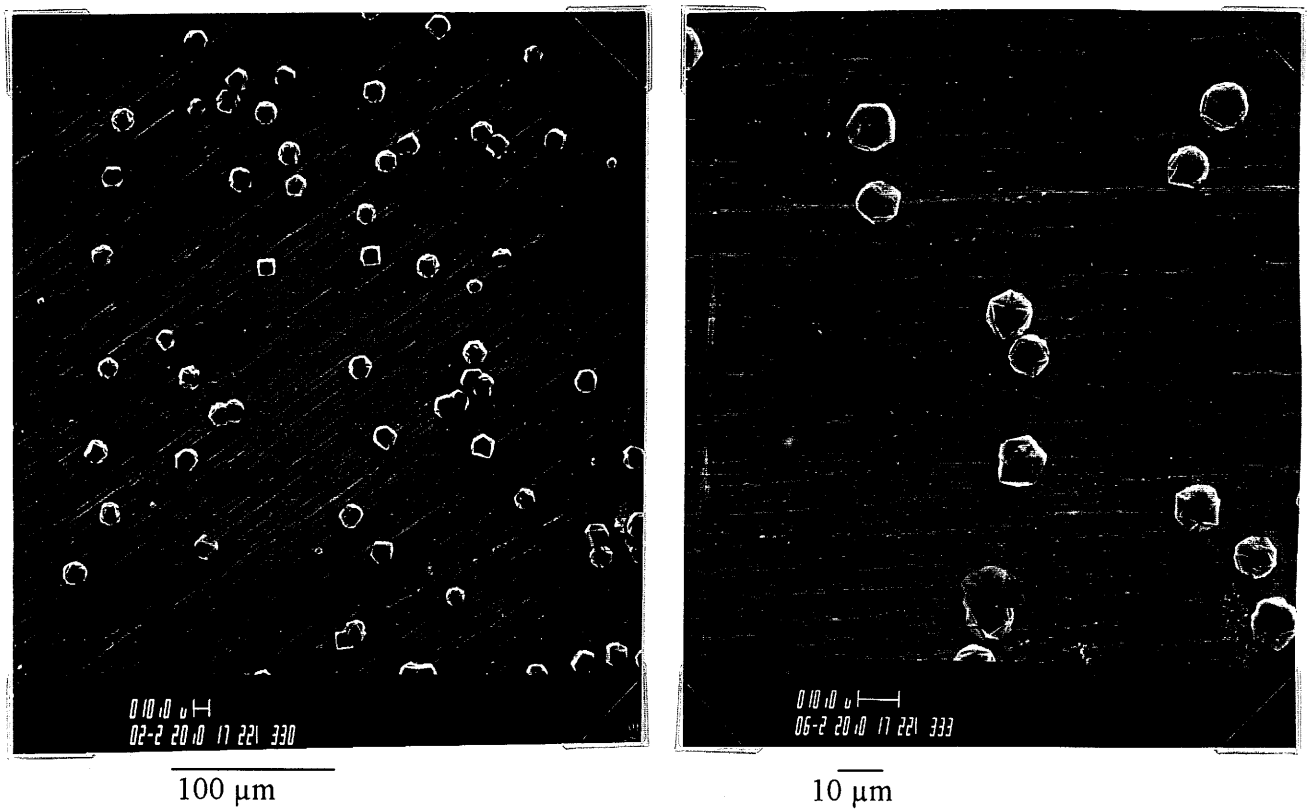


Fig.2- 6: Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de molybdène métallique.

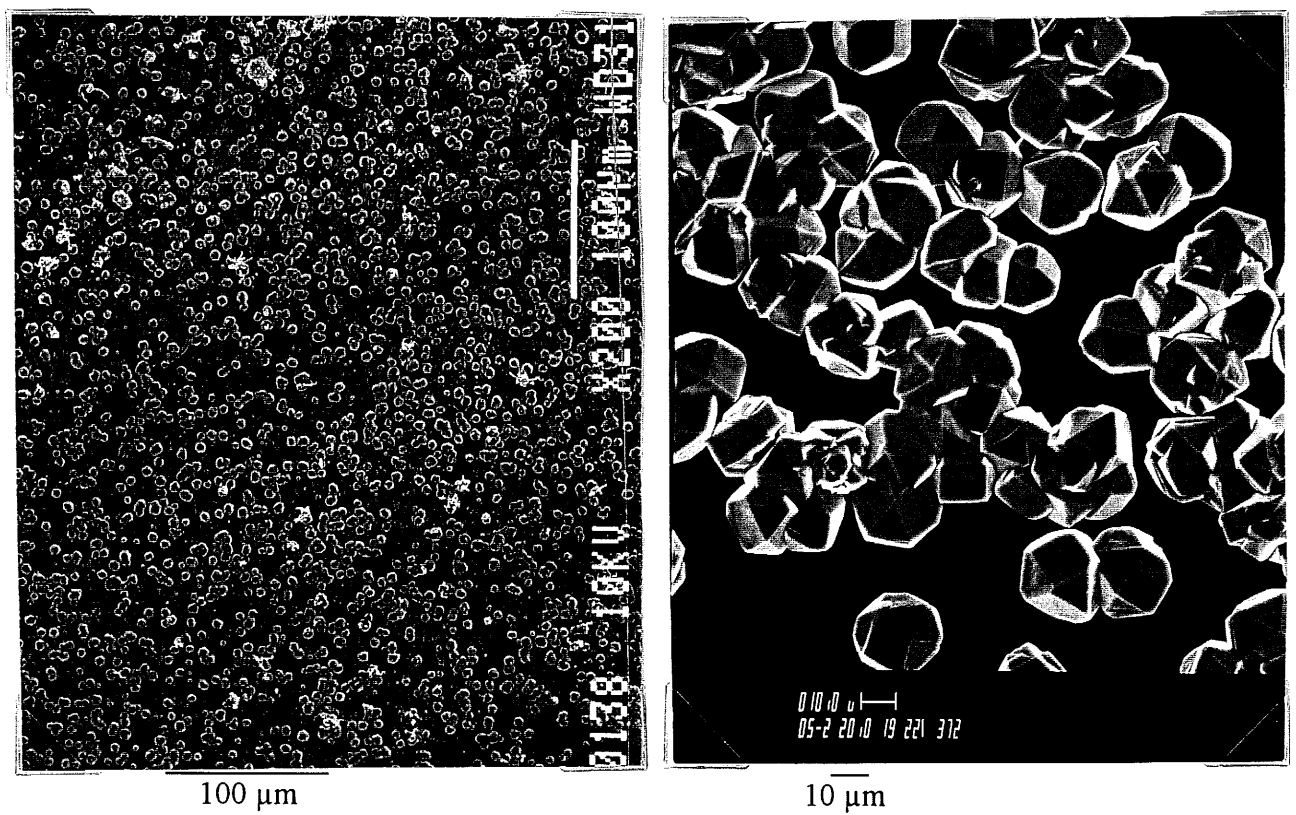
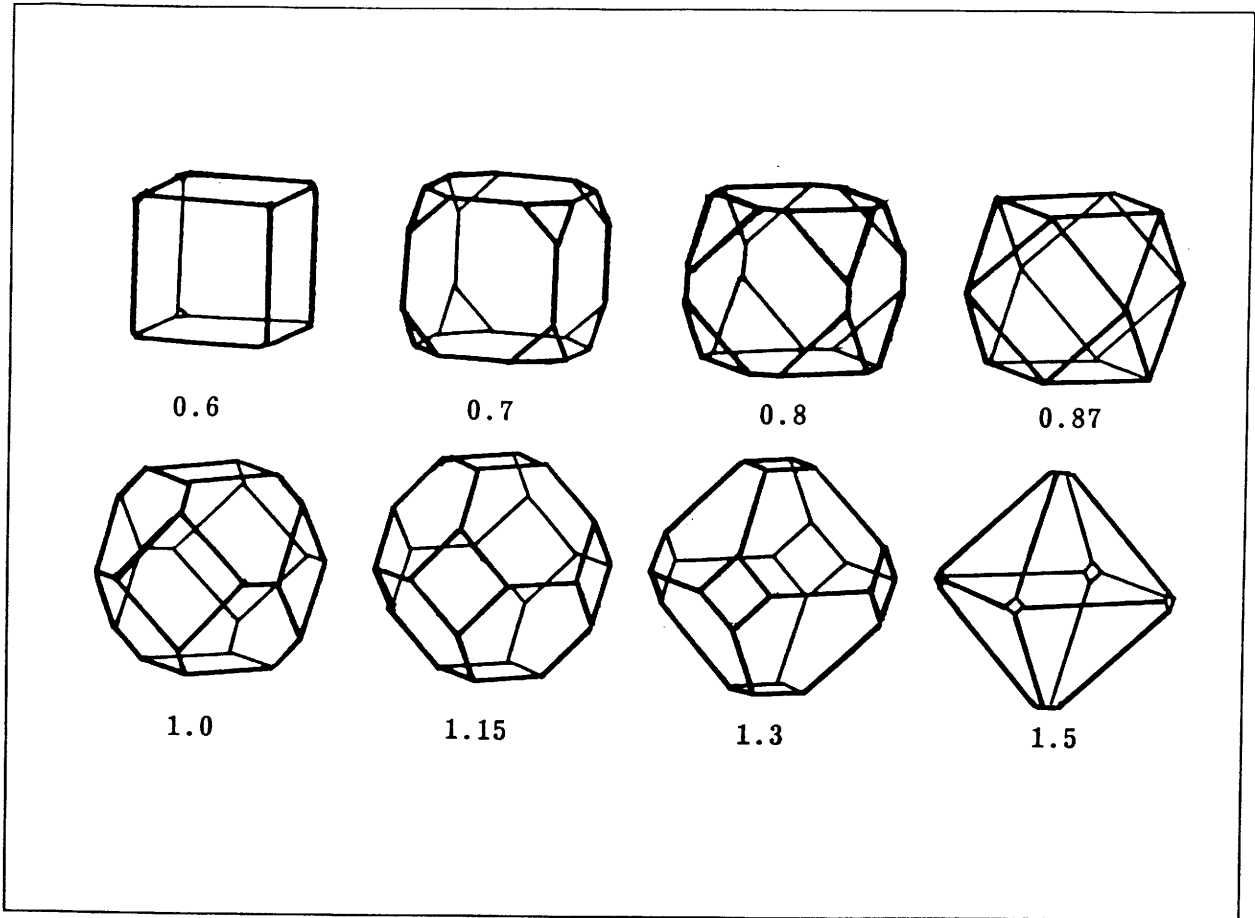
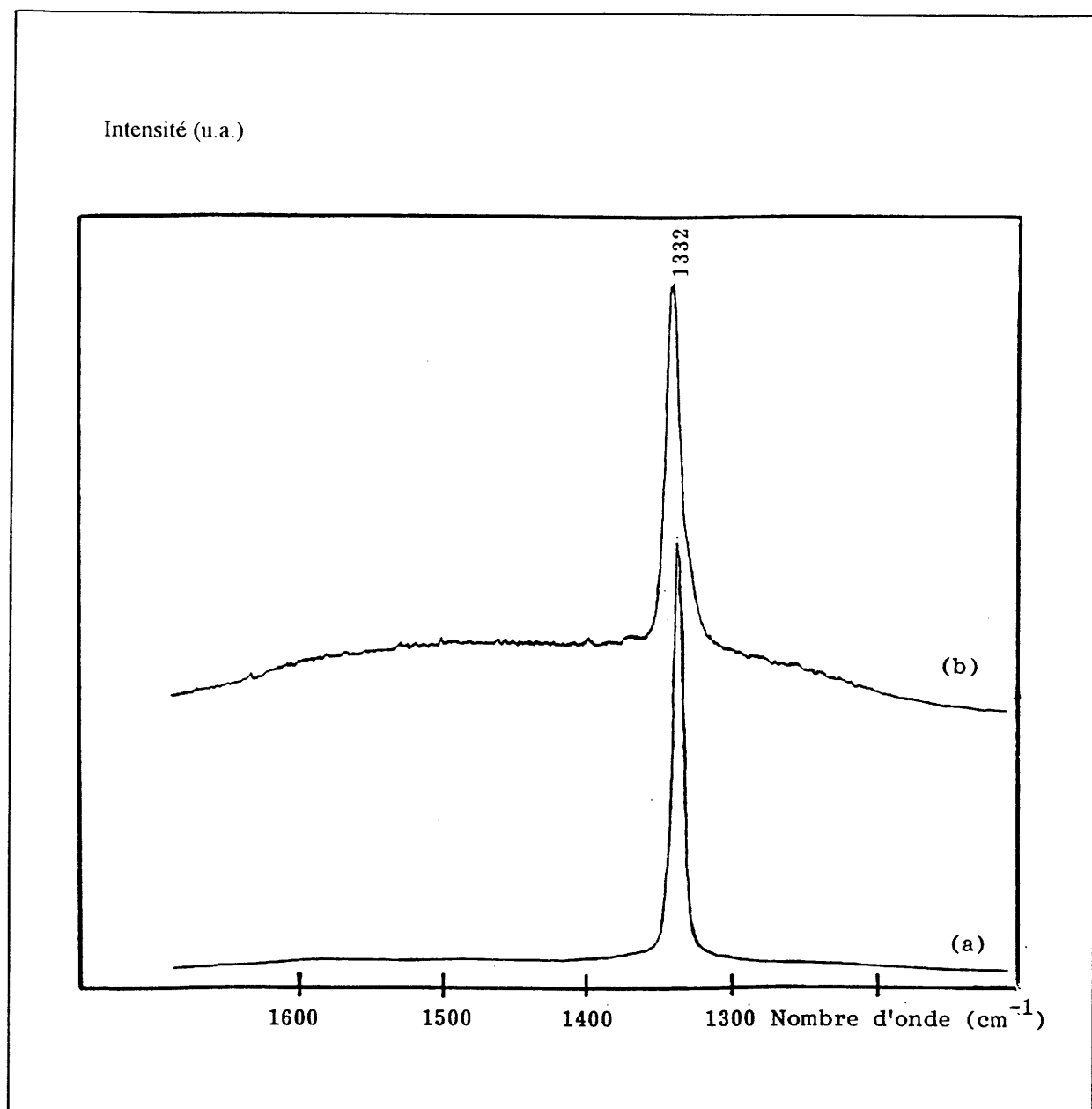


Fig.2- 7 : Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de molybdène précarburé ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ).



**Fig.2- 8 :** Evolution, en fonction du rapport des vitesses de croissance des faces  $\{100\}$  et  $\{111\}$ , des morphologies du diamant déposé par CVD. Le rapport  $\{100\}/\{111\}$  est donné à chaque étape [25].





**Fig.2- 9 :** Spectres Raman d'un dépôt de diamant obtenu :  
(a) sur un substrat initial de molybdène,  
(b) sur un substrat initial de  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

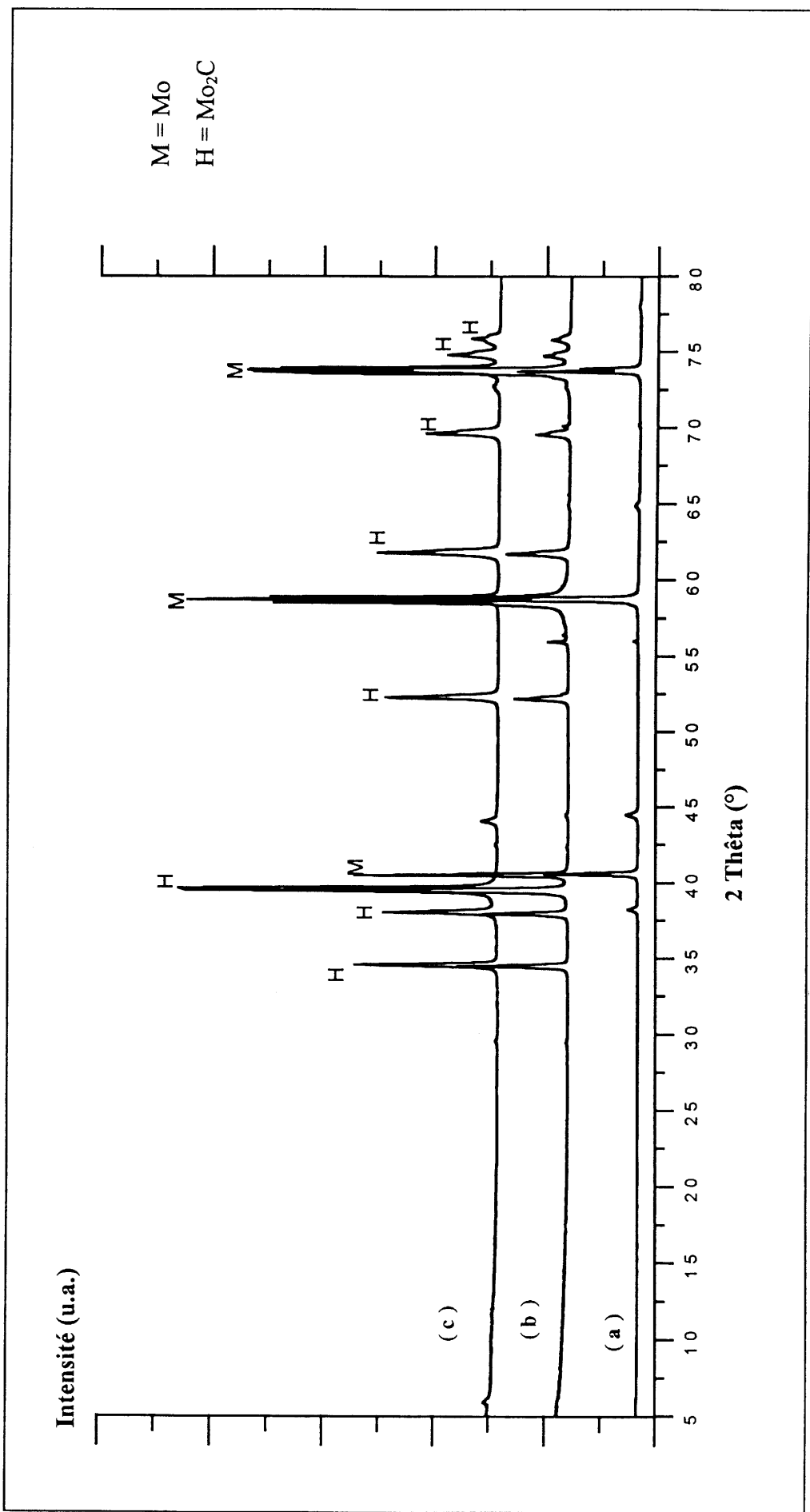


Fig.2-10 : Spectres de diffraction des rayons X :  
 (a) d'un substrat de Mo (référence),  
 (b) d'un substrat initial de Mo après dépôt de diamant,  
 (c) d'un substrat initial de Mo<sub>2</sub>C après dépôt de diamant.

L'apport de carbone à la surface du substrat étant le même dans les trois cas, la dimension des cristaux obtenus pour WC, très petite comparée à celle des cristaux pour les deux autres substrats, s'explique par une densité de nucléation bien supérieure.

### II-6.2.2. Etude par spectroscopie Raman.

Les spectres micro-Raman des cristaux obtenus sont représentés à la figure 2-15. Ces spectres montrent, notamment au travers de la valeur de la largeur à mi - hauteur ( $\# 6 \text{ cm}^{-1}$ ), la bonne qualité cristalline des diamants.

### II-6.2.3. Caractérisation par diffraction des rayons X.

L'analyse des substrats par diffraction des rayons X après dépôt permet de tirer les conclusions suivantes.

- Pour un substrat initial de tungstène métallique, on note la présence de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et celle de WC (Fig. 2-16a).

- Pour un substrat de départ comportant majoritairement  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et de très faibles quantités de WC, on observe la coexistence de ces deux phases, mais WC est alors devenu majoritaire (Fig. 2-16b).

- Pour un substrat initial comportant WC et une très faible quantité de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ , on remarque la coexistence des deux phases, le carbure  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  n'existant qu'en très faible quantité (Fig. 2-16c).

## II-6.3. ANALYSE DES RESULTATS.

Notre étude montre que pour les deux familles de substrats, celle comportant du molybdène et celle comportant du tungstène, la densité de nucléation augmente de façon importante avec la quantité de carbone initialement présente dans les couches supérieures des substrats.

On constate par ailleurs que la densité de nucléation est bien plus importante lors d'un dépôt sur  $\text{Mo}_2\text{C}$  que sur  $\text{W}_2\text{C}$ . En revanche, elle est particulièrement importante dans le cas de WC.

La différence de comportement au niveau de la nucléation entre  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et  $\text{Mo}_2\text{C}$  peut difficilement s'expliquer à partir d'un accroissement notable du nombre de sites énergétiquement disponibles du seul fait de la composition chimique et de la structure de ces deux phases. Tungstène et molybdène ont des propriétés voisines et  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  et  $\text{Mo}_2\text{C}$  sont isotypes, avec des distances inter-atomiques très proches (Tableau 2-II). Par ailleurs, il s'agit de carbures polycristallins, disposés sans orientation préférentielle à la surface des métaux.

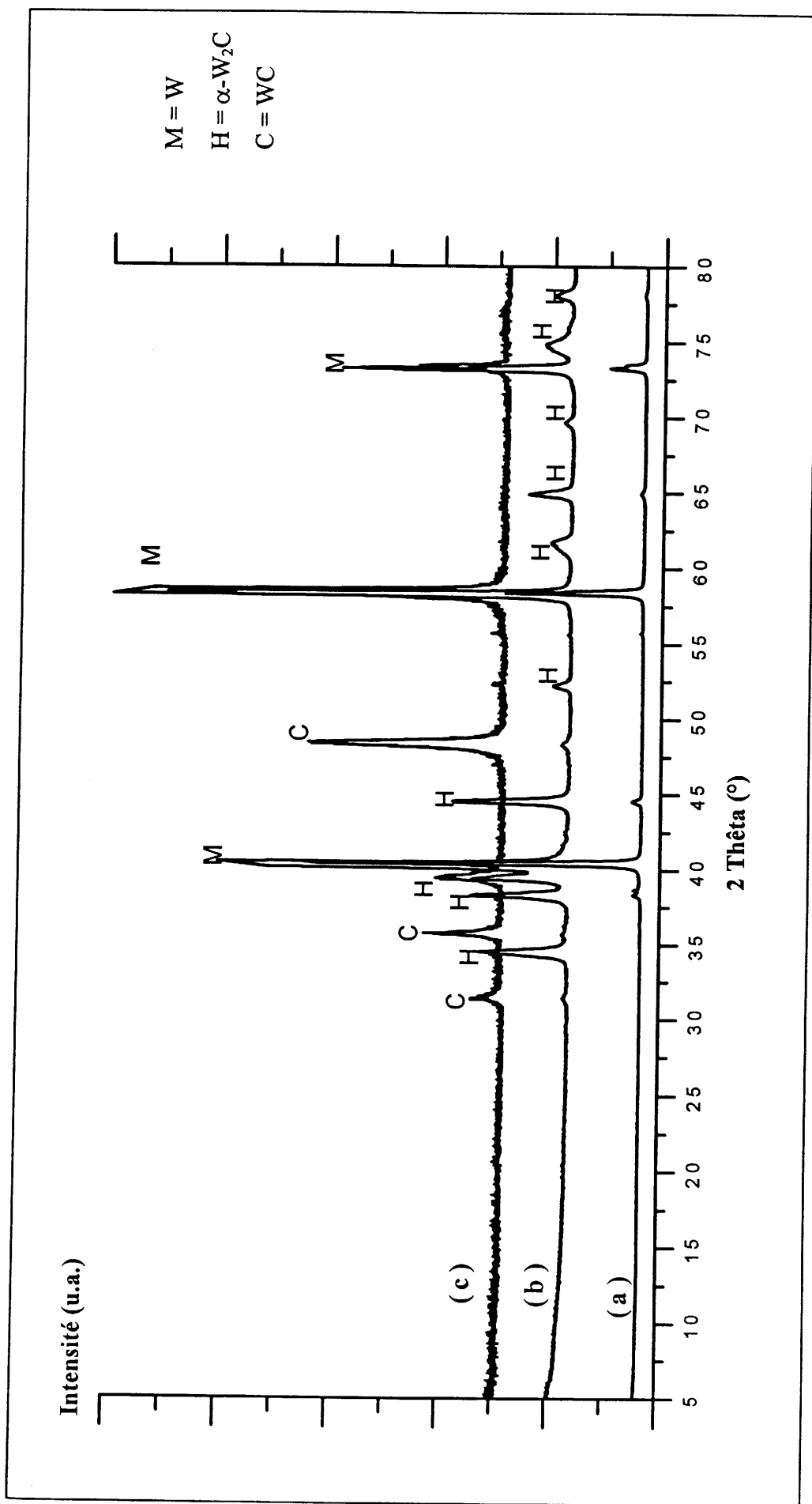


Fig.2-11 : Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat initial de tungstène (a), de carbure  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C, (b) et de WC après 60 h de réaction (c).

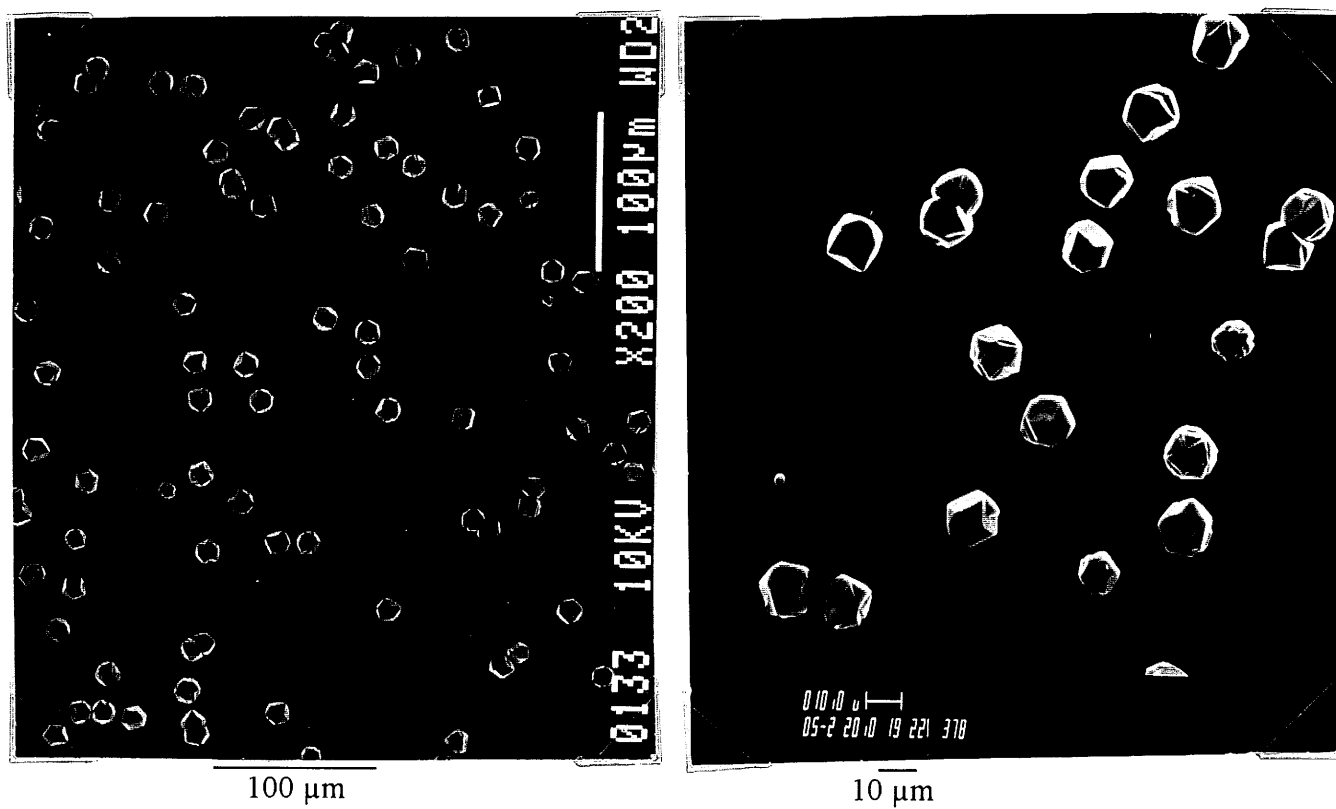


Fig.2- 12: Dépôt de diamant obtenu sur un substrat initial de tungstène.

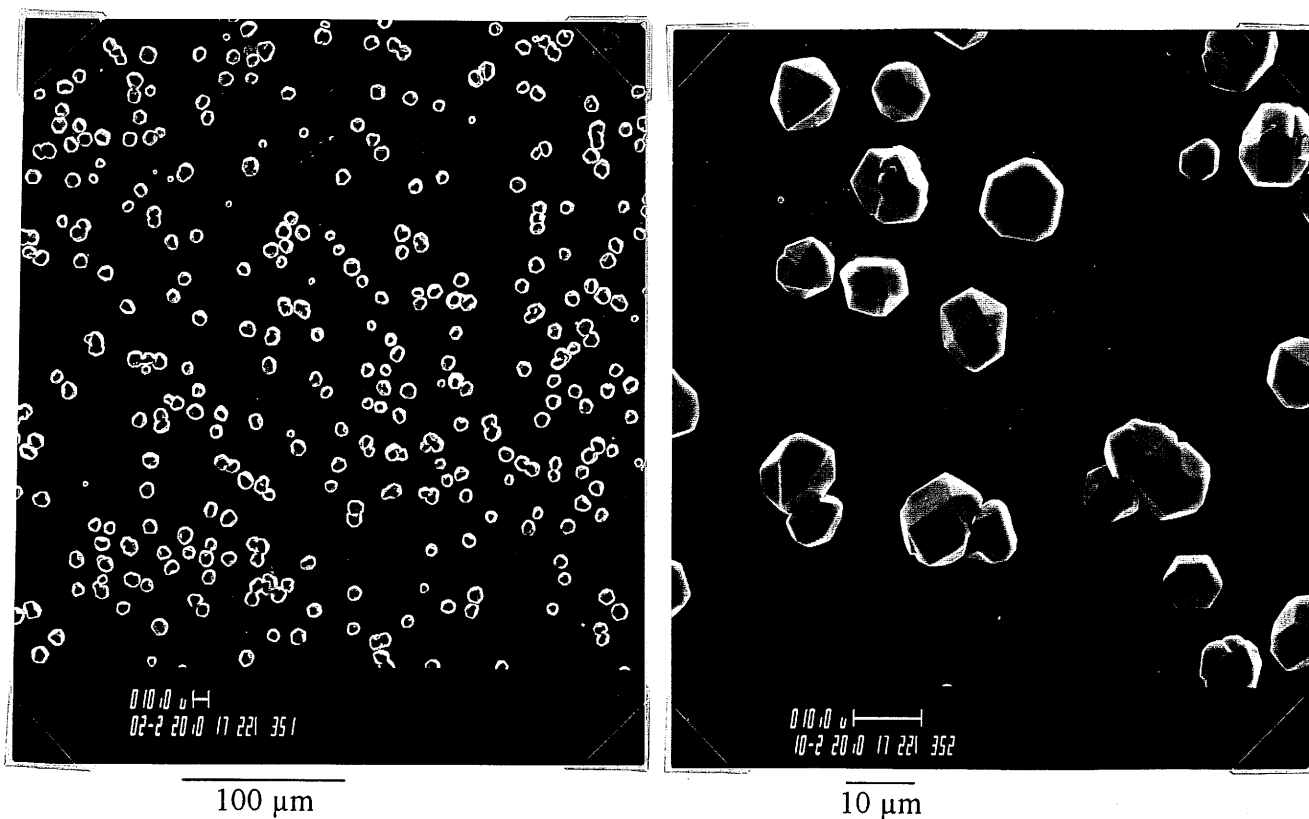
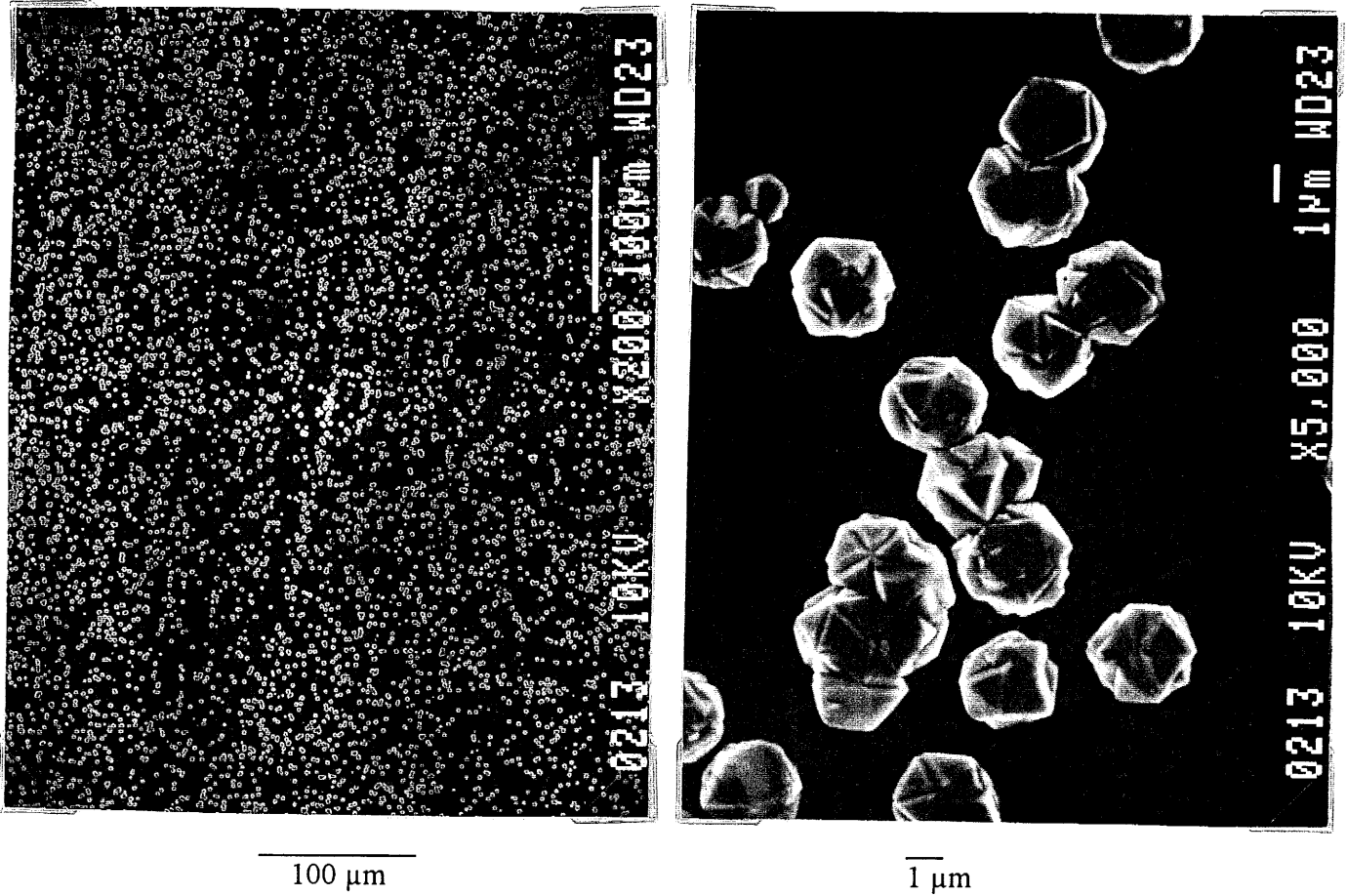
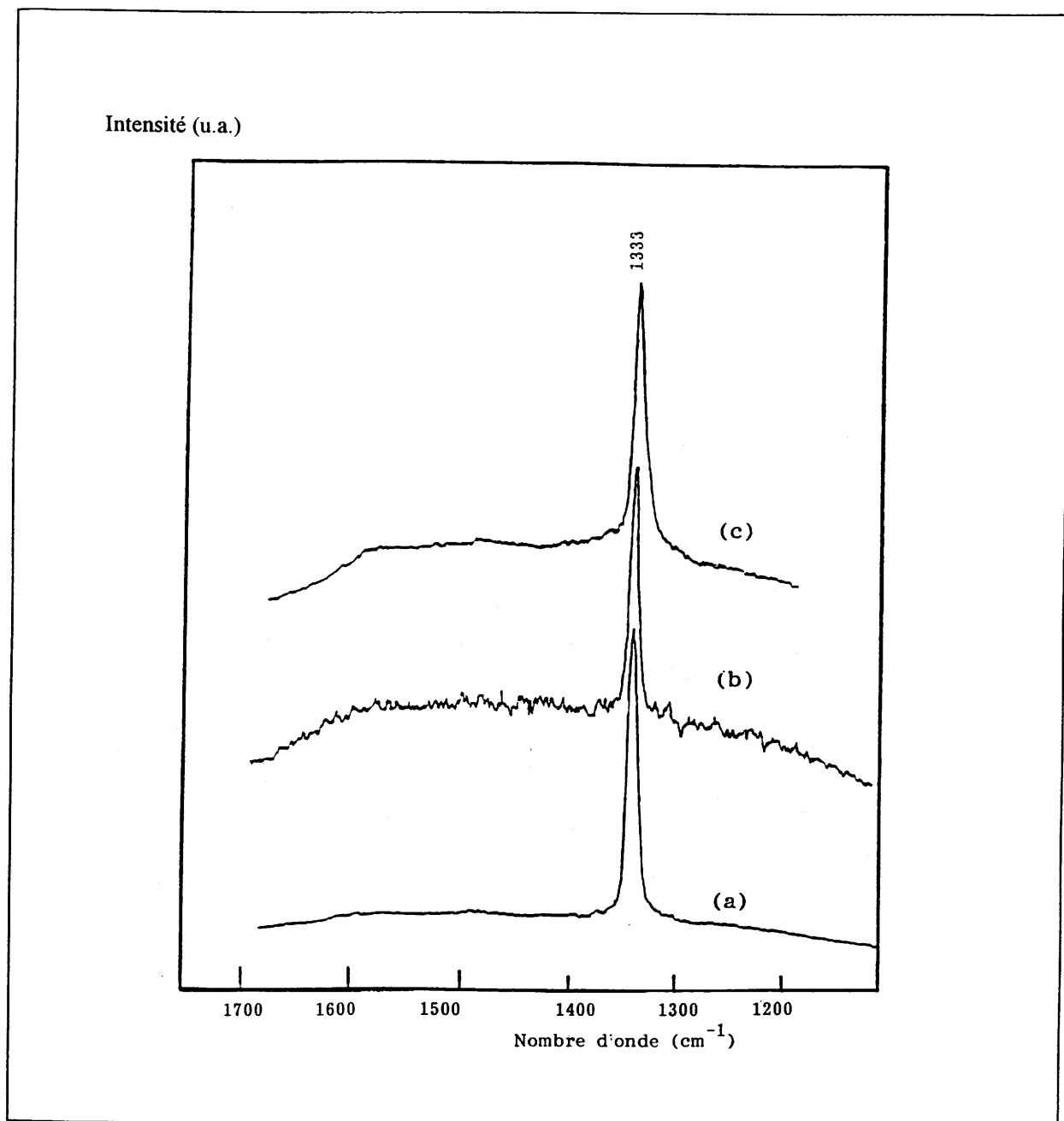


Fig.2- 13 : Dépôt de diamant obtenu sur un substrat initial de carbure de tungstène ( $\alpha$ -W<sub>2</sub>C).



**Fig.2- 14 : Dépôt de diamant obtenu sur un substrat initial de WC.**



**Fig.2- 15 :** Spectres Raman du diamant obtenu :  
(a) sur un substrat initial de tungstène,  
(b) sur un substrat initial de  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C,  
(c) sur un substrat initial de WC.

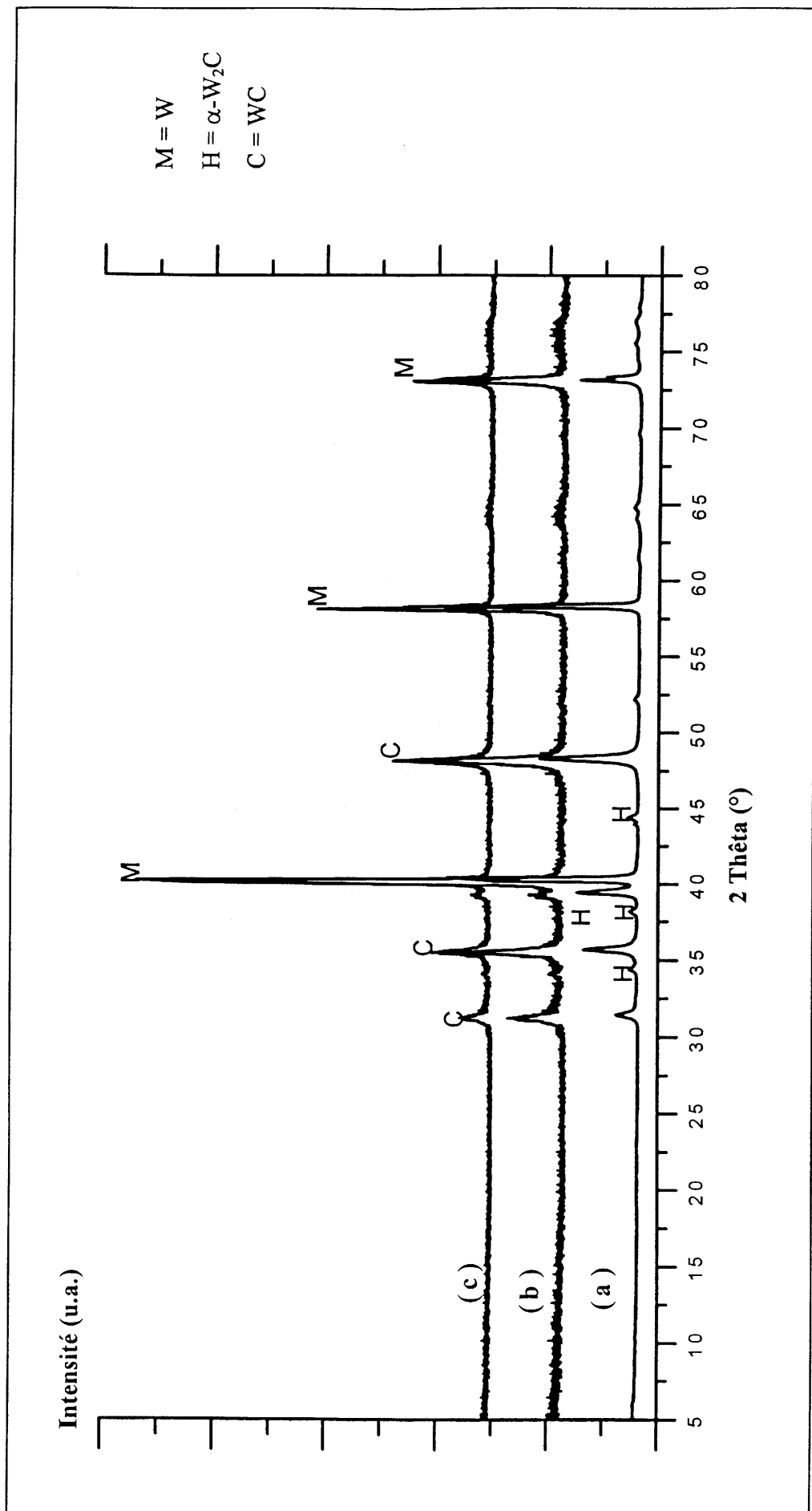


Fig.2-16 : Spectres de diffraction des rayons X après dépôt de diamant sur un substrat initial constitué :  
 (a) de tungstène,  
 (b) de  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C,  
 (c) de WC.



	M - C (nm)	C - C (nm)	M - M (nm)
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	0.209	0.300	0.300
<b>α-W<sub>2</sub>C</b>	0.209	0.299	0.299
<b>WC</b>	0.219	0.284	0.284

**Tableau 2- II : Distances inter-atomiques dans les carbures de molybdène et de tungstène.**

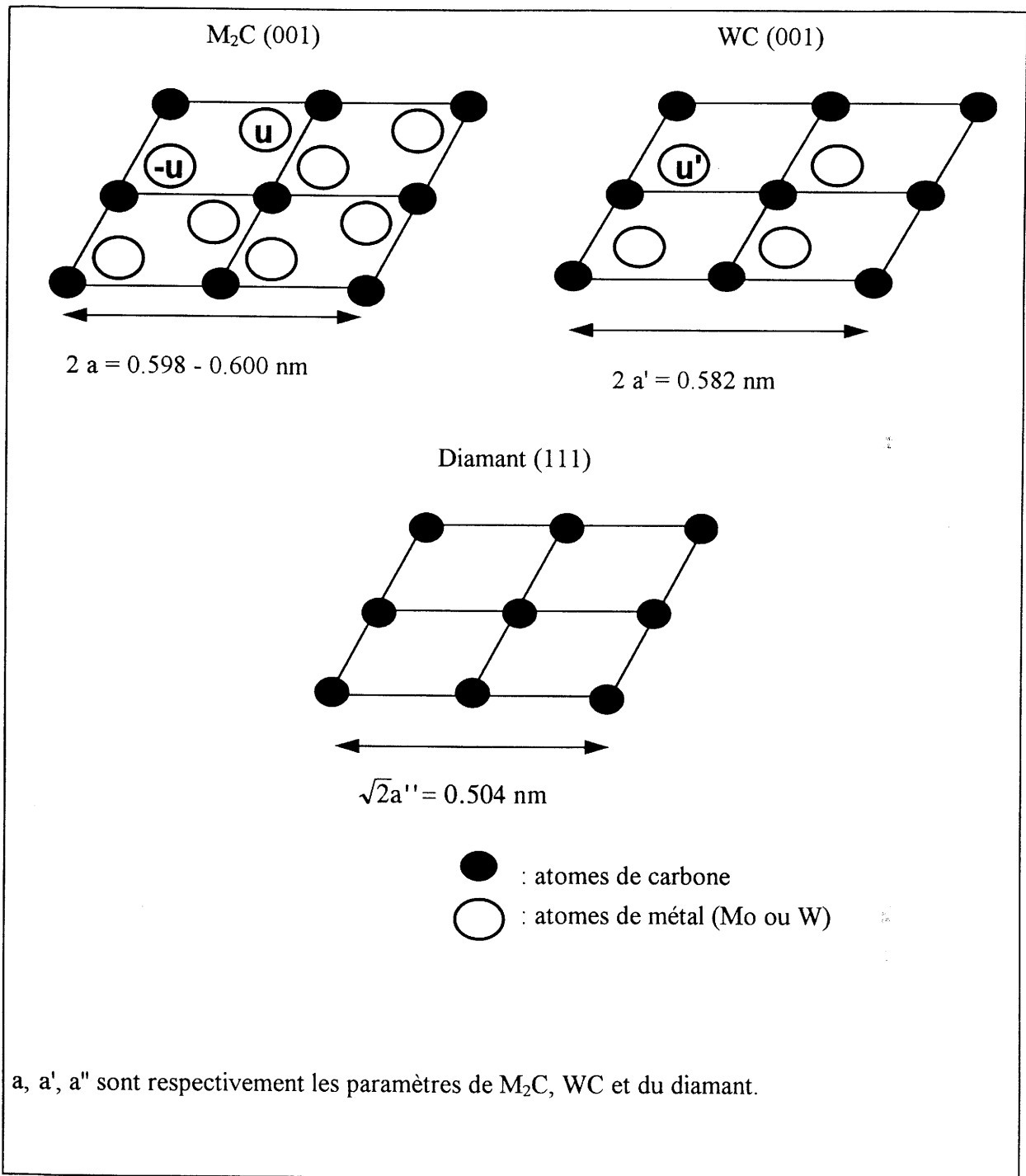
On remarque également que la structure cristalline de WC présente une analogie avec celle de Mo<sub>2</sub>C et α-W<sub>2</sub>C et que dans ces trois cas, l'arrangement des atomes de carbone dans les plans (001) est très proche de celui des atomes de carbone dans les plans (111) du diamant (Fig. 2-17) [26].

Cependant ces résultats peuvent s'expliquer sur la base de considérations chimiques. Il est nécessaire d'atteindre la saturation en carbone des couches supérieures des substrats avant que la nucléation et la croissance du diamant se produisent. La quantité de carbone nécessaire dépend alors du carbure susceptible de se former à la surface dans les conditions opératoires et de la vitesse de diffusion du carbone, vers le métal, à travers cette phase.

Lorsque le substrat initial est du tungstène, les espèces carbonées servent d'abord à former α-W<sub>2</sub>C dans les couches supérieures du substrat, puis WC. La diffusion du carbone à travers ces carbures est alors ralentie. En effet, la valeur du coefficient de diffusion passe successivement de 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pour le tungstène [27] à 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> dans W<sub>2</sub>C [27], puis à une valeur qui ne semble pas connue mais qui doit certainement être inférieure dans le cas de WC. En effet, JOFFREAU et al. [28], dans des conditions expérimentales proches des nôtres, ont montré que la couche de WC formée après 24 h de dépôt sur un substrat de tungstène métallique n'excédait pas 2 μm. Dans nos conditions expérimentales, après 4 h de carburation, l'analyse par spectroscopie Auger montre la présence de carbone sur une épaisseur de 0.9 μm.

Le ralentissement de la diffusion du carbone permet d'atteindre la sursaturation facilitant ainsi la nucléation puis la croissance du diamant. On comprend donc que la sursaturation soit atteinte plus rapidement dans le cas de WC que dans celui de α-W<sub>2</sub>C.

Les cristaux obtenus dans le cas de WC sont moins bien définis que ceux déposés sur les autres substrats. Cette morphologie a également été observée par différents auteurs antérieurs [25,29,30]. Ils ont montré qu'elle correspondait, à la surface des substrats, à un léger excès de carbone par rapport à celui conduisant à la formation de cristaux bien définis. Dans notre étude, la faible diffusion du carbone dans WC est responsable de l'excès de carbone.



**Fig.2- 17:** Arrangement des atomes de carbone dans les plans (001) de  $M_2C$  (M = Mo et W), WC et (111) du diamant [26].

#### II-6.4. CAS D'UN SUBSTRAT DE CUIVRE.

La densité de nucléation est importante. On observe la formation de cristaux isolés, bien définis et de dimensions variables mais dont la valeur maximale est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-18).

L'analyse par spectroscopie Raman confirme la formation du diamant et la bonne qualité cristalline de celui-ci.

Seule la présence de cuivre est mise en évidence par analyse du substrat par diffraction des rayons X. Ce métal ne forme pas en effet de carbure. Il en découle une très faible adhérence de la couche au substrat particulièrement remarquable.

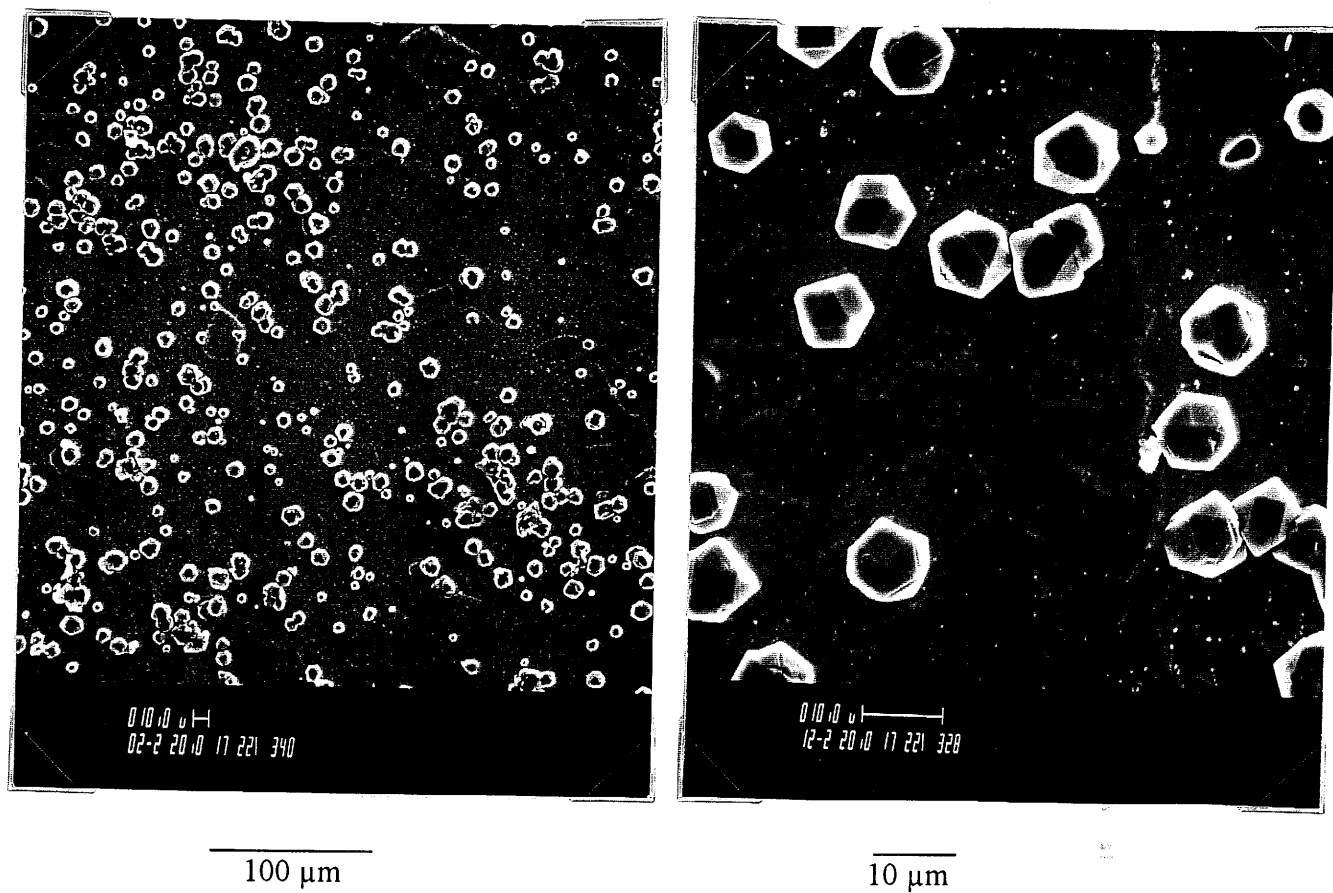
#### II-6.5. DISCUSSION

La comparaison des résultats obtenus sur les substrats carburés montre une augmentation de la densité de nucléation de  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  à  $\text{Mo}_2\text{C}$  puis WC. Ce phénomène s'explique dans le cas de WC et  $\text{Mo}_2\text{C}$  par le fait qu'il s'agit des carbures les plus riches pouvant se former dans les conditions de dépôt. Le carbure WC conduit à des résultats meilleurs que  $\text{Mo}_2\text{C}$  en raison de la valeur du coefficient de diffusion du carbone inférieure à celle correspondant à  $\text{Mo}_2\text{C}$  ( $< 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). La plus faible nucléation observée pour  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$  s'explique par la formation préalable de WC.

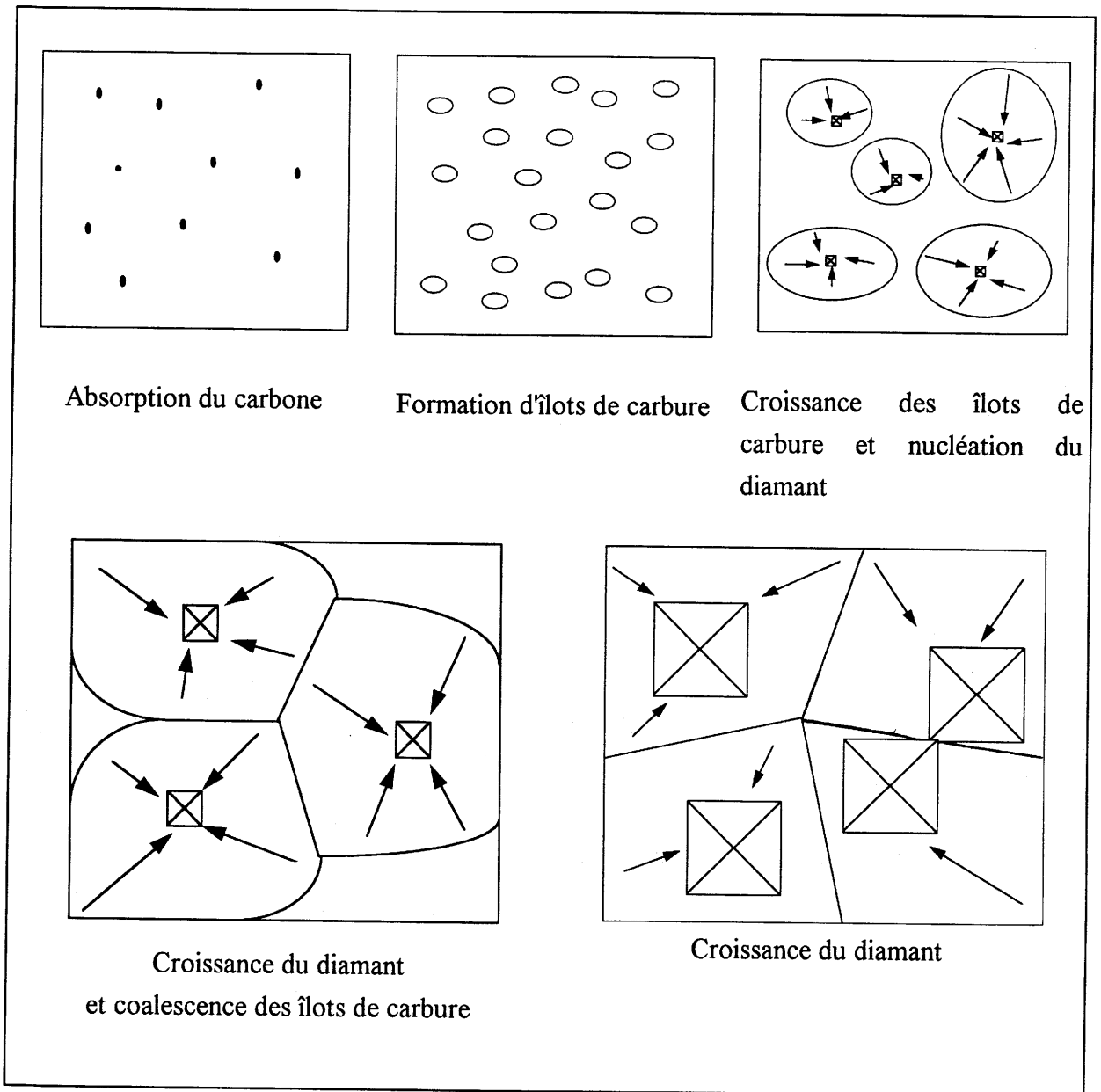
Sur les substrats de tungstène et de molybdène, le diamant ne peut nucléer que sur  $\text{Mo}_2\text{C}$  et WC. La figure 2-19 schématise, dans le cas de substrats métalliques donnant des carbures, les différentes étapes conduisant à la nucléation puis à la croissance du diamant [27].

Pour le cuivre, la quantité de carbone nécessaire à la saturation est très faible. En effet, ce métal ne forme pas de carbure et ne peut dissoudre au maximum que 2 % de carbone (en proportion atomique), ce que montre le diagramme de phases cuivre - carbone [31] et ce que nous a confirmé une analyse par spectroscopie Auger, qui montre la présence de 2 % de carbone sur une épaisseur de  $2\mu\text{m}$  après 4 h de dépôt.

La densité de nucléation, pour un temps donné, dépend du nombre de sites spécifiques disponibles pendant ce temps et de la ré-évaporation des espèces carbonées. Celle-ci, dans le cas du cuivre, doit être très grande, le carbone étant en effet peu lié à ce métal.



**Fig.2- 18 : Dépôt de diamant obtenu sur un substrat initial de cuivre.**



**Fig.2- 19 :** Différentes étapes de la nucléation et de la croissance du diamant dans le cas des substrats métalliques formant des carbures stables dans les conditions opératoires.

On comprend alors que la densité de nucléation soit très inférieure à celle observée pour  $\text{Mo}_2\text{C}$  et  $\text{WC}$ . L'observation dans le cas du cuivre, de cristaux de taille différente, ce qui n'est pas le cas pour les deux carbures, doit résulter d'une grande fluctuation du nombre de sites disponibles au cours du temps, ne serait ce que du fait que la température de dépôt est proche de celle de fusion du métal (1350 K).

Ces premiers résultats montrent l'importance, sur la densité de nucléation, du rôle du carbone au sein des premières couches du substrat.

Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus dans le cas de la présence, à la surface des substrats, de carbone non lié chimiquement.

## **II-6.6. ETUDE DE LA NUCLEATION DU DIAMANT SUR UN FILM DE CARBONE DEPOSE A LA SURFACE DU SUBSTRAT.**

Des films minces de carbone ont été déposés sur du tungstène, du molybdène et du cuivre à l'aide de l'évaporateur utilisé pour la préparation des échantillons en microscopie électronique. Des dépôts successifs ont ainsi permis d'obtenir des couches de carbone d'une épaisseur de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .

Tous les dépôts de diamant obtenus sont constitués de cristaux bien facettés, plus ou moins isolés et d'une taille proche de 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-20, 2-21, 2-22).

Les spectres Raman ne sont pas différents de ceux des cristaux précédemment obtenus.

Dans les trois cas, la densité de nucléation est sensiblement doublée par rapport à celle correspondant à l'utilisation des substrats initiaux métalliques.

Les conditions expérimentales étant les mêmes que celles retenues dans le cas des substrats métalliques (Tableau 2-I), l'accroissement de la densité de nucléation ne peut provenir que de la présence initiale du film de carbone.

Le rôle bénéfique de ce film de carbone peut avoir plusieurs origines.

- La sursaturation locale est atteinte plus rapidement.
- La quantité de carbone disponible et susceptible de former du diamant est plus importante car elle provient à la fois du flux gazeux et du carbone déjà présent à la surface.
- Le carbone déposé à la surface peut permettre par réaction avec la phase gazeuse d'initier des sites de nucléation préférentiels [32].

L'augmentation de la densité de nucléation dans le cas du cuivre s'expliquerait principalement à partir des deux dernières hypothèses.

Nos résultats ont été confirmés par JOHANSSON et al. [33] et FENG et al. [34]. Ces auteurs ont par ailleurs montré que, quelles que soient la durée, la méthode de dépôt et l'épaisseur initiale du film de carbone déposé, une couche intermédiaire de 10 nm d'épaisseur subsistait toujours entre le diamant et les substrats de silicium, de cuivre et de nickel, ...

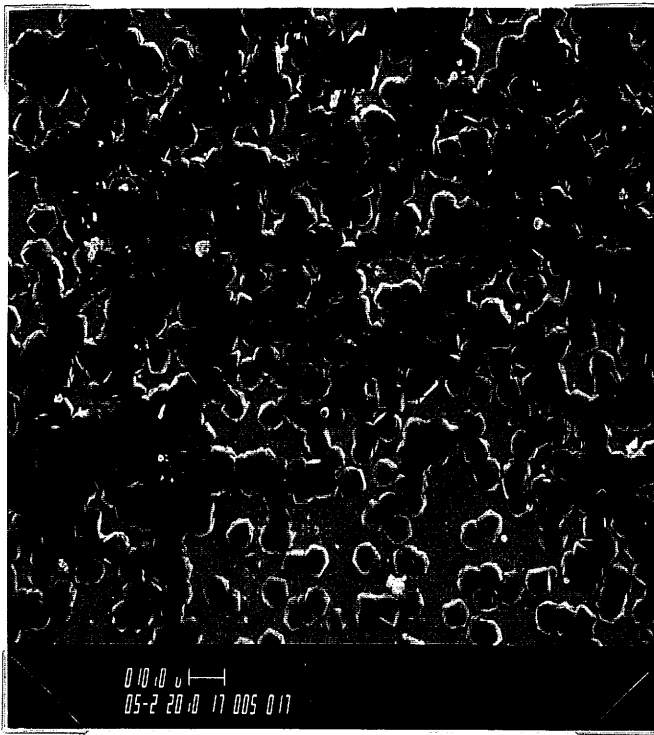
Dans le but d'augmenter, de façon notable, la quantité de carbone disponible à la surface des substrats, nous l'avons déposé par "spray". Des films d'épaisseur 0.25 mm ont ainsi été obtenus. Pour des raisons d'adhérence, seul le tungstène a été retenu.

La figure 2-23 montre le dépôt obtenu. On note que la densité de nucléation est sensiblement la même que dans le cas du film de carbone de 1  $\mu\text{m}$  déposé par évaporation. En revanche, les grains obtenus n'ont qu'une dimension de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$ , et présentent une morphologie de type "ballas".

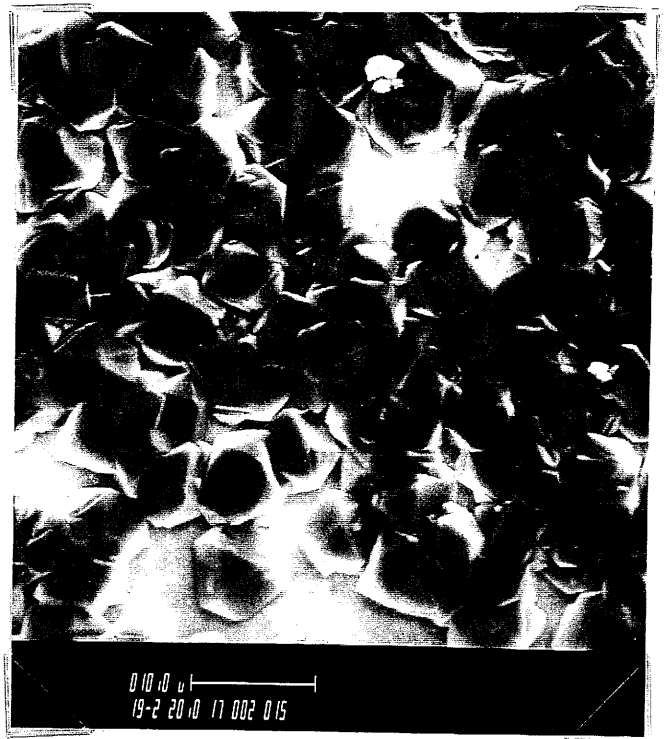
La figure 2-24 montre le spectre de diffusion Raman correspondant. A la raie caractéristique du diamant ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) se superpose une large bande d'absorption centrée à  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci ne peut pas être attribuée au graphite (Fig. 2-5a). Elle a également été observée par différents auteurs antérieurs dans le cas d'un excès de carbone dans la phase gazeuse [25,29,30] et considérée comme induite par la présence simultanée de carbone  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$  responsable de la morphologie particulière observée, dite de type "ballas".

Ces résultats montrent que la présence de carbone à la surface d'un substrat métallique favorise un accroissement de la densité de nucléation. Cependant, l'augmentation de la quantité de carbone présent à la surface provoque le passage de cristaux de diamant de morphologie cubo-octaédrique vers des grains de type "ballas" dans lesquels le carbone est hybridé  $\text{sp}^2$  et  $\text{sp}^3$ .

Afin de confirmer ces résultats, il paraissait intéressant d'étudier les dépôts obtenus sur un substrat de graphite.

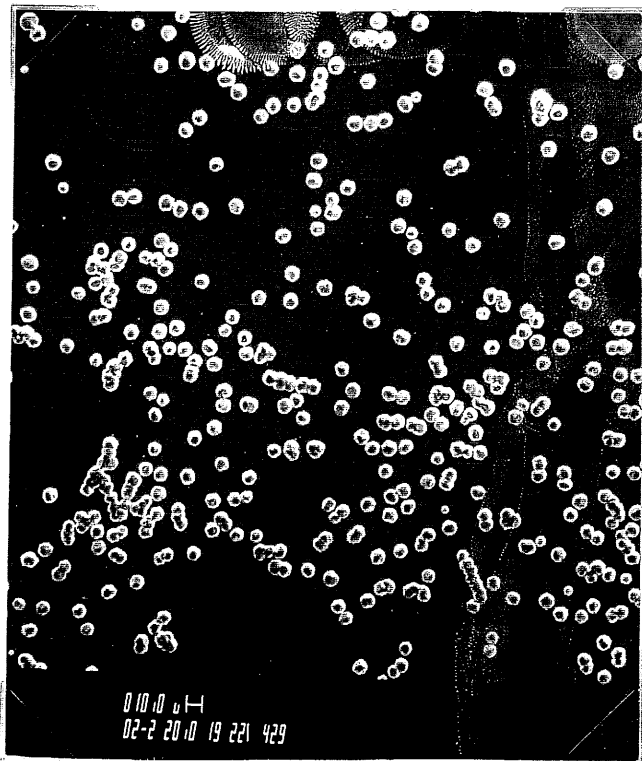


100 μm

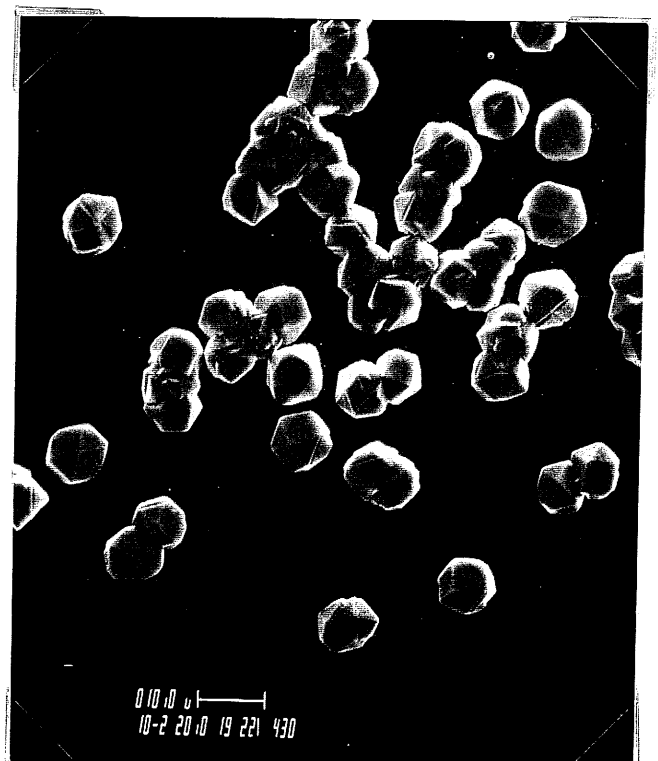


10 μm

**Fig.2- 20 :** Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de tungstène recouvert d'un film de carbone de 1 μm.



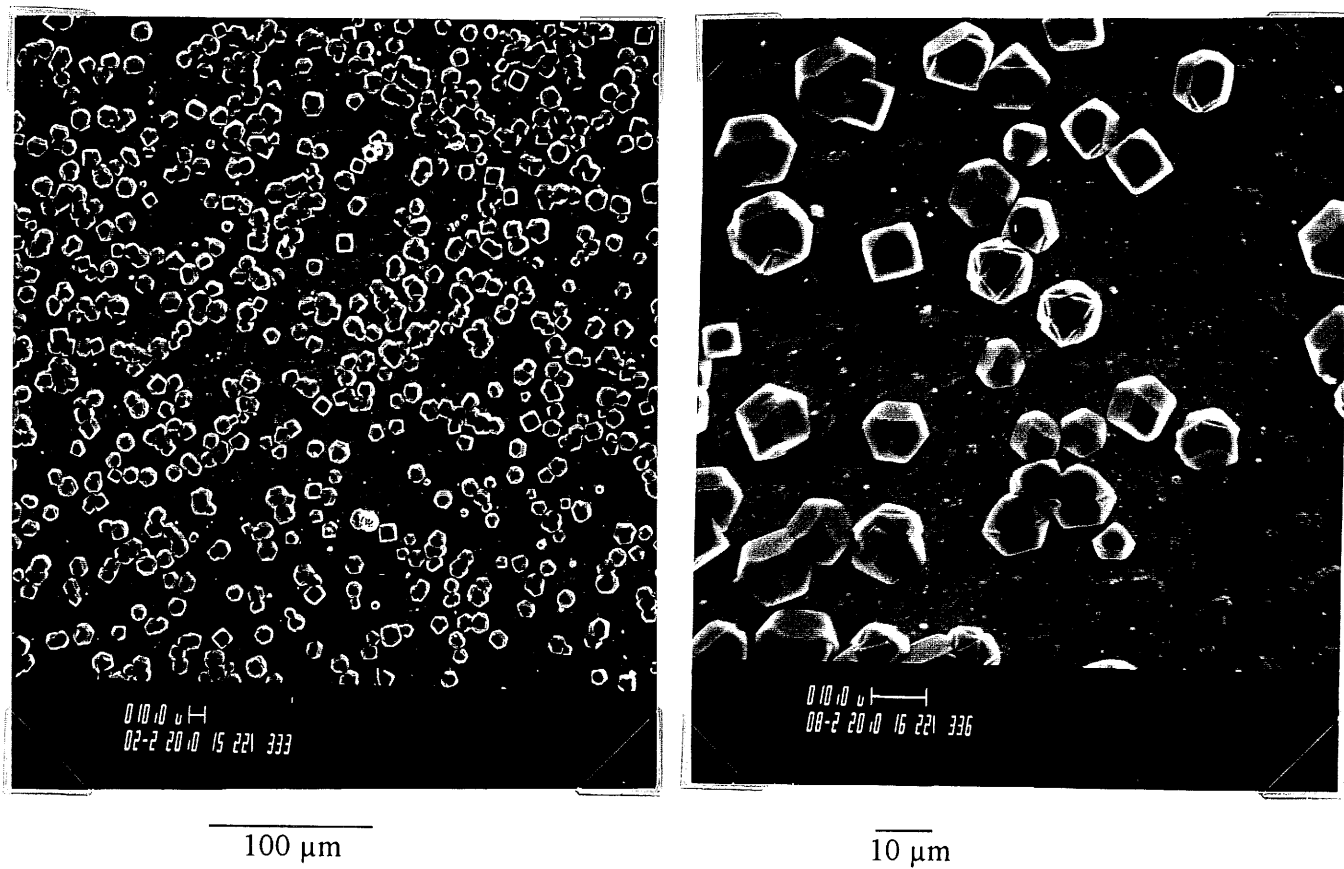
100 μm



10 μm

**Fig.2- 21 :** Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de molybdène recouvert d'un film de carbone de 1 μm.





**Fig.2- 22 :** Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de cuivre recouvert d'un film de carbone de 1 μm.

## II-6.7. ETUDE DE LA NUCLEATION DU DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE GRAPHITE.

Le substrat utilisé était un disque de graphite polycristallin (pureté supérieure à 99.9%), longuement poli mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de différentes granulométries (de 100 à 1200).

La figure 2-25 montre les résultats obtenus après traitement dans les conditions expérimentales données au tableau 2-I. La densité de nucléation est importante, très nettement supérieure à celles que nous avons observées précédemment. Les grains, d'une dimension voisine de 10  $\mu\text{m}$  présentent une morphologie de type "ballas" déjà rencontrée dans le cas du "spray" de graphite. Le spectre Raman, caractéristique de cette morphologie, présente la raie caractéristique du diamant et la bande centrée à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre est analogue à celui donné à la figure 2-24.

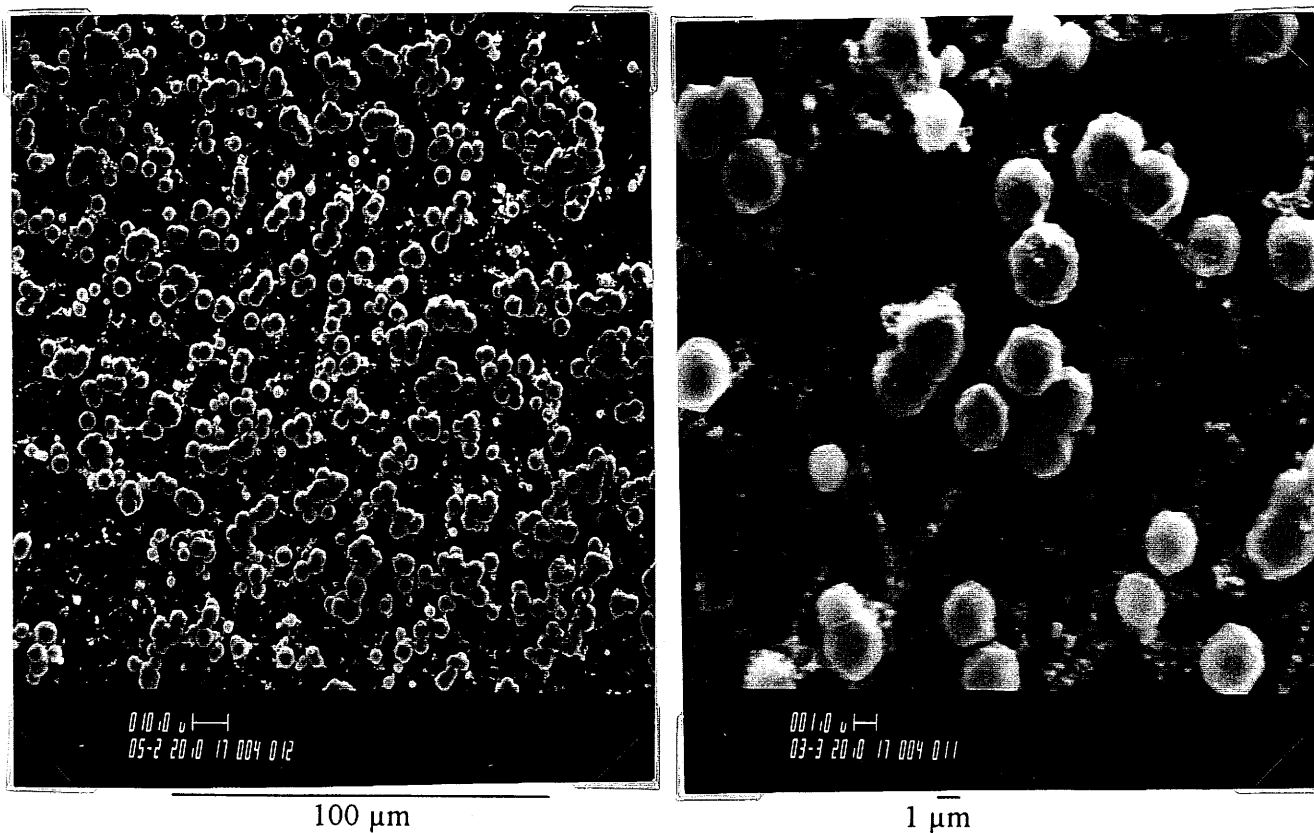
Afin de chercher à évaluer l'importance du rôle joué par le carbone provenant du substrat par rapport à celui provenant de la phase gazeuse, nous avons réalisé des dépôts en diminuant la quantité de méthane jusqu'à l'annuler.

La figure 2-26 montre le dépôt obtenu à partir d'une phase gazeuse correspondant aux proportions volumiques 0.1 % de  $\text{CH}_4$  et 99.9 % de  $\text{H}_2$ . On observe une diminution importante de la densité de nucléation par rapport à l'utilisation du mélange (1 % de  $\text{CH}_4$  - 99 % de  $\text{H}_2$ ) mais la morphologie des grains et le spectre Raman correspondant sont les mêmes dans les deux cas. Ces résultats sont les mêmes que ceux obtenus à partir de mélanges gazeux trop riches en espèces carbonées.

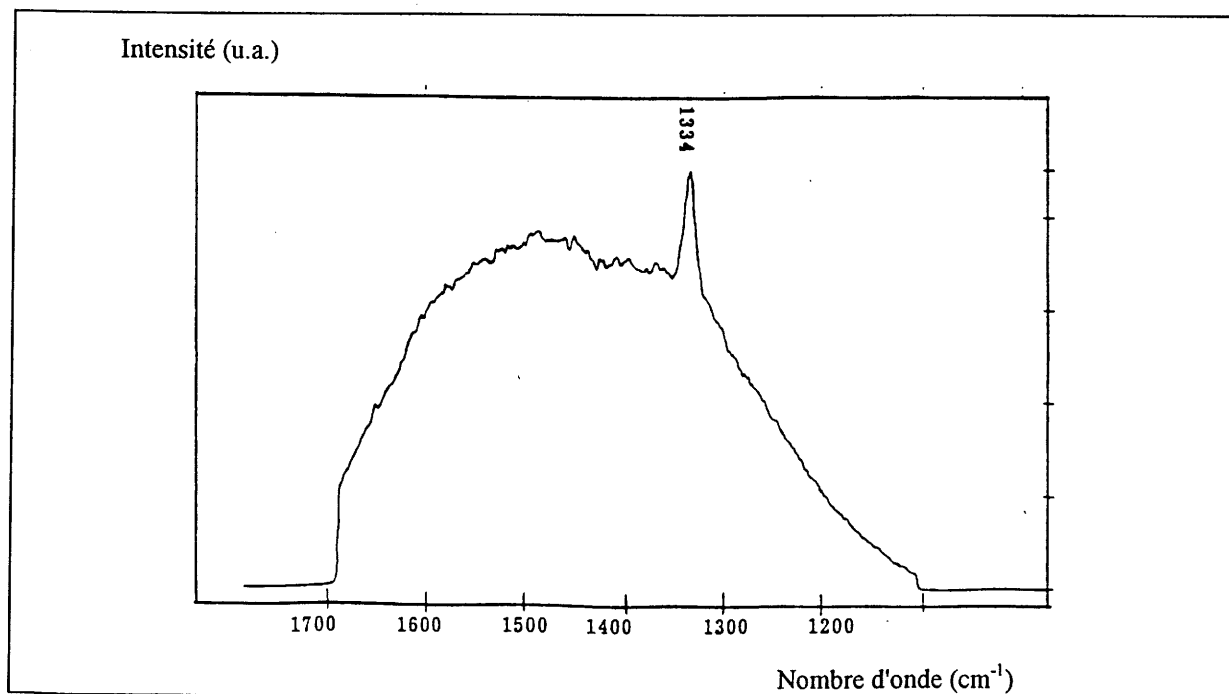
L'utilisation d'un flux activé constitué uniquement d'hydrogène ne conduit à aucun dépôt mais à la gravure de la surface du substrat de graphite. Il y a donc formation d'entités volatiles formées de carbone et d'hydrogène.

Ces résultats montrent que la formation de diamant nécessite la présence d'espèces carbonées activées, la coexistence de celles-ci avec les entités carbonées non activées provenant de la gravure du graphite conduit alors à la formation de grains de morphologie de type "chou-fleur" ou "ballas".

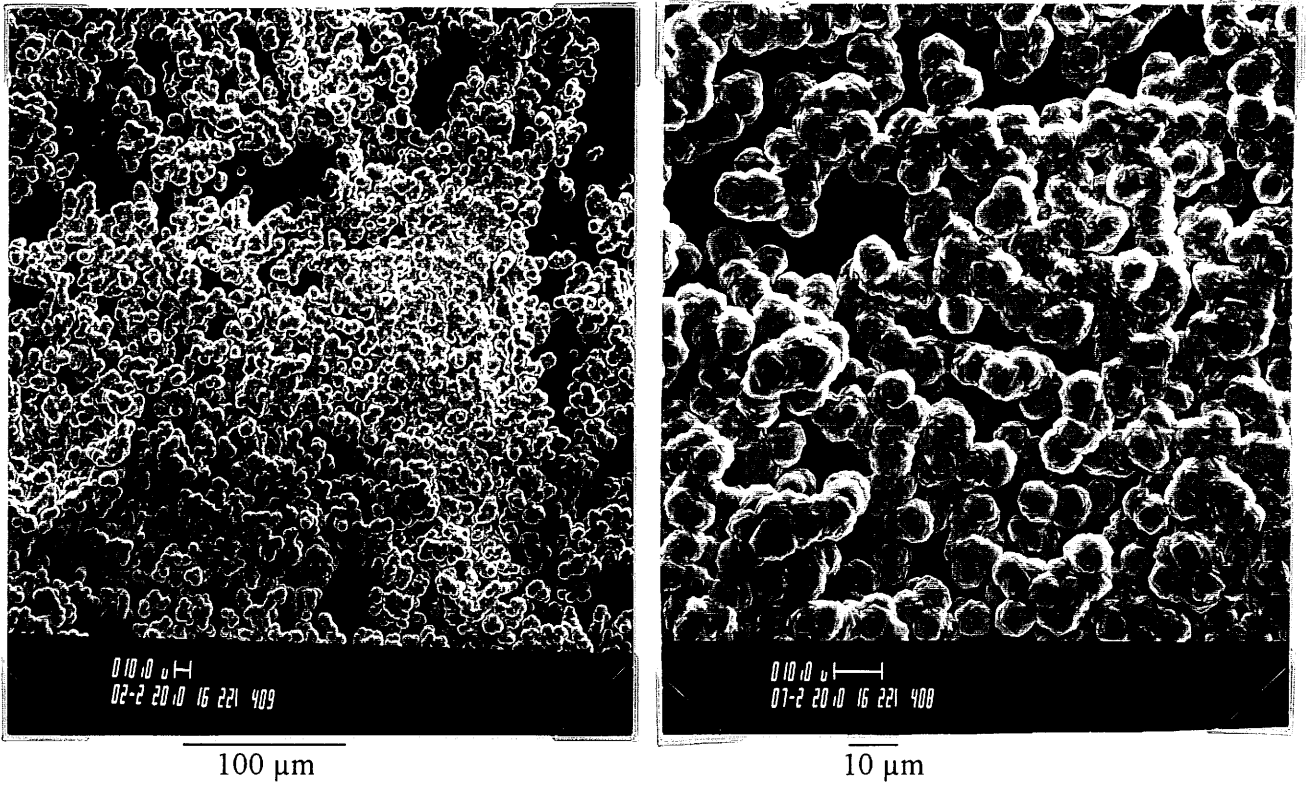
On peut penser que les entités volatiles formées lors de la gravure du graphite puissent, si elles étaient suffisamment activées, conduire à la formation du diamant. Cette hypothèse serait confirmée par les travaux de SALVADORI et al. [35]. Ces auteurs en effet, sans apport de carbone autre que celui provenant de la gravure de graphite à l'aide d'un plasma micro-ondes d'hydrogène obtiennent un dépôt de diamant. La figure 2-27 donne le schéma de principe de l'expérience réalisée par ceux-ci.



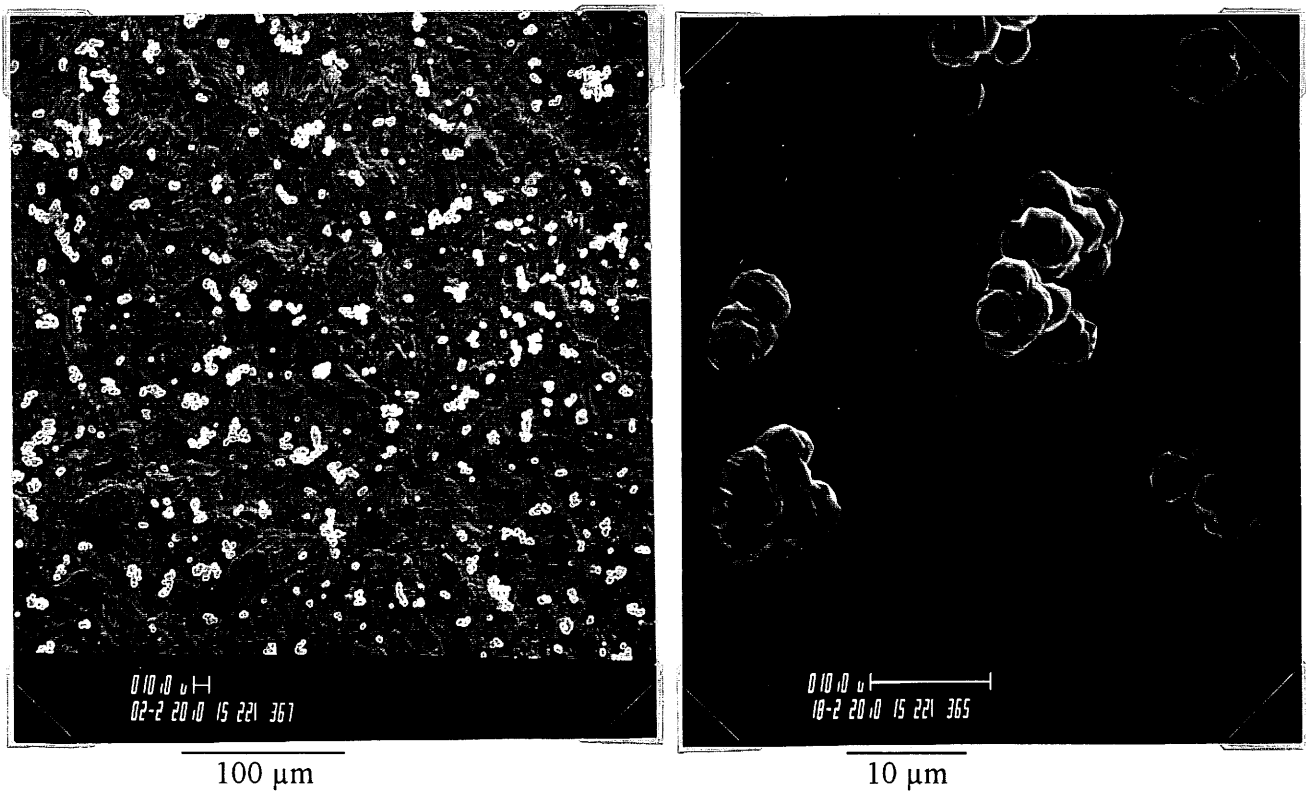
**Fig.2- 23 :** Dépôt de diamant obtenu sur un substrat de tungstène recouvert d'un "spray" de graphite (0.25 mm).



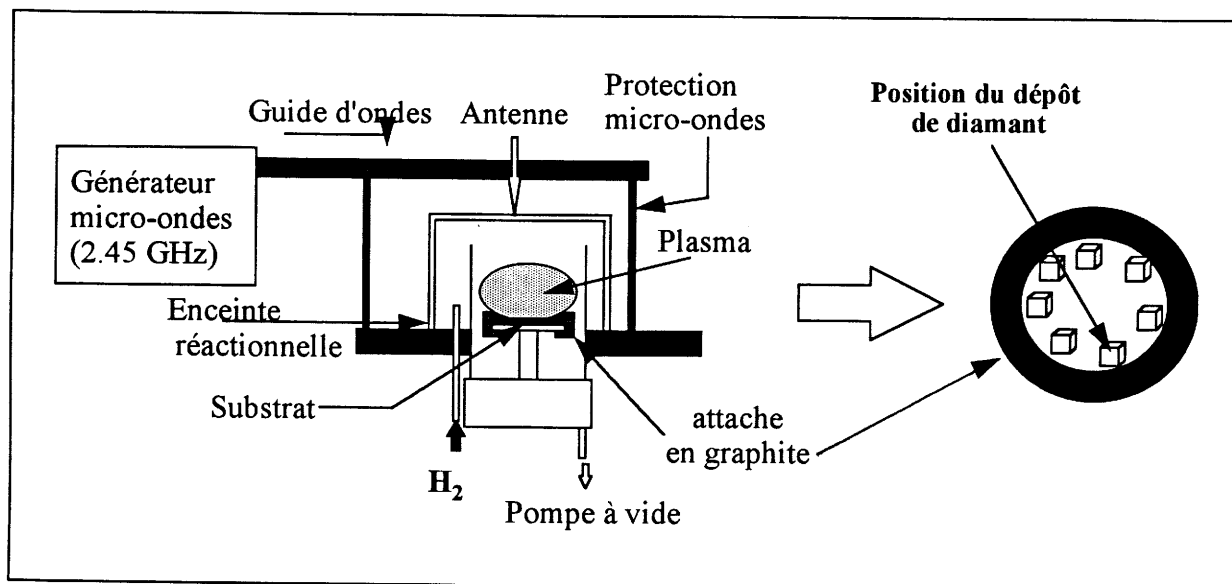
**Fig.2- 24 :** Spectre Raman du diamant obtenu sur un substrat de tungstène recouvert d'un "spray" de graphite (0.25 mm).



**Fig.2- 25 :** Dépôt obtenu sur un substrat de graphite, les conditions opératoires étant celles des études précédentes ( $\text{CH}_4$  : 1 %,  $\text{H}_2$  : 99 %).



**Fig.2- 26:** Densité de nucléation observée sur un disque de graphite pour le mélange gazeux :  $\text{CH}_4$  : 0.1 %,  $\text{H}_2$  : 99.9 %.



**Fig.2- 27 :** Schéma de principe de l'expérience réalisée par SALVADORI et al. [35] à partir de graphite et d'un plasma micro-ondes d'hydrogène.

Les études précédentes ont donc montré le rôle important de la concentration en carbone près de la surface du substrat sur la densité de nucléation et la morphologie des couches cristallines obtenues. Pour qu'il y ait nucléation, la saturation en carbone des couches supérieures du substrat est nécessaire mais un excès de carbone conduit à une morphologie de type "chou-fleur" ou "ballas" des cristaux.

Le transport de carbone des couches inférieures du substrat vers sa surface paraissait être une voie possible de contrôle de la nucléation des couches minces de diamant. C'est l'étude que nous nous sommes alors proposés de faire.

## **II-7. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA DIFFUSION DU CARBONE DES COUCHES INFERIEURES VERS LES COUCHES SUPERIEURES DU SUBSTRAT.**

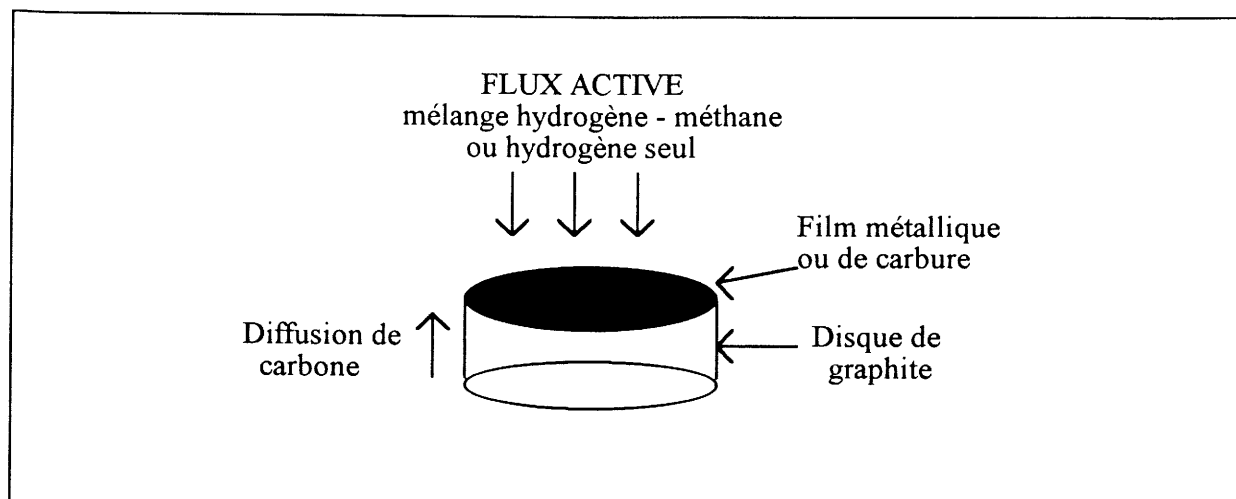
La figure 2-28 donne le schéma de principe du dispositif réalisé pour cette étude.

Un film métallique d'épaisseur comprise entre 500 nm et 1  $\mu\text{m}$  était déposé par PVD sur un disque de graphite soigneusement poli. Dans le cas de la mise en oeuvre d'un film de carbure, celui-ci était obtenu à partir du film métallique déposé et par un traitement à 1000 K sous un courant gazeux, à pression d'une atmosphère, constitué d'un mélange  $\text{CH}_4$  -  $\text{H}_2$  en proportions volumiques respectives 1.5 % - 98.5 %.

Compte tenu des études précédentes, les métaux choisis pour cette étude ont été le tungstène et le molybdène. Le cuivre n'a pas pu être étudié, en effet le film correspondant n'adhère pas au graphite. En raison de la faible épaisseur des couches de carbure recouvrant les disques de graphite, l'analyse par diffraction des rayons X ne nous a pas permis d'identifier les carbures formés.

Nous avons également retenu le titane en raison de la valeur élevée du coefficient de diffusion du carbone dans ce métal ainsi que dans le carbure  $\text{TiC}$ , seul carbure susceptible de se former dans nos conditions expérimentales (Tableau 2-III).

Tous les dépôts ont été réalisés dans des conditions expérimentales identiques à celles des études précédentes (Tableau 2-I).



**Fig.2- 28 :** Dispositif permettant le transport du carbone des couches inférieures vers les couches supérieures d'un substrat métallique ou de carbure.

W	Mo	Ti
$10^{-11}$	$10^{-9}$	$10^{-6}$
$W_2C$	$Mo_2C$	TiC
$10^{-13}$	$10^{-11}$	$10^{-8}$

**Tableau 2- III :** Coefficients de diffusion du carbone (en  $cm^2 s^{-1}$ ) dans W, Mo, Ti et de quelques uns de leurs carbures [27,28].

### **II-7.1.CAS D'UN FILM A BASE DE TUNGSTENE.**

Les figures 2-29 et 2-30, résultant d'une caractérisation par microscopie électronique à balayage après traitement dans les conditions données au tableau 2-I, sont représentatives des dépôts obtenus.

On note, que l'on parte de tungstène ou d'un carbure de ce métal, que les couches obtenues sont sensiblement les mêmes. La densité de nucléation est importante, bien supérieure à celle observée pour le cas des substrats épais respectifs. Les dépôts obtenus sont principalement constitués d'agglomérats formés de particules ayant une dimension voisine de 1  $\mu\text{m}$ . Ces agglomérats ont une taille proche de 8  $\mu\text{m}$  dans le cas du film initial de tungstène et de 4  $\mu\text{m}$  pour le film de carbure. Ce résultat n'est pas surprenant car en raison de la faible épaisseur du film métallique initial, celui-ci doit se carburer très rapidement.

La morphologie des grains constituant les dépôts est donc très différente de celle observée dans le cas des substrats épais où les cristaux de diamant étaient bien facettés et de bonne qualité cristalline (Fig. 2-12, Fig. 2-13 et 2-14). Ces dépôts, en revanche, présentent une grande analogie avec ceux obtenus dans le cas d'un substrat de graphite.

Le spectre Raman est constitué d'une large bande dans laquelle on observe cependant la raie caractéristique du diamant (Fig. 2-31). Ce spectre est caractéristique d'un dépôt obtenu dans le cas d'un excès de carbone à la surface du substrat.

Ces résultats montrent, comme dans les études précédentes, l'importance jouée, en surface, par le carbone provenant du disque de graphite par diffusion à travers le film de carbure de tungstène. Ce mécanisme conduit à un excès de carbone en surface.

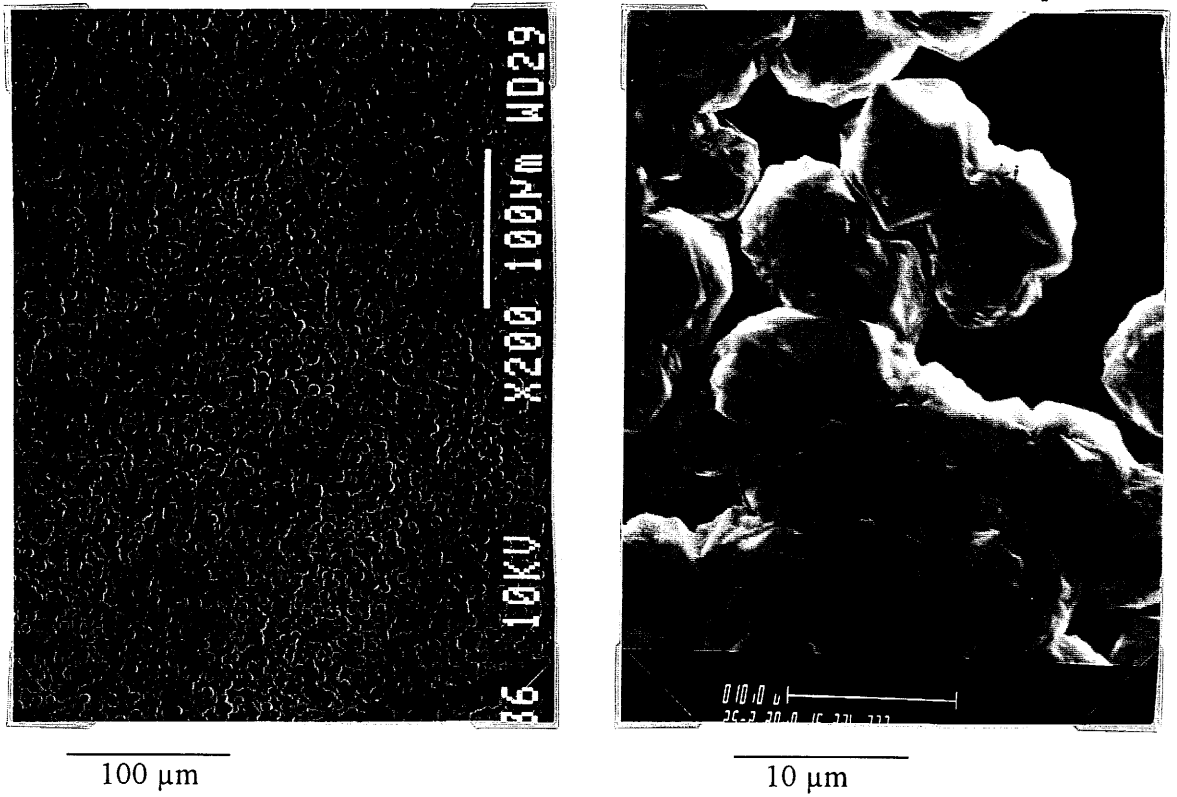
Cette diffusion est importante. En effet, une analyse de surface après l'action d'un flux activé d'hydrogène sur l'un des films précédents montre la formation de graphite. L'apport de carbone par diffusion à travers la couche de carbure est donc supérieure à la vitesse de gravure du graphite par l'hydrogène. Comme nous l'avons vu au paragraphe II-6.7., ce résultat met également en évidence la nécessité d'être en présence d'espèces carbonées activées pour qu'il y ait formation de diamant.

### **II-7.2.CAS D'UN FILM A BASE DE MOLYBDENE.**

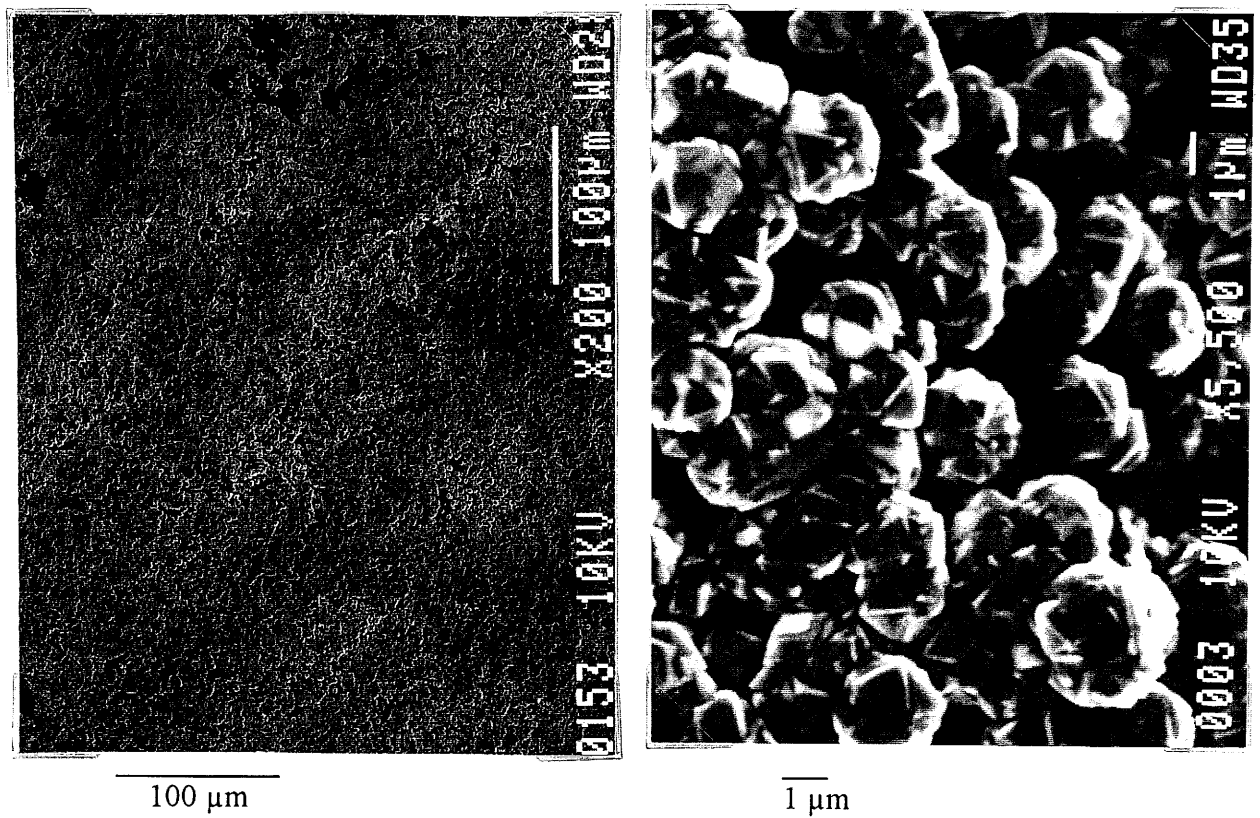
Les figures 2-32 et 2-33 illustrent les dépôts obtenus. Comme dans le cas du tungstène, que l'on parte du métal ou du carbure, les résultats sont comparables.

Les densités de nucléation sont très importantes et les dépôts constitués d'amas de taille proche de 1  $\mu\text{m}$ .

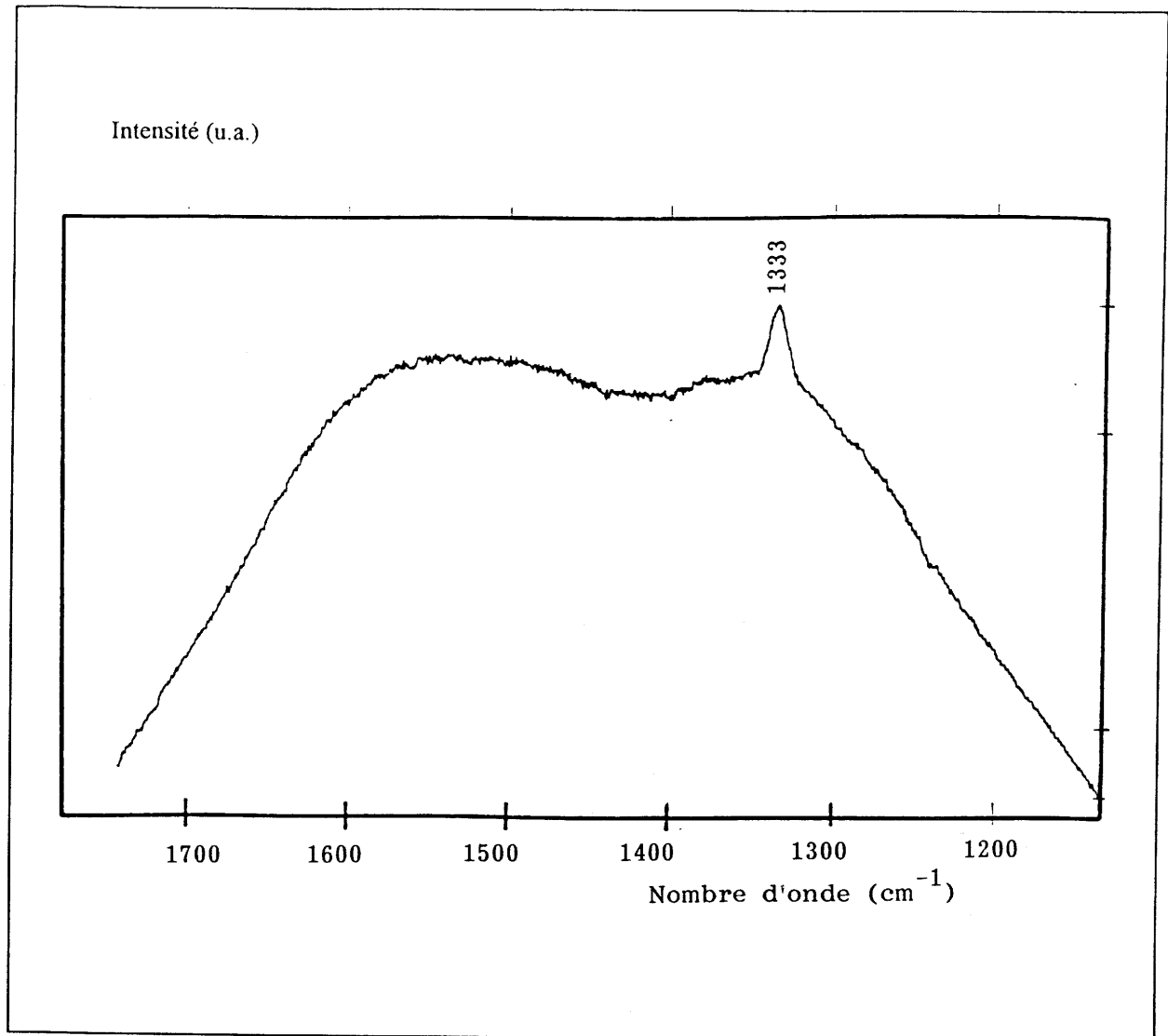




**Fig.2- 29 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux observés sur un film de tungstène déposé sur un disque de graphite.



**Fig.2- 30 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux observés sur un film de carbure de tungstène recouvrant un disque de graphite.



**Fig.2- 31 :** Spectre Raman du diamant obtenu sur un film mince de tungstène déposé à la surface d'un disque de graphite.

Le spectre Raman est très voisin de celui obtenu dans le cas d'un film à base de tungstène (Fig. 2-31) : la raie caractéristique du diamant ( $1333 \text{ cm}^{-1}$ ) apparaît nettement au sein d'une large bande s'étendant de  $1700$  à  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces dépôts sont également très différents de ceux obtenus dans le cas des substrats épais où la densité de nucléation était beaucoup plus faible mais les cristaux de diamant bien facettés (Fig. 2-6 et 2-7).

Qu'il s'agisse d'un film mince de tungstène ou de molybdène, les résultats sont donc similaires, contrairement aux cas des substrats épais métalliques. Bien que les coefficients de diffusion du carbone soient différents, la saturation en carbone est donc aussi rapidement atteinte, certainement en raison de la faible épaisseur de la couche initiale de métal.

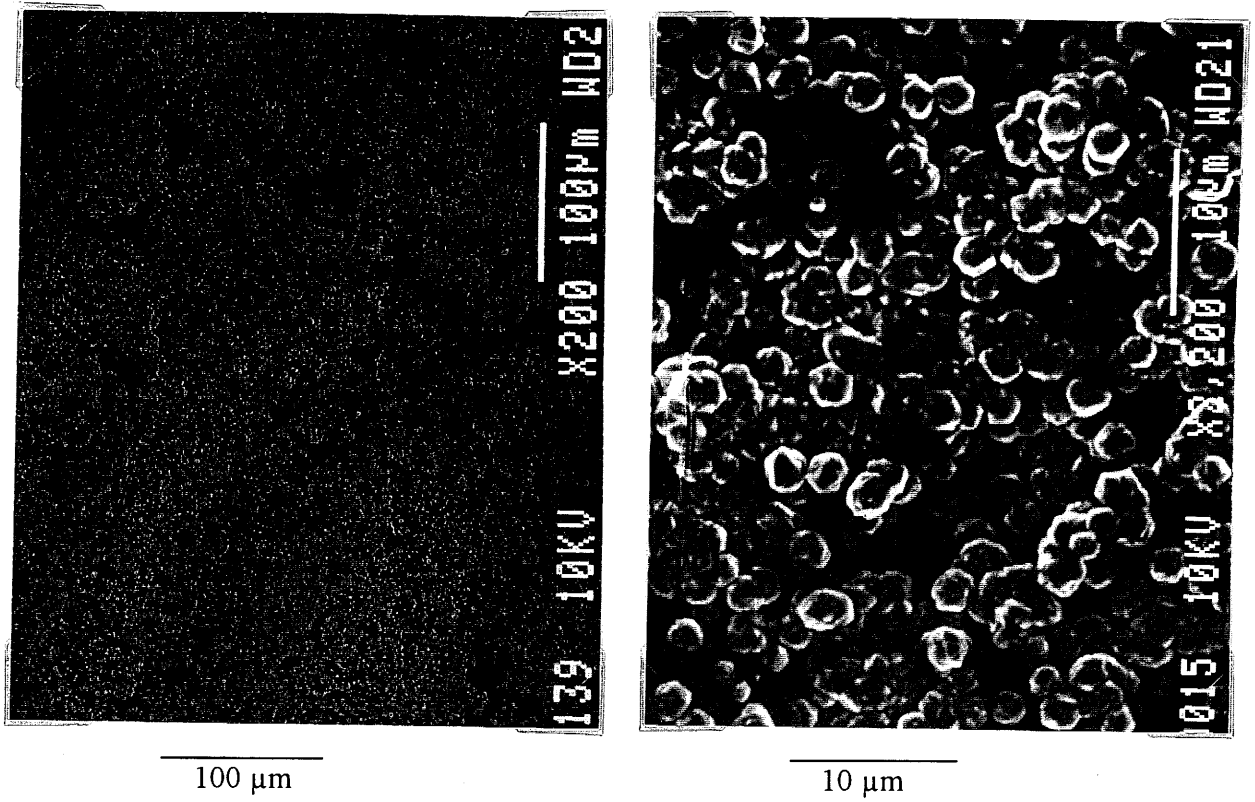
### II-7.3. CAS D'UN FILM A BASE DE TITANE.

L'observation par microscopie électronique à balayage des dépôts montre la formation de particules sphériques d'une taille proche de  $1 \mu\text{m}$  (Fig. 2-34).

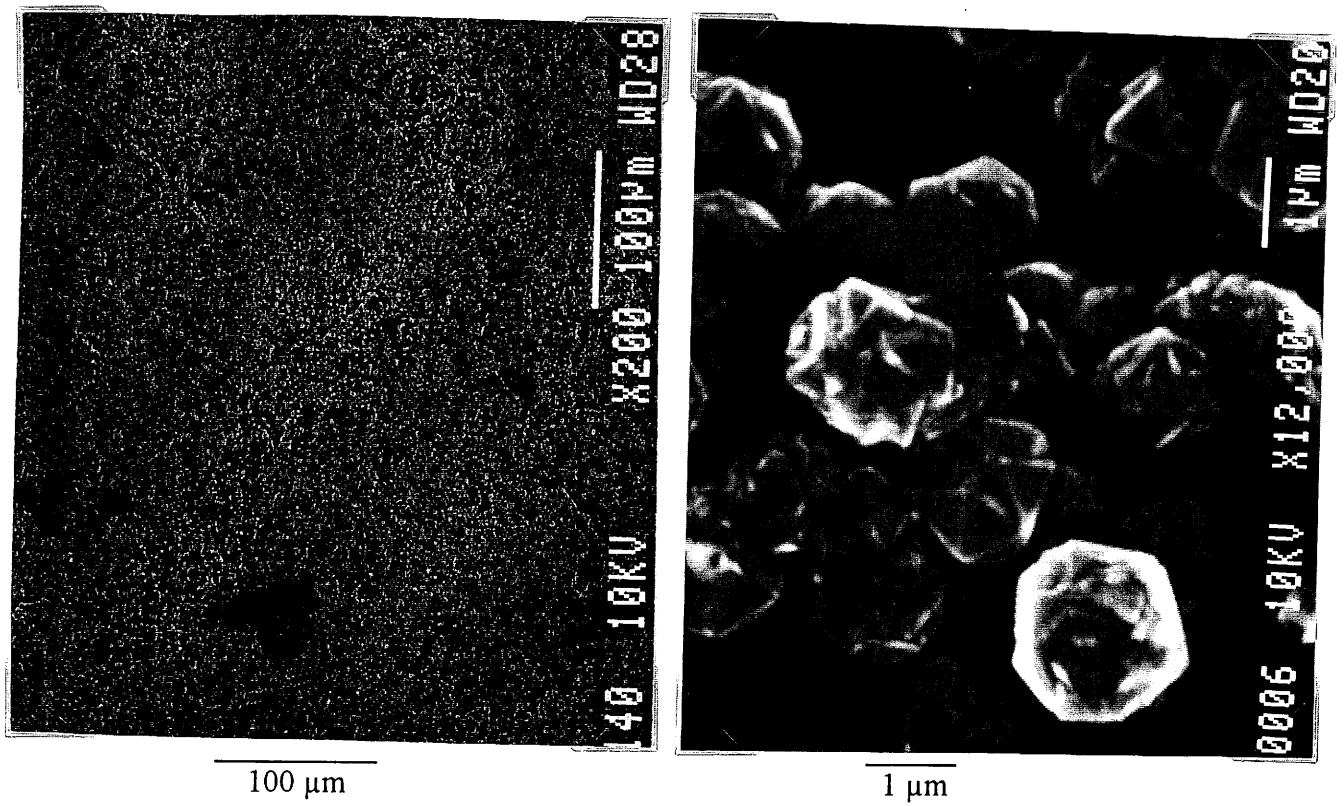
L'analyse par spectroscopie Raman des particules conduit au spectre représenté à la figure 2-35a sur lequel la raie caractéristique du diamant n'apparaît pas. L'analyse plus détaillée du spectre entre  $1500$  et  $1325 \text{ cm}^{-1}$  met cependant en évidence un pic qui peut être attribué à du carbone hybridé  $\text{sp}^3$  (Fig. 2-35b).

L'analyse par spectroscopie Raman de la phase intergranulaire (Fig. 2-36) suggère la présence de graphite mal cristallisé (référence Fig. 2-5).

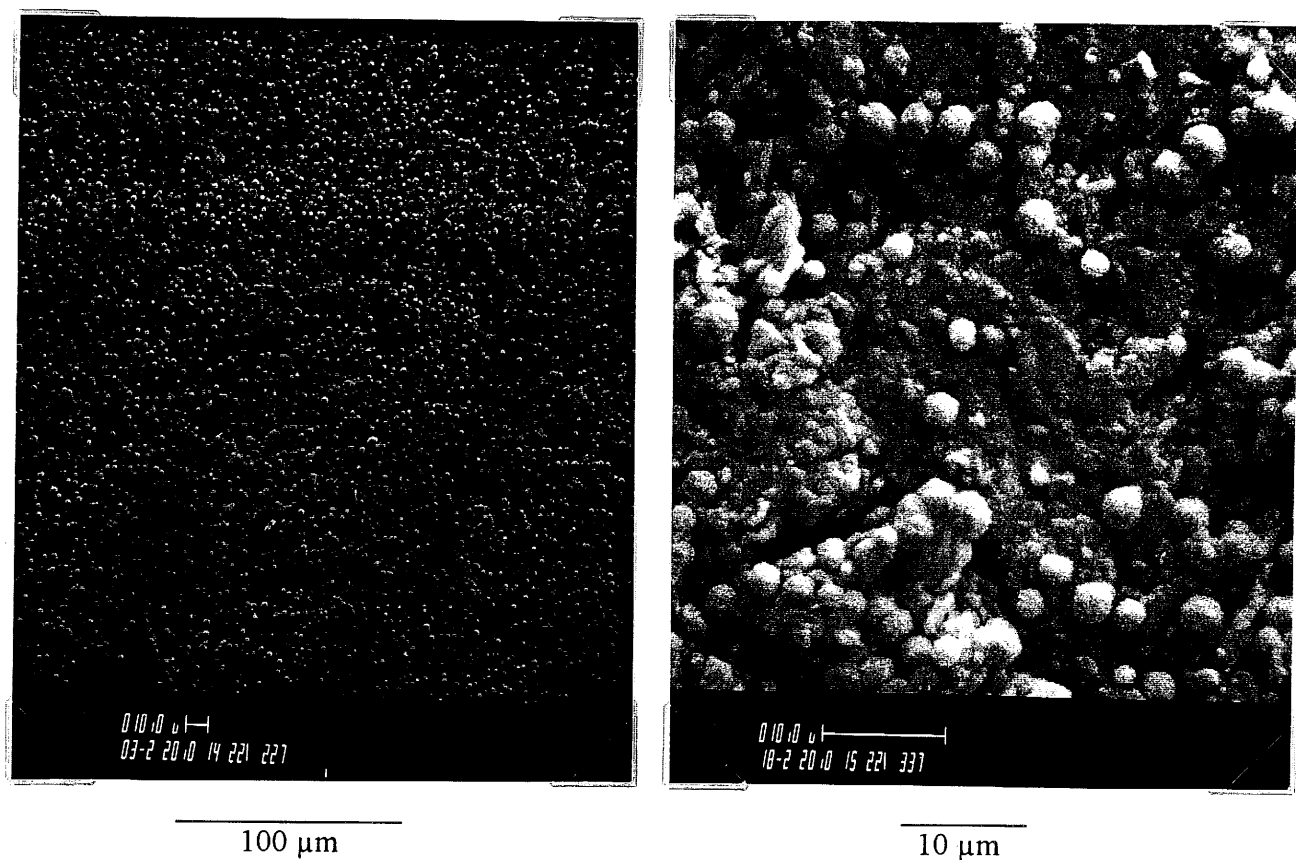
La valeur particulièrement élevée du coefficient de diffusion du carbone au sein de TiC et la faible épaisseur du film métallique déposé conduisent à un apport de carbone à la surface du substrat supérieur à celui obtenu dans le cas de films de tungstène et de molybdène. Par ailleurs, ce carbone doit être, vis-à-vis de l'hydrogène atomique, bien plus réactif que le graphite massif bien cristallisé. Il en résulte que le rapport local C/H est trop élevé pour favoriser la formation du diamant.



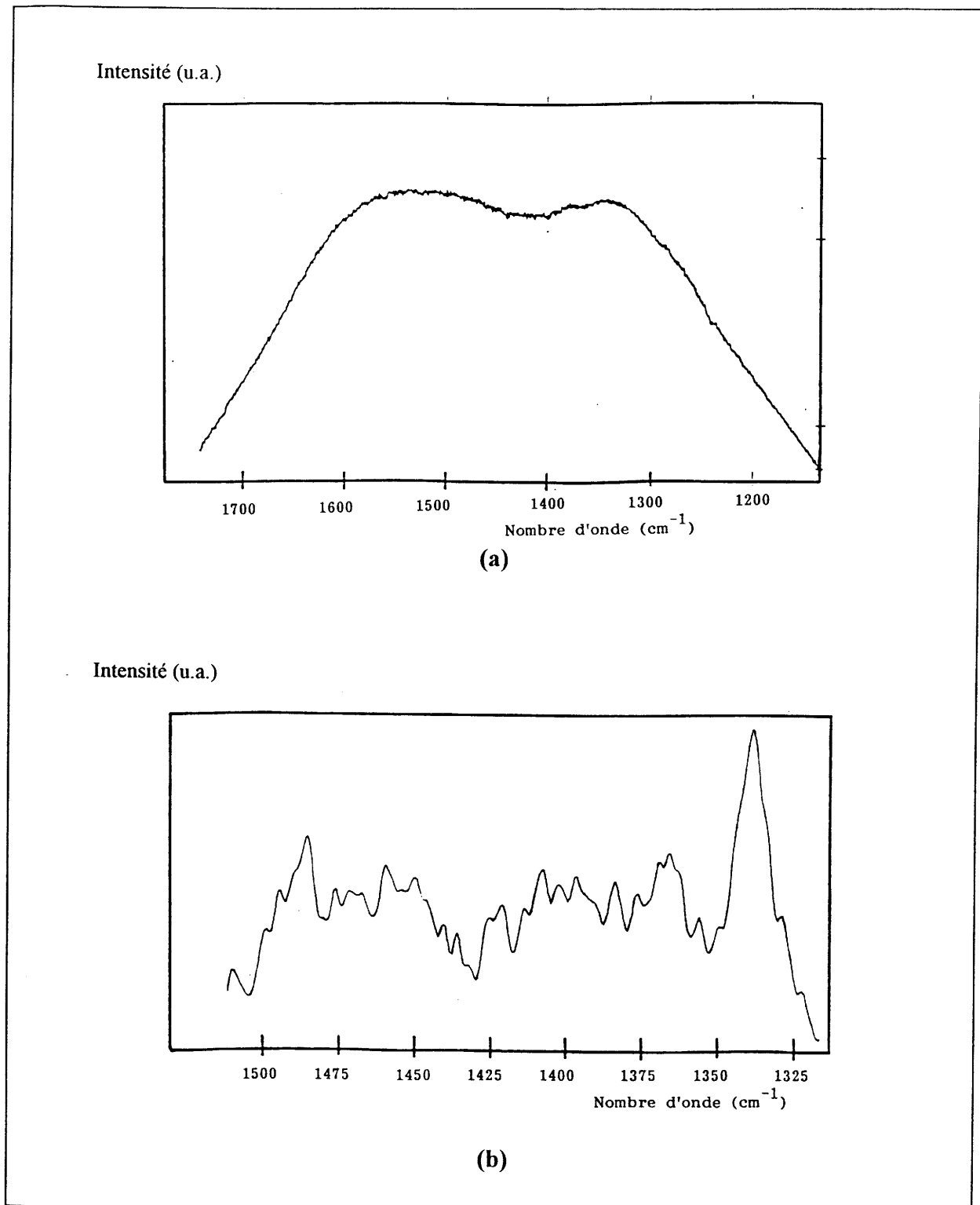
**Fig.2- 32 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux observés sur un film de molybdène déposé sur un disque de graphite.



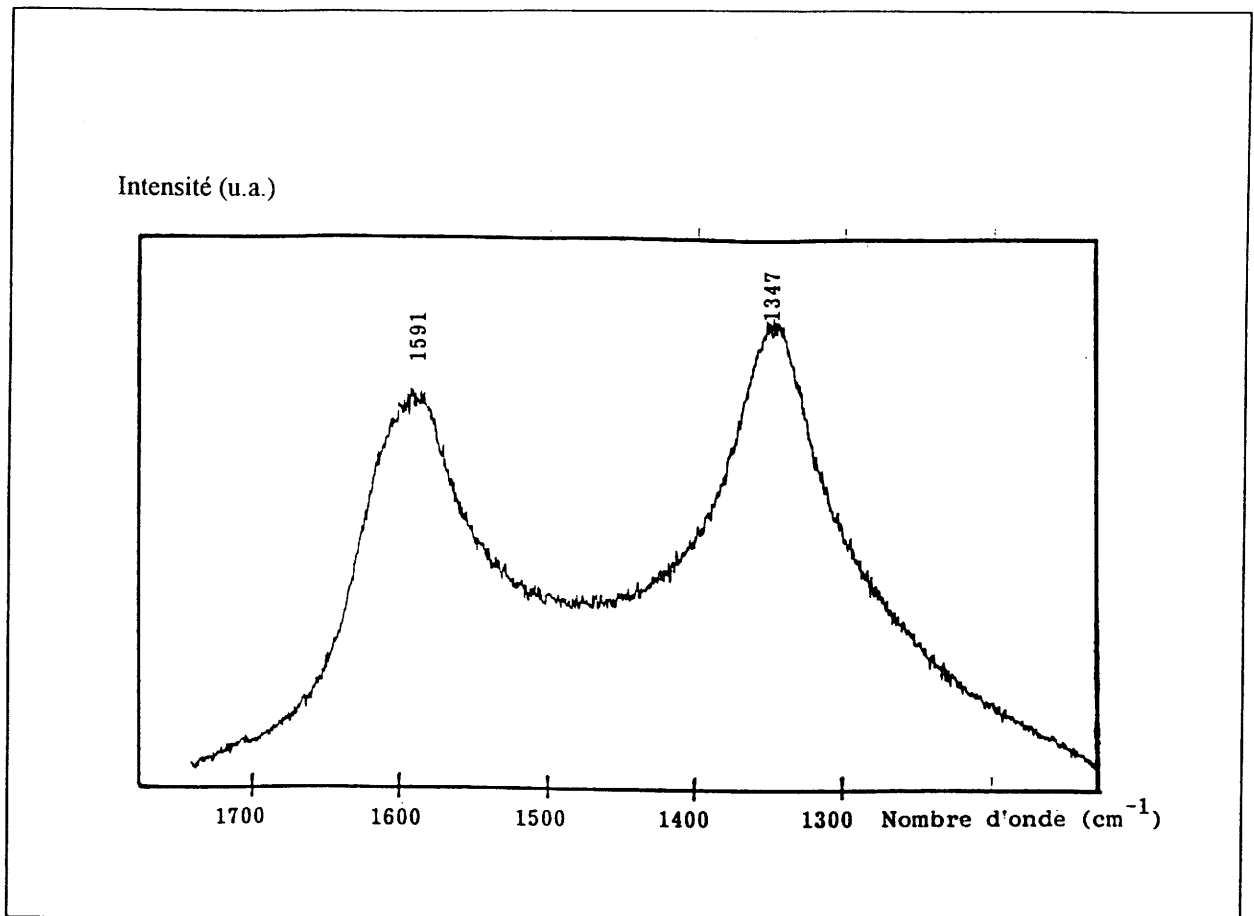
**Fig.2- 33 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux observés sur un film de carbure de molybdène recouvrant la surface d'un disque de graphite.



**Fig.2- 34 :** Particules sphériques observées lors d'un dépôt sur un film de titane déposé sur un disque de graphite.



**Fig.2- 35 :** (a) Allure générale du spectre Raman des particules sphériques déposées sur un film de titane recouvrant un disque de graphite.  
(b) Mise en évidence du pic pouvant être attribué au carbone hybridé sp<sup>3</sup>.



**Fig.2- 36 :** Spectre Raman de la phase intergranulaire obtenue après un dépôt de diamant sur un film de titane recouvrant un disque de graphite.

## **II-8. ANALYSE DES RESULTATS.**

Nos études montrent que si la présence d'entités carbonées activées est nécessaire à l'obtention de diamant, la présence à la surface du substrat de carbone non activé influence de façon importante la densité de nucléation et la morphologie des cristaux déposés.

Dans le cas où la sursaturation locale en carbone n'est pas atteinte à la surface du substrat, soit en raison de la diffusion trop rapide dans celui-ci et/ou à la consommation par formation de carbure, la formation du diamant sera non décelée.

En revanche, une sursaturation trop importante conduit soit à une forte densité de nucléation mais à une morphologie mal définie de type "chou-fleur" ou "ballas", soit, lors d'un trop grand excès, à la formation de graphite.

La réalisation de dépôt de diamant de grande densité et de bonne qualité cristalline nécessite une adéquation entre l'apport en carbone et la nature du substrat utilisé.

La sursaturation en carbone peut être atteinte soit en apportant cet élément en quantité suffisante compte tenu de sa diffusion dans le substrat, soit en minimisant cette diffusion. Cette deuxième possibilité peut être réalisée par la formation préalable de carbure, mais elle peut l'être également par celle en surface de différentes phases, des nitrures ou des borures notamment.

## **II-9. INFLUENCE DE LA PRESENCE DE NITRURES ET DE BORURES DANS LES COUCHES SUPERIEURES DES SUBSTRATS.**

Notre objectif était donc de chercher, par la présence en surface des substrats de phases autres que les carbures, à minimiser la "consommation" par le substrat des espèces carbonées apportées par le flux réactif. On pouvait ainsi s'attendre à obtenir une nucléation du diamant bien plus importante.

Dans cette étude, nous avons retenu le molybdène et le tungstène comme substrats de base de façon à comparer les résultats à ceux précédemment obtenus.

La formation préalable de nitrures à la surface de ces métaux apparaissait particulièrement intéressante, nitrures et carbures présentant des structures cristallines relativement proches comme nous le verrons par la suite.



Dans le cas des borures, les structures cristallines n'ont aucun rapport avec celles des carbures. Pour cette raison, la formation préalable de borures à la surface de substrat nous a également paru intéressante.

## **II-9.1. DEPOT DE DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE NITRURE.**

### **II-9.1.1. Préparation et structures cristallines des nitrures de tungstène et de molybdène**

La nitruration des deux métaux a été effectuée à 1150 K pendant 6 h soit dans une enceinte fermée, sous la pression de 50 MPa d'ammoniac, soit sous courant de ce gaz à la pression d'une atmosphère, le débit étant de  $50 \mu\text{mol.s}^{-1}$ .

L'analyse des échantillons, par diffraction des rayons X, montre la formation à la surface des plaques métalliques de  $\text{W}_2\text{N}$  pour le tungstène (Fig. 2-37) et dans le cas du molybdène, des deux nitrures  $\text{Mo}_2\text{N}$  et  $\text{MoN}$ , ce dernier étant en quantité minoritaire, surtout pour les échantillons nitrurés sous la pression d'une atmosphère (Fig. 2-38).

Pour les deux pressions d'ammoniac (50 et 0.1 MPa), la profondeur de nitruration, déterminée par spectroscopie Auger ou microsonde X, est sensiblement identique pour un même métal :

- 2  $\mu\text{m}$  dans le cas du molybdène,
- 0.5  $\mu\text{m}$  dans le cas du tungstène.

Les phases  $\text{W}_2\text{N}$  et  $\text{Mo}_2\text{N}$  (symétrie cubique) sont isostructurales : l'azote occupe la moitié des sites octaédriques de l'arrangement cubique faces centrées des atomes du métal [23].

$\text{MoN}$  est isostructural de WC (Fig. 2-2) [23].

### **II-9.1.2. Analyse des dépôts obtenus.**

Les conditions de dépôt étaient les mêmes que pour les études précédentes décrites au tableau 2-I.

#### II-9.1.2.1. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage et micro-Raman.

Les figures 2-39, 2-40, 2-41 et 2-42 montrent respectivement les résultats obtenus dans le cas du molybdène et du tungstène.

On observe dans tous les cas une densité de nucléation importante mais très inhomogène. Le dépôt est constitué de cristaux isolés de morphologie cubo-octaédrique ayant une dimension proche de 1  $\mu\text{m}$ .

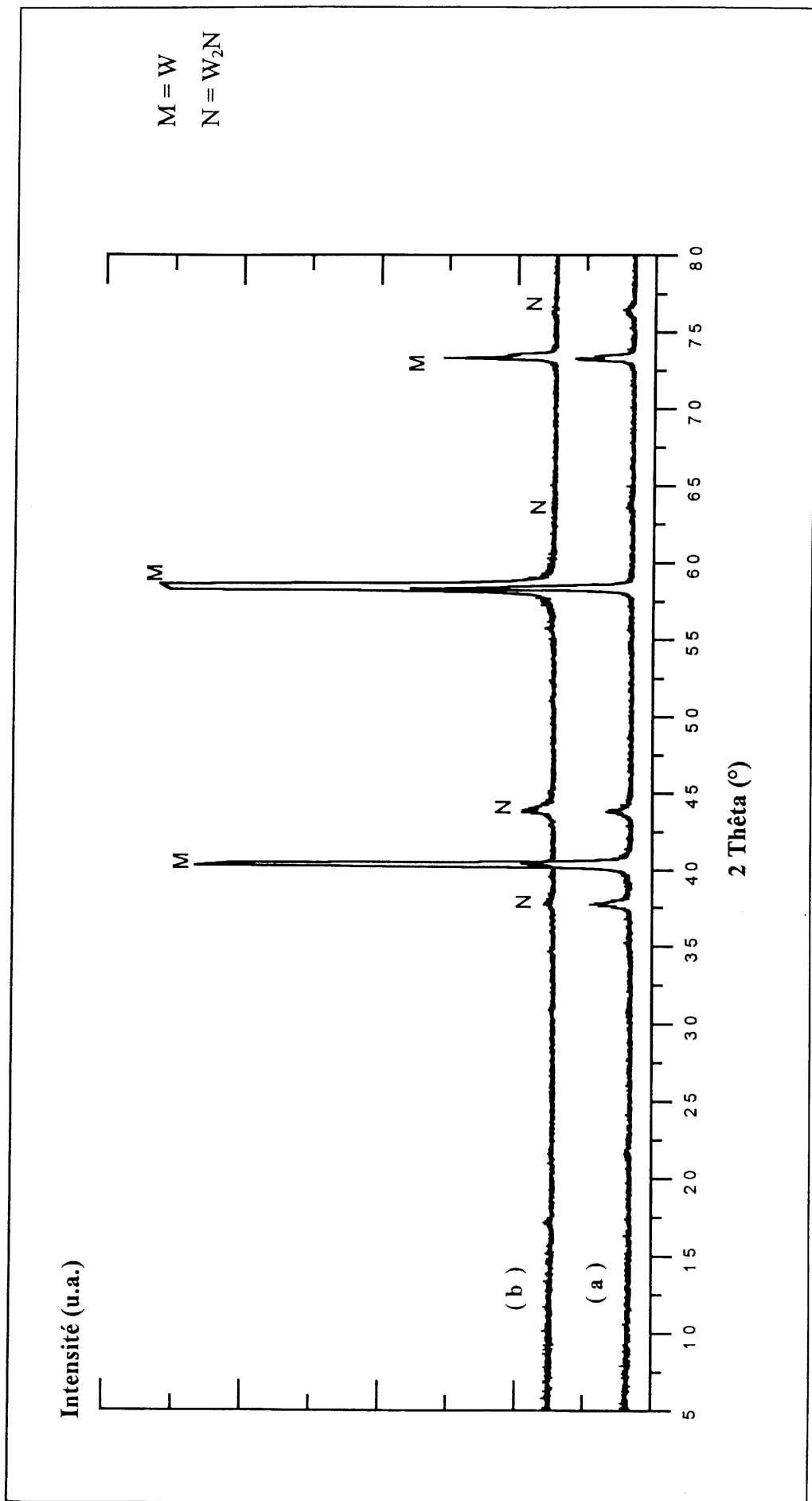
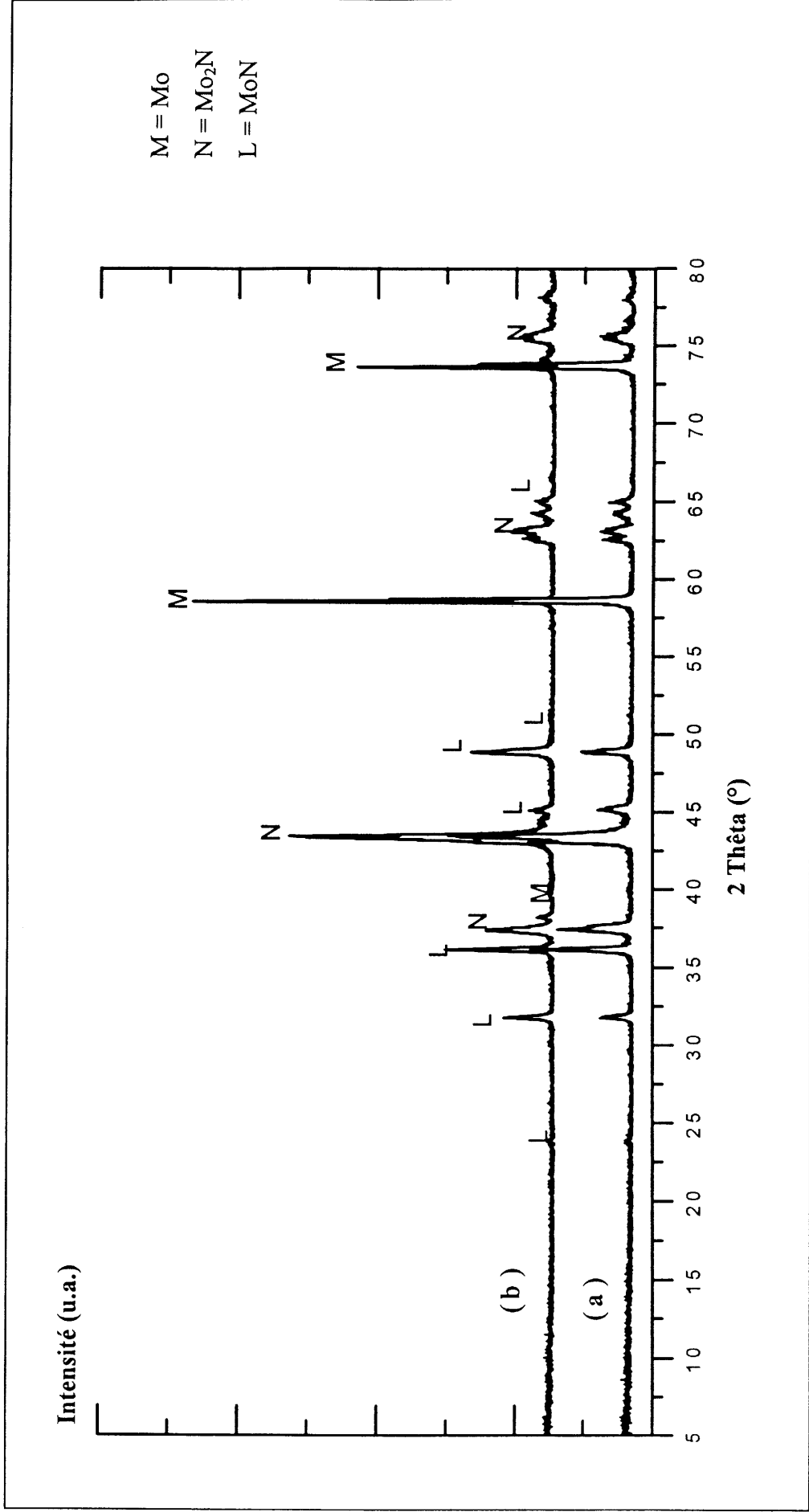
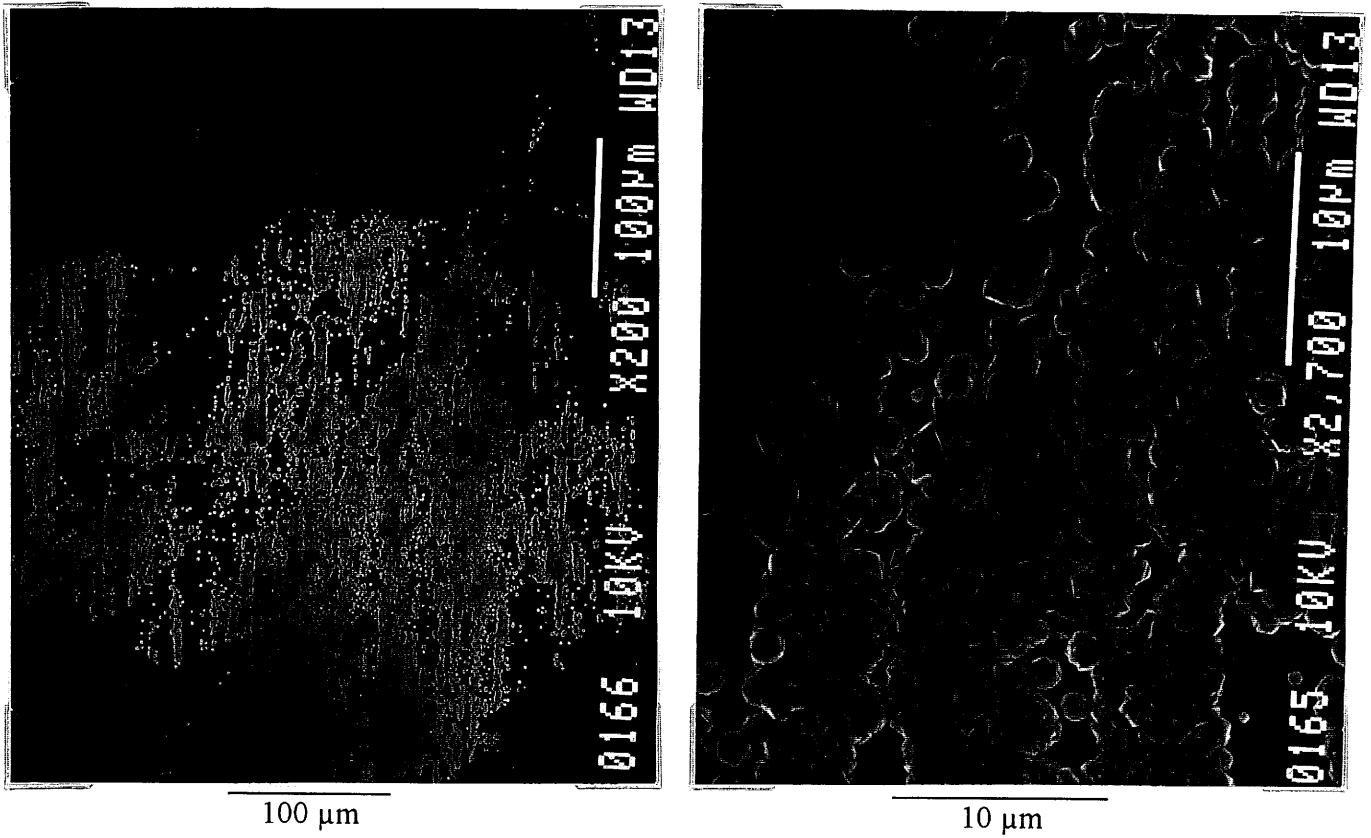


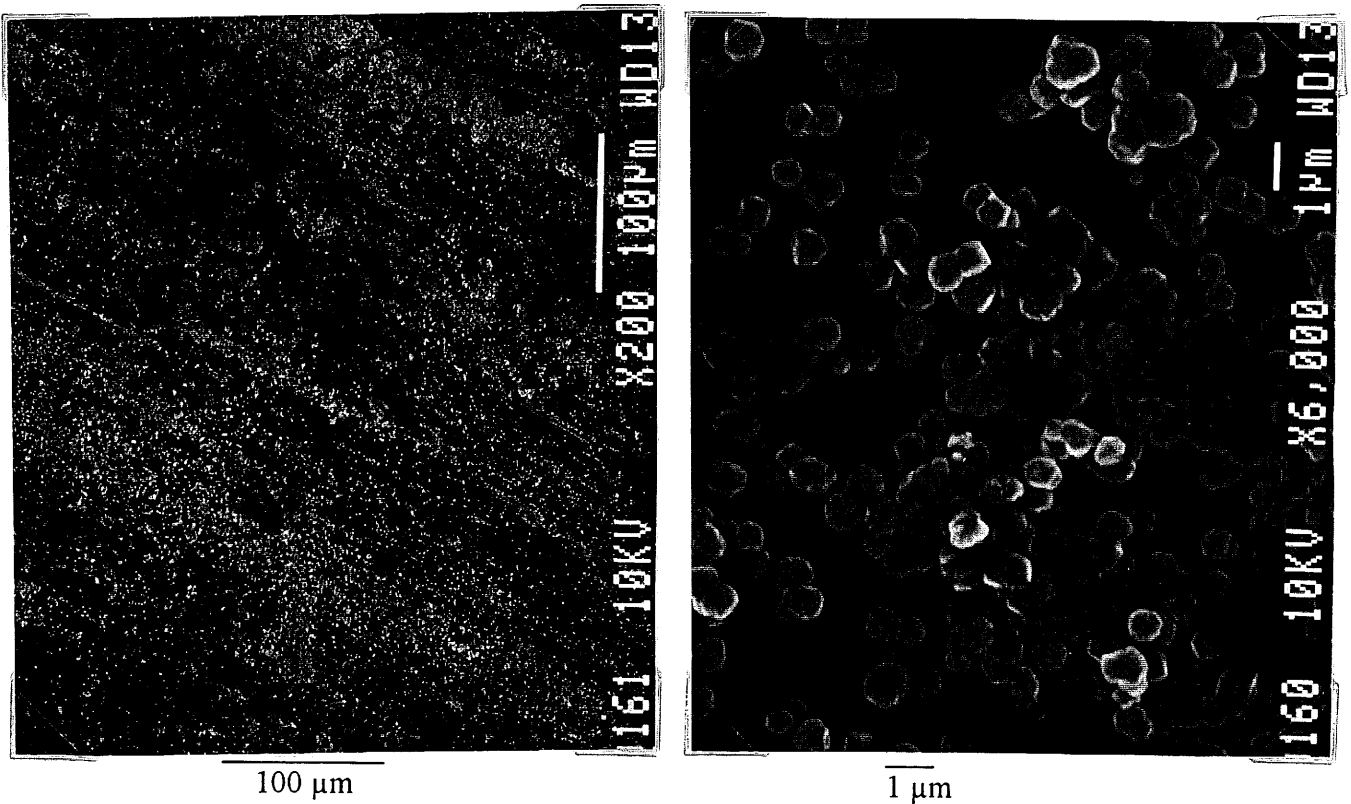
Fig.2-37 : Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat de tungstène nitruré sous courant d'ammoniac ( $P=1$  atm) (a), ou sous pression d'ammoniac ( $P=50$  MPa)(b).



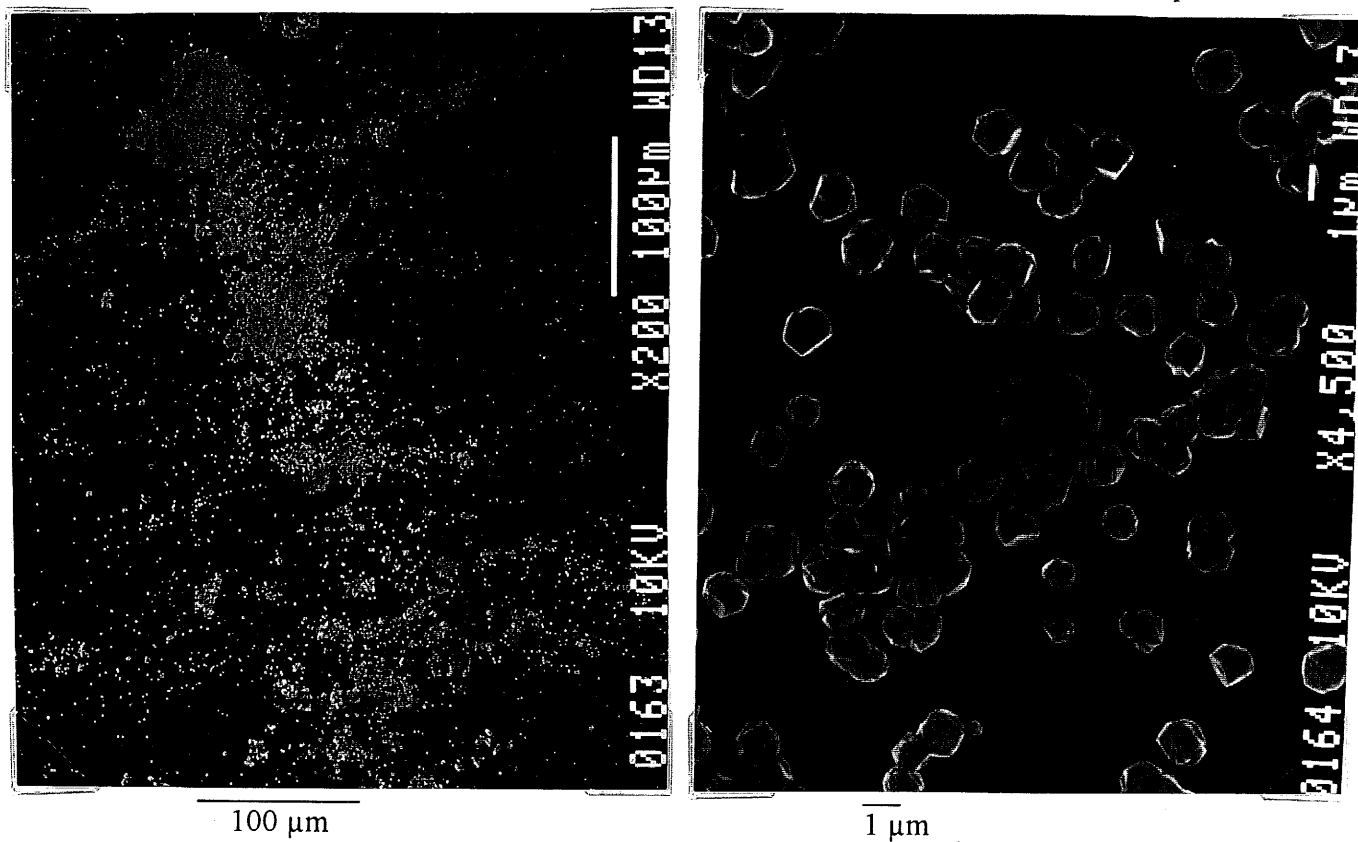
**Fig.2-38 :** Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat de molybdène nitruré sous courant d'ammoniac ( $P=1 \text{ atm}$ ) (a), ou sous pression d'ammoniac ( $P=50 \text{ MPa}$ ) (b).



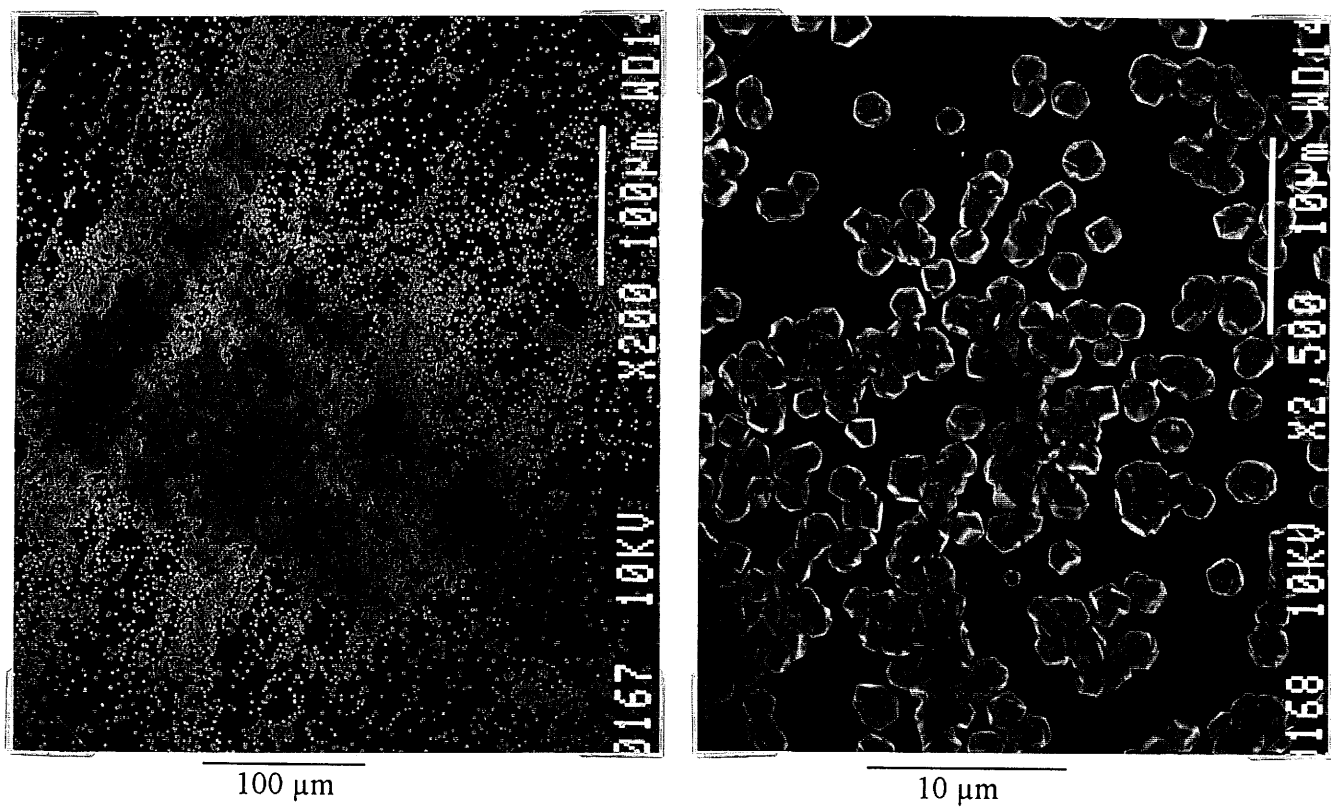
**Fig.2- 39 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de molybdène nitruré sous courant d'ammoniac à la pression d'une atmosphère.



**Fig.2- 40 :** Densité de nucléation et morphologie d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de molybdène nitruré sous pression d'ammoniac de 50 MPa.



**Fig.2- 41 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux de diamant réalisé sur un substrat de tungstène nitruré sous courant d'ammoniac d'une atmosphère.



**Fig.2- 42 :** Densité de nucléation et morphologie d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de tungstène nitruré sous pression d'ammoniac de 50 MPa.

L'analyse par spectroscopie Raman confirme la formation de diamant.

#### II-9.1.2.2. Analyse par diffraction des rayons X et spectroscopie Auger.

##### \* Cas des substrats comportant du molybdène

Le spectre de diffraction des rayons X montre, après dépôt, la formation du carbure  $\text{Mo}_2\text{C}$  et la présence des nitrures  $\text{Mo}_2\text{N}$  et  $\text{MoN}$  (Fig. 2-43).

La figure 2-44 donne le profil de concentration réalisé en spectroscopie Auger. On y distingue trois domaines selon la profondeur de l'analyse.

- Jusqu'à 1.8  $\mu\text{m}$ , on observe la présence de carbone et l'absence d'azote.
- De 1.8 à 5.5  $\mu\text{m}$ , du carbone et de l'azote coexistent. Lorsque la profondeur augmente, la quantité de carbone diminue alors que celle d'azote augmente.
- A partir de 5.5  $\mu\text{m}$ , seul l'azote est mis en évidence, sa concentration reste constante jusqu'à environ 8  $\mu\text{m}$ .

L'ensemble de ces résultats souligne la présence successive dans les couches supérieures du substrat de :

- $\text{Mo}_2\text{C}$ ,
- $\text{Mo}_2\text{C} + \text{MoN}/\text{Mo}_2\text{N}$ ,
- $\text{Mo}_2\text{N}$ .

On note que la profondeur de diffusion du carbone dans le substrat est très inférieure à celle observée lors du dépôt sur un substrat initial de molybdène. Dans ce dernier cas en effet, la couche de carbure a une épaisseur supérieure à 3  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-45). L'azote, comme nous l'envisagions, a donc entravé, de façon importante, la diffusion du carbone dans le substrat. On remarque par ailleurs que l'azote a diffusé vers le coeur du substrat puisqu'il était, au départ, présent sur une profondeur de 2  $\mu\text{m}$  (§ II-9.1.1.) alors qu'il l'est maintenant entre 1.8 et 8  $\mu\text{m}$ .

##### \* Cas des substrats comportant du tungstène

L'analyse par diffraction des rayons X dénote dans les deux cas l'absence de nitrure et la formation des carbures  $\text{WC}$  et  $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ , le premier étant majoritaire (Fig. 2-46).

L'analyse par spectroscopie Auger du substrat après dépôt confirme la seule présence du carbone à côté du tungstène, sur une profondeur de 1.4  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-47), sensiblement égale à celle observée lors d'un dépôt formé sur un substrat initial de tungstène.

L'absence d'azote souligne que le nitrure s'est décomposé en ses éléments pendant la montée en température du substrat et/ou durant le traitement menant au dépôt.

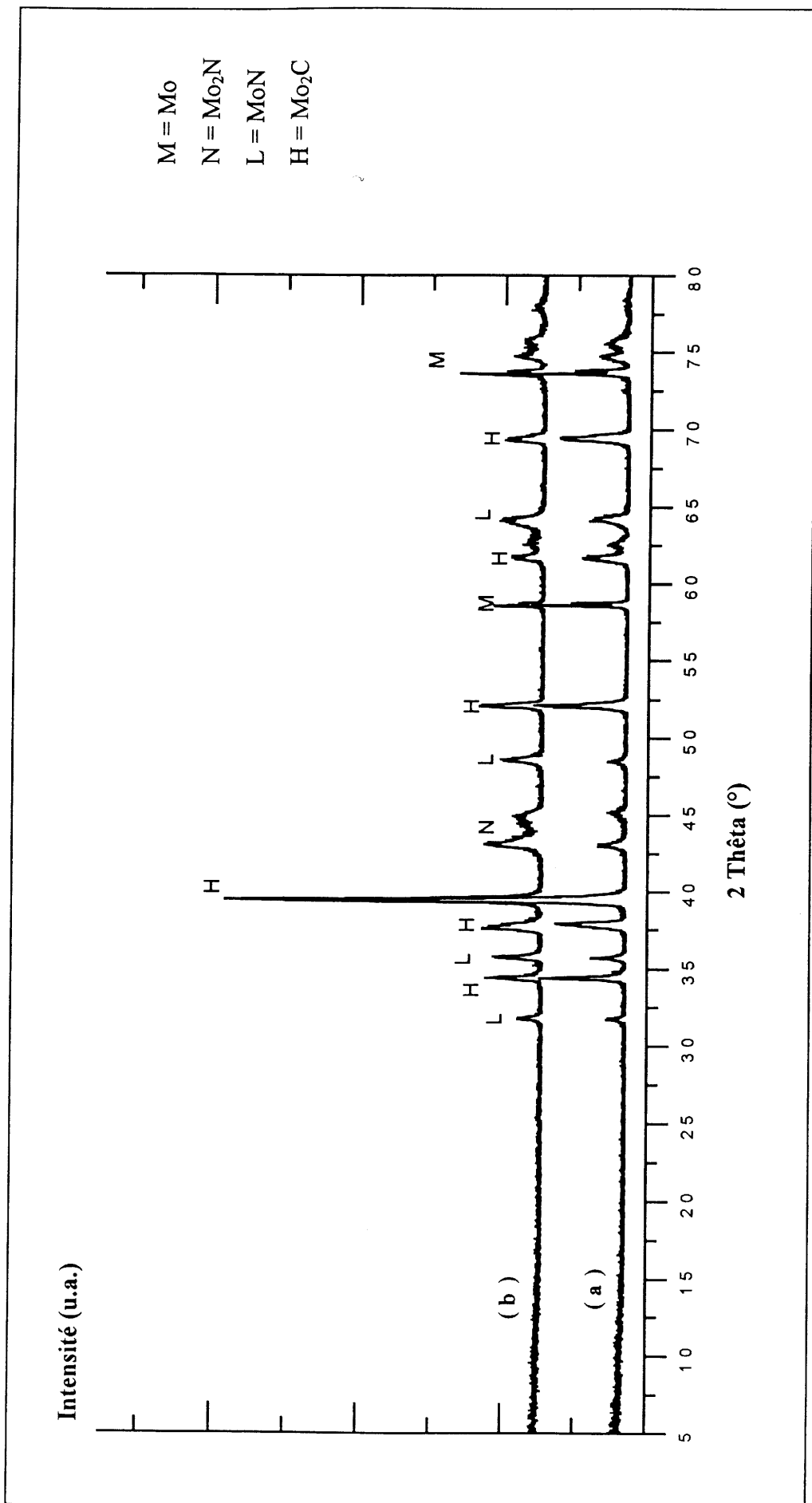


Fig.2-43 : Spectres de diffraction des rayons X après dépôt de diamant sur un substrat de molybdène préalablement nitruré :  
 (a) sous courant d'ammoniac d'une atmosphère,  
 (b) sous pression d'ammoniac de 50 MPa.

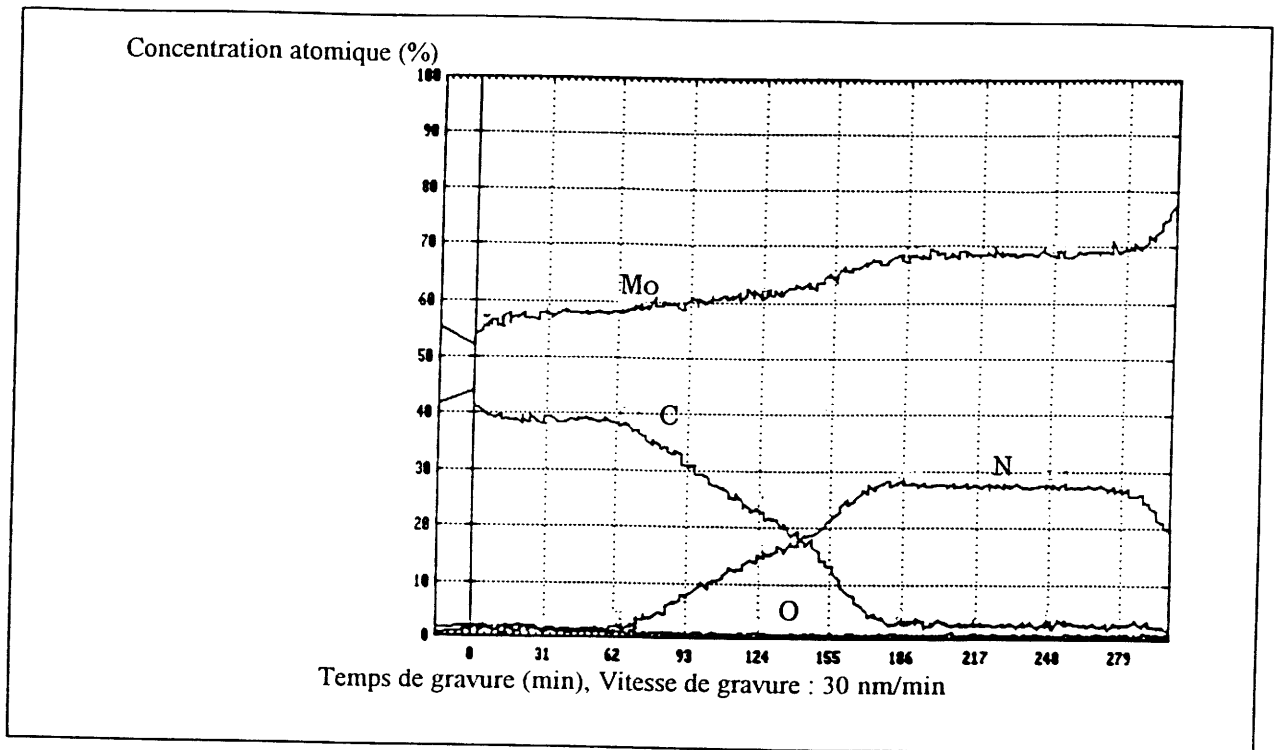


Fig.2- 44 : Profil de concentration, après dépôt de diamant, de l'azote, du carbone et du molybdène près de la surface d'un substrat initialement nitruré.

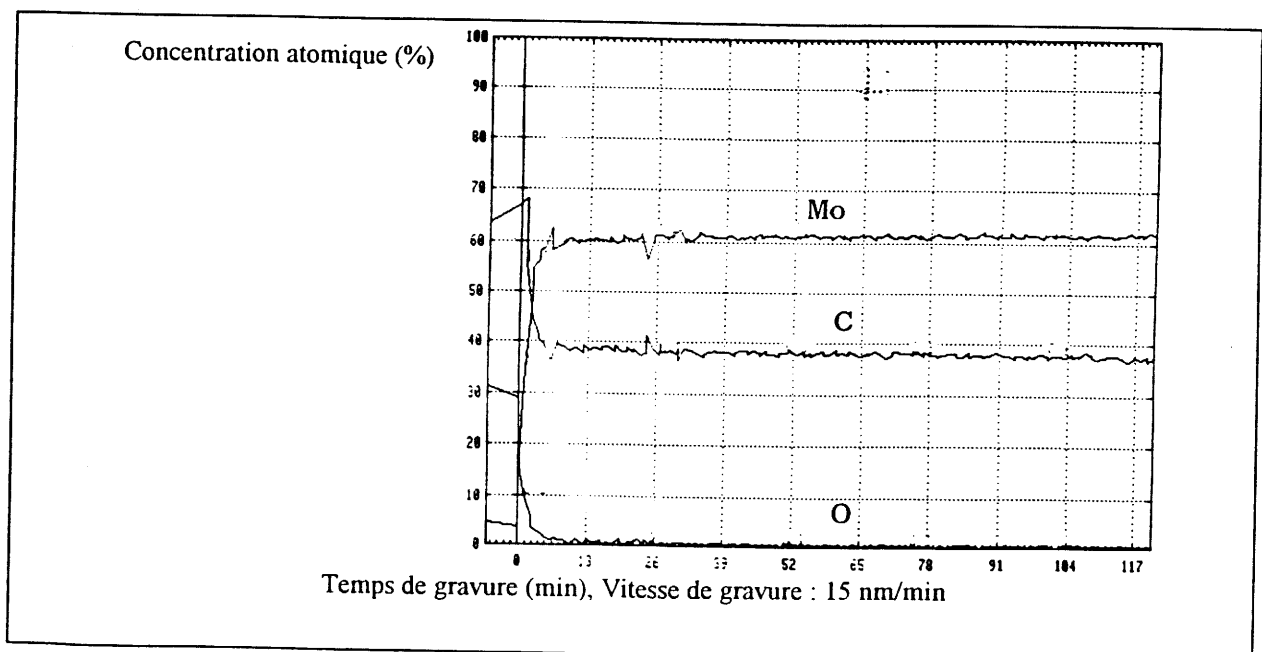


Fig.2- 45 : Profil de concentration du carbone et du molybdène après un dépôt de diamant sur un substrat métallique.



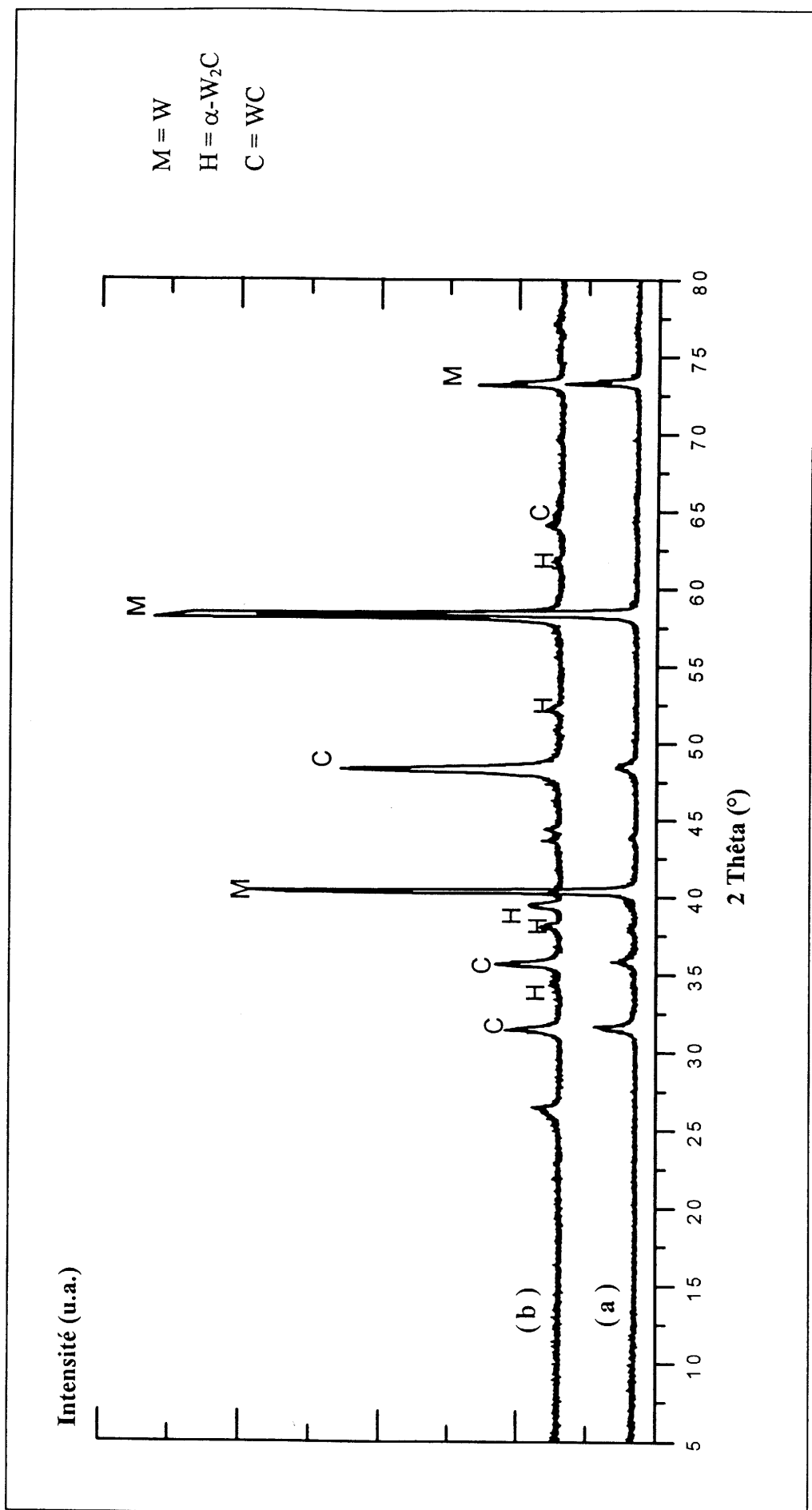
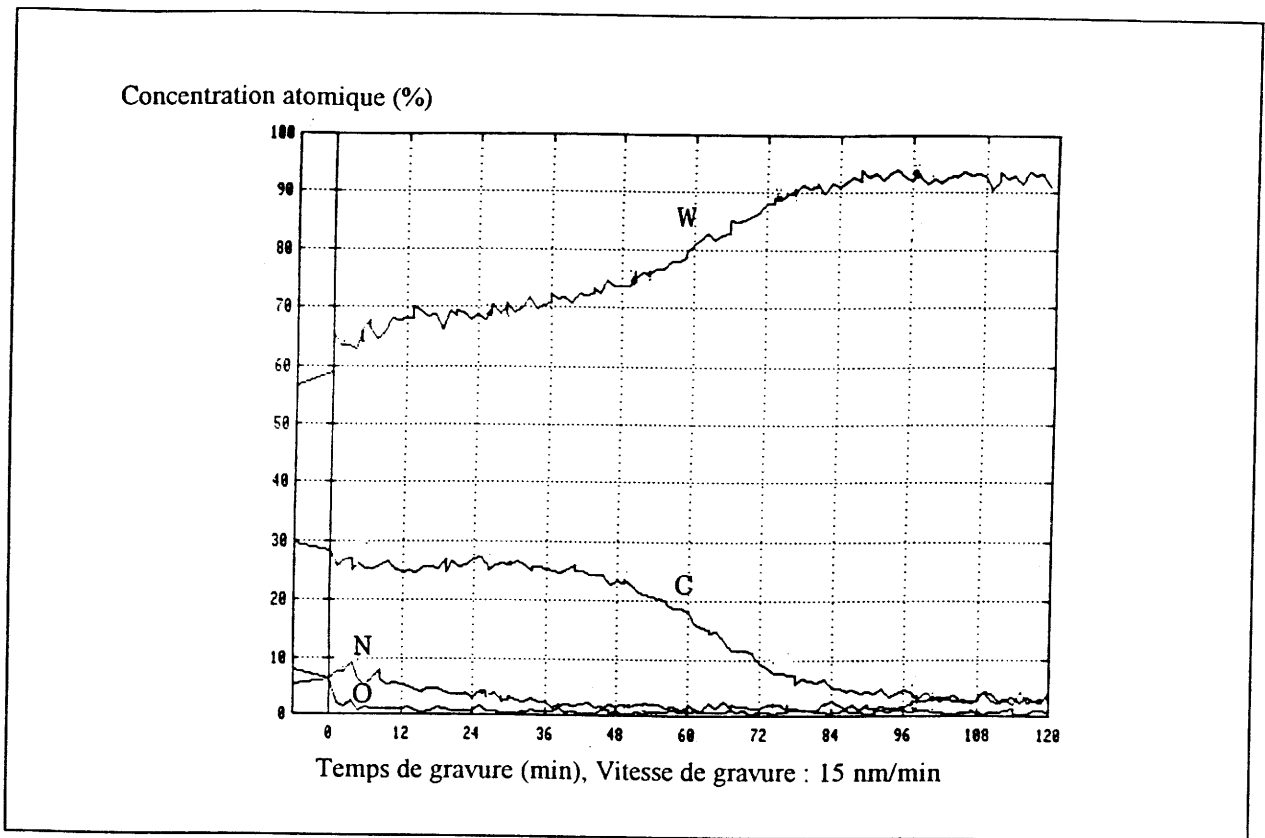


Fig.2-46 : Spectres de diffraction des rayons X après dépôt de diamant sur un substrat de tungstène préalablement nitruré :  
 (a) sous courant d'ammoniac d'une atmosphère,  
 (b) sous pression d'ammoniac de 50 MPa.



**Fig.2- 47 :** Profil de concentration, après dépôt de diamant, du carbone, de l'azote et du tungstène d'un substrat initialement nitruré.

### II-9.1.3. Discussion

Dans le cas des substrats de tungstène initialement nitrurés, la densité de nucléation est sensiblement la même que dans le cas du substrat initial WC. Dans le cas du nitrure cependant, cette nucléation se fait par îlots, certainement en raison du départ de l'azote au cours de dépôt. Le rôle bénéfique de l'azote n'est donc pas dans ce cas d'entraver la diffusion du carbone, mais de rendre plus réactive la surface et d'augmenter ainsi la cinétique de formation de WC, ce qui explique que la densité de nucléation soit supérieure à celle d'un substrat initial de tungstène.

Dans le cas du substrat de molybdène initialement nitruré, la densité de nucléation est supérieure à celle correspondant à un substrat initial de molybdène et de Mo<sub>2</sub>C. Ce résultat s'explique en grande partie par la plus faible diffusion du carbone en raison de la présence d'azote. Le fait d'observer la présence de nitrures après le dépôt montre la plus grande stabilité de ces phases par rapport à W<sub>2</sub>N. Au cours du dépôt, du fait des conditions expérimentales, de l'azote peut être éliminé du substrat créant alors, de manière aléatoire, des zones privilégiées de perturbation énergétique de ce dernier. Ce phénomène pourrait alors expliquer les îlots de nucléation observés (Fig. 2-39). Comme dans le cas du nitrure de tungstène, le départ d'azote active chimiquement la surface, augmentant ainsi la cinétique de formation de Mo<sub>2</sub>C, facteur favorable également à la forte nucléation du diamant

Ces résultats montrent que la formation initiale du nitrure dans les couches supérieures des substrats est susceptible de présenter un double intérêt : (i) augmenter la cinétique de carburation de la surface du métal et (ii) diminuer de façon importante la diffusion du carbone vers les couches profondes du substrat. Ces deux intérêts se conjuguent lorsque le nitrure formé est suffisamment stable dans les conditions de dépôt du diamant.

## II-9.2. DEPOT DE DIAMANT SUR UN SUBSTRAT DE TUNGSTENE ET DE MOLYBDENE BORURE.

### II-9.2.1. Préparation et structures cristallines des borures de tungstène et de molybdène.

Les borures ont été préparés par passage d'un mélange (H<sub>2</sub> - BCl<sub>3</sub>) dans les proportions volumiques 9:1 et sous la pression de 400 Torr (53.3 kPa) sur le tungstène et le molybdène portés à 1250 K. La durée du traitement était de 3 h.

L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence la formation de Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> et de WB à la surface des plaques de molybdène et de tungstène. Le recuit de Mo<sub>2</sub>B<sub>5</sub> à 1000 K sous courant d'hydrogène permettait d'obtenir MoB par diffusion du bore dans le métal. L'analyse

par microsonde X montre que dans le cas du tungstène, le bore a diffusé sur une épaisseur de 12  $\mu\text{m}$ , cette valeur est supérieure dans le cas du molybdène.

Dans nos conditions de préparation, les phases  $\text{M}_2\text{B}$  et  $\text{MB}$  sont susceptibles de se former [31]. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet cependant pas de mettre en évidence la présence de celles moins riches en bore que  $\text{MoB}$  et  $\text{WB}$ . Ces phases doivent cependant exister entre la couche de  $\text{MoB}$  ou de  $\text{WB}$  et les métaux correspondants.

Contrairement au cas des nitrures et des carbures, les borures présentent des structures très différentes de celles des métaux et l'observation de la surface des substrats au microscope optique montre une forte fissuration des couches obtenues.

$\text{WB}$  et  $\text{MoB}$  sont caractérisés par deux variétés cristallines. La variété basse température ( $\alpha$ ), de symétrie quadratique, est stable jusqu'aux environs de 2300K. La variété haute température ( $\beta$ ) est de symétrie orthorhombique [19].

$\alpha\text{-WB}$  et  $\alpha\text{-MoB}$  sont isostructuraux. Dans cet arrangement, les atomes de bore forment une chaîne, les atomes de tungstène ou de molybdène étant disposés aux sommets de prismes triangulaires au centre desquels se trouve un atome de bore (Fig. 2-48) [19,21].

### **II-9.2.2. Analyse des dépôts obtenus**

Les conditions de dépôt sont les mêmes que précédemment (Tableau 2-I).

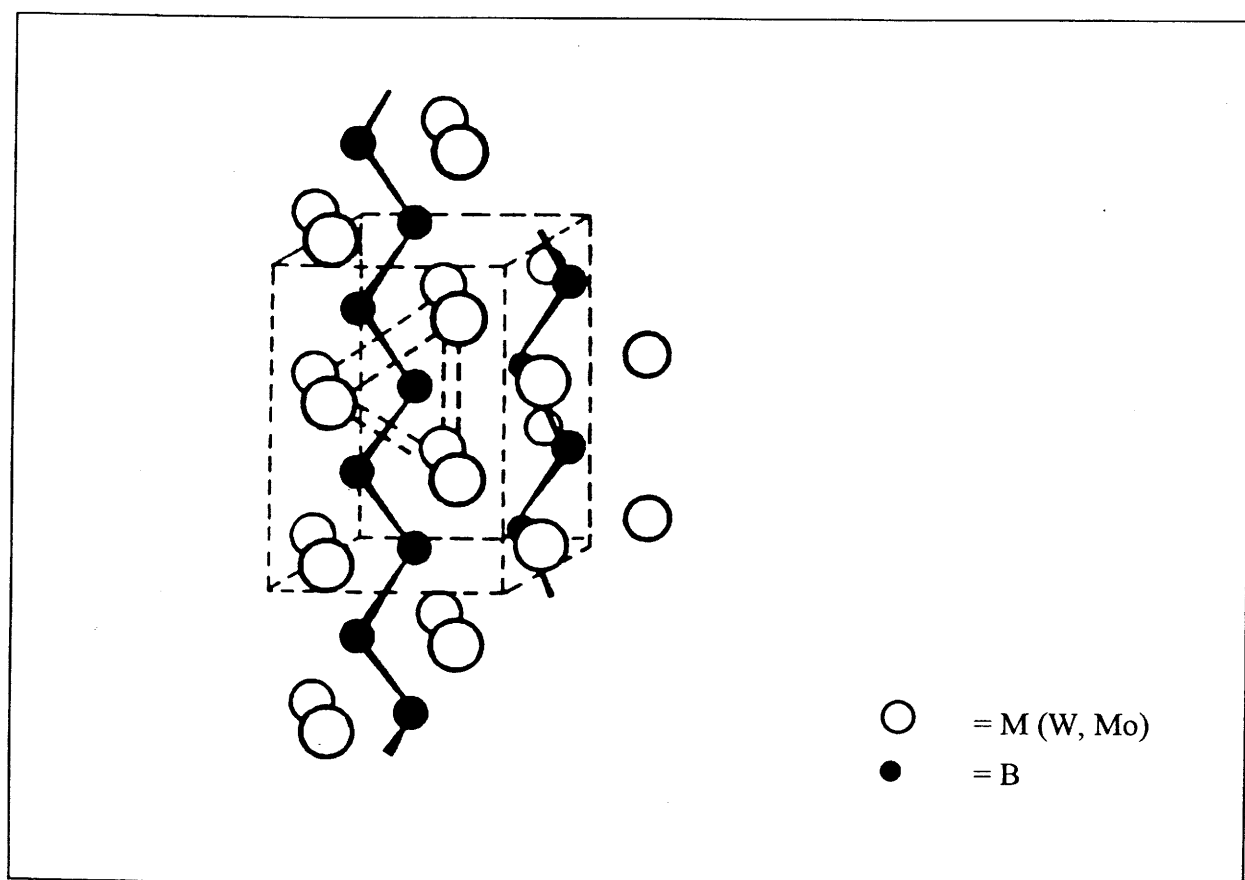
#### **II-9.2.2.1. Analyse des dépôts par microscopie électronique à balayage et micro-Raman.**

On observe dans les deux cas une bonne densité de nucléation, mais plus importante lorsque le substrat initial est  $\text{MoB}$ .

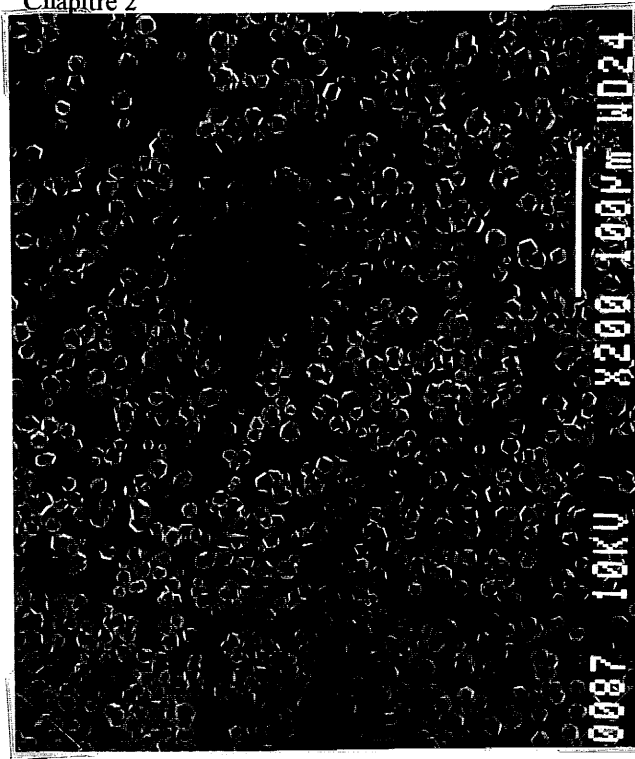
Les cristaux sont bien définis et d'une dimension proche de 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-49 et 2-50).

Les spectres Raman montrent dans les deux cas la présence de la raie caractéristique du diamant ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) (Fig. 2-51). On note également la présence d'une bande centrée autour de  $1200\text{ cm}^{-1}$  et d'une dissymétrie du pied de la raie caractéristique du diamant. Cette dissymétrie et la bande sont plus importantes dans le cas du substrat initial  $\text{MoB}$  (Fig. 2-51 b).

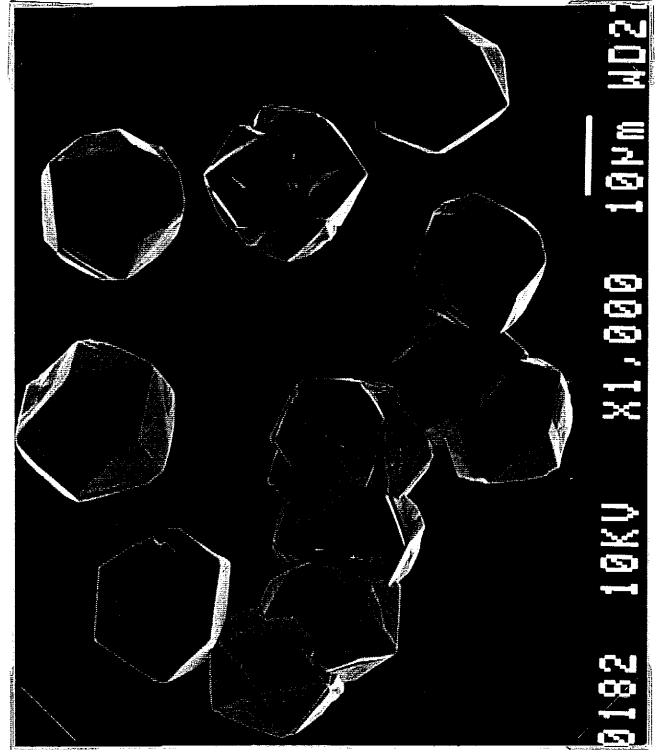
A côté de la raie caractéristique du diamant, une bande centrée à  $1230\text{ cm}^{-1}$  a également été observée dans le cas d'un dépôt de diamant dopé au bore. Elle a été attribuée à la participation de cet élément au réseau du diamant [13].



**Fig.2- 48 :** Structure cristalline de MB (M = Mo et W), variété basse température ( $T < 2300\text{K}$ ).

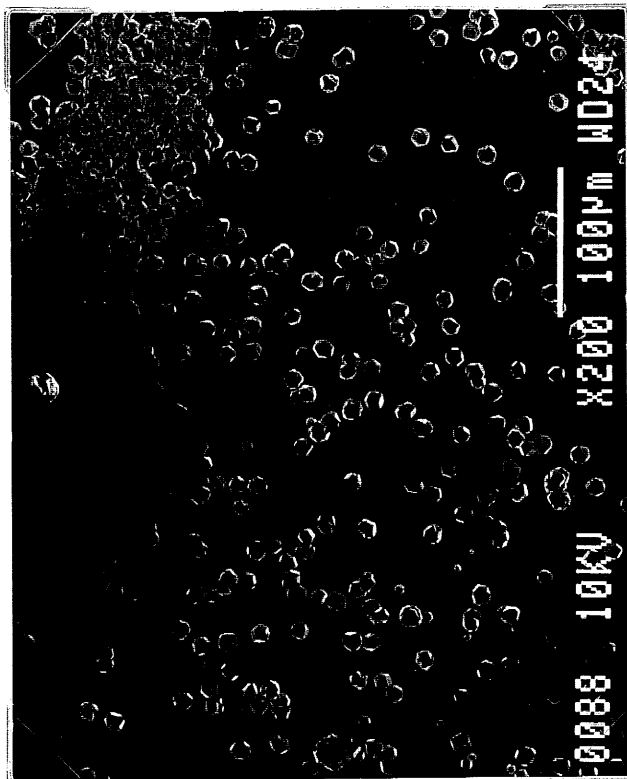


100 μm

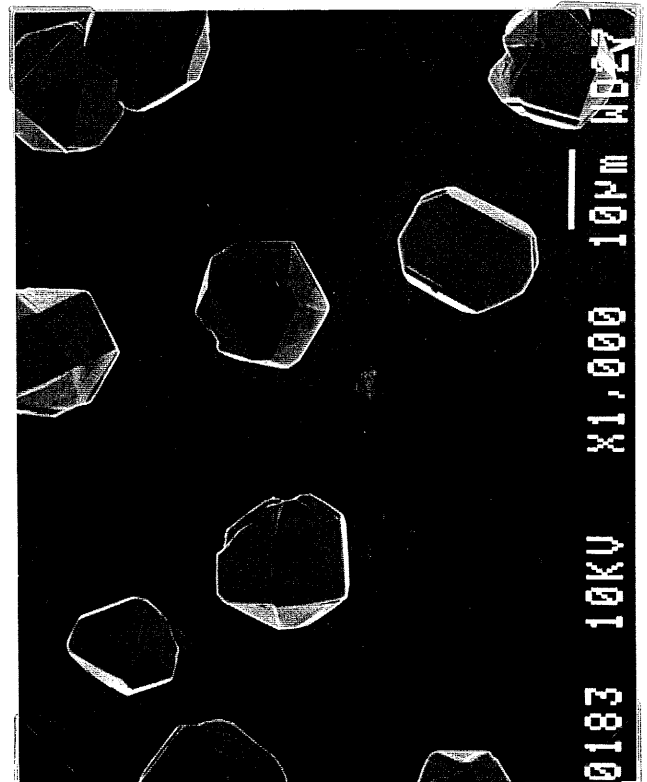


10 μm

**Fig.2- 49 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux de diamant déposés sur un substrat initial de MoB.

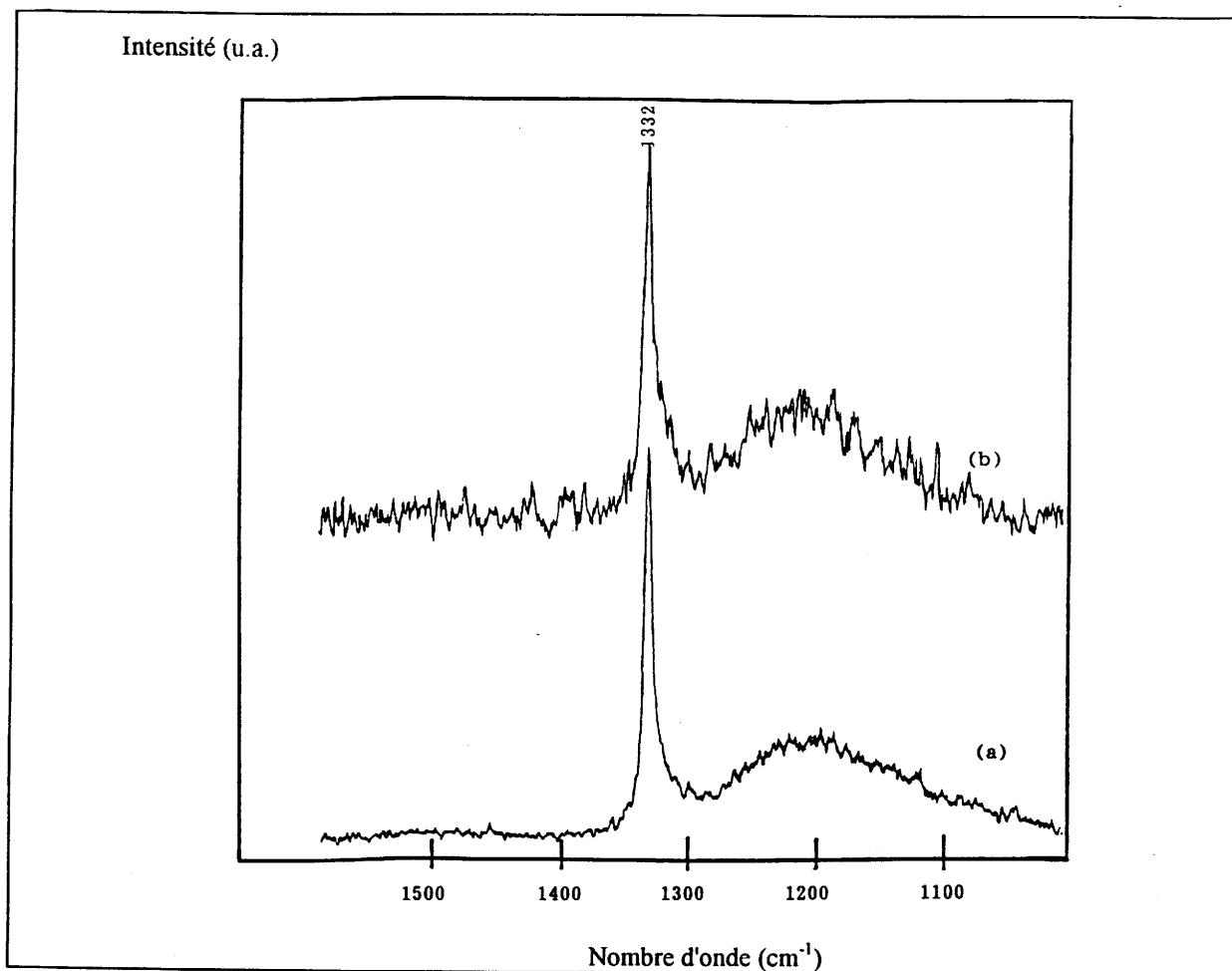


100 μm



10 μm

**Fig.2- 50 :** Densité de nucléation et morphologie des cristaux de diamant déposés sur un substrat initial de WB.



**Fig.2- 51 :** Spectres Raman de microcristaux de diamant déposés sur un substrat initial constitué de WB (a) et de MoB (b).

#### II-9.2.2.2. Analyse par diffraction des rayons X et spectroscopie Auger.

##### \* Cas de substrats comportant du molybdène

L'analyse par diffraction des rayons X montre, après dépôt, la seule présence de MoB (Fig. 2-52).

L'analyse par spectroscopie Auger souligne à côté du molybdène et du bore, la présence de carbone jusqu'à une profondeur de l'ordre de 1.4  $\mu\text{m}$  (Fig. 2-53).

La quantité de carbone est sensiblement constante (# 30 % en atomes) jusqu'à 0.18  $\mu\text{m}$ . Elle diminue ensuite rapidement jusqu'à environ 0.7  $\mu\text{m}$ , pour devenir très faible (# 2 % en atomes) jusqu'à 1.4  $\mu\text{m}$ .

La concentration en bore (# 30 % des atomes à la surface) augmente jusqu'à une profondeur de l'ordre de 0.5  $\mu\text{m}$  pour rester sensiblement constante par la suite.

On note qu'à partir d'une profondeur voisine de 0.18  $\mu\text{m}$ , le rapport du nombre d'atomes de bore à celui de molybdène correspond à MoB. Ce résultat suggère que le carbone n'est alors pas lié au molybdène et doit donc se trouver réparti aux joints de grains.

Dans les toutes premières couches du substrat (< 0.15  $\mu\text{m}$ ), le rapport B/Mo est inférieur à celui correspondant à MoB. Il est difficile de déterminer les phases présentes qui pourraient correspondre à un mélange  $\text{Mo}_2\text{B}$  -  $\text{Mo}_2\text{C}$ , ou à  $\text{Mo}_2\text{BC}$  avec du carbone aux joints de grains.

Cette étude confirme notamment que la présence de borure sur le substrat bloque la diffusion du carbone lors de la formation du diamant. Dans le cas d'un substrat de molybdène métallique, la diffusion était en effet supérieure à 3  $\mu\text{m}$ .

##### \* Cas de substrats comportant du tungstène

L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence la présence de WB et la formation de WC (Fig. 2-54) et permet donc d'affirmer que le carbone est lié au tungstène.

L'analyse par spectroscopie Auger dénote la présence de carbone jusqu'à une profondeur de l'ordre de 0.7  $\mu\text{m}$ . Cette analyse ne nous a pas permis de distinguer le bore du tungstène, les signaux relatifs à ces deux éléments étant trop peu différents.

L'analyse par microsonde X met en évidence la présence de bore à la surface des échantillons et sur une profondeur de 17  $\mu\text{m}$ . Cet élément a donc diffusé dans le métal pendant le dépôt de diamant.



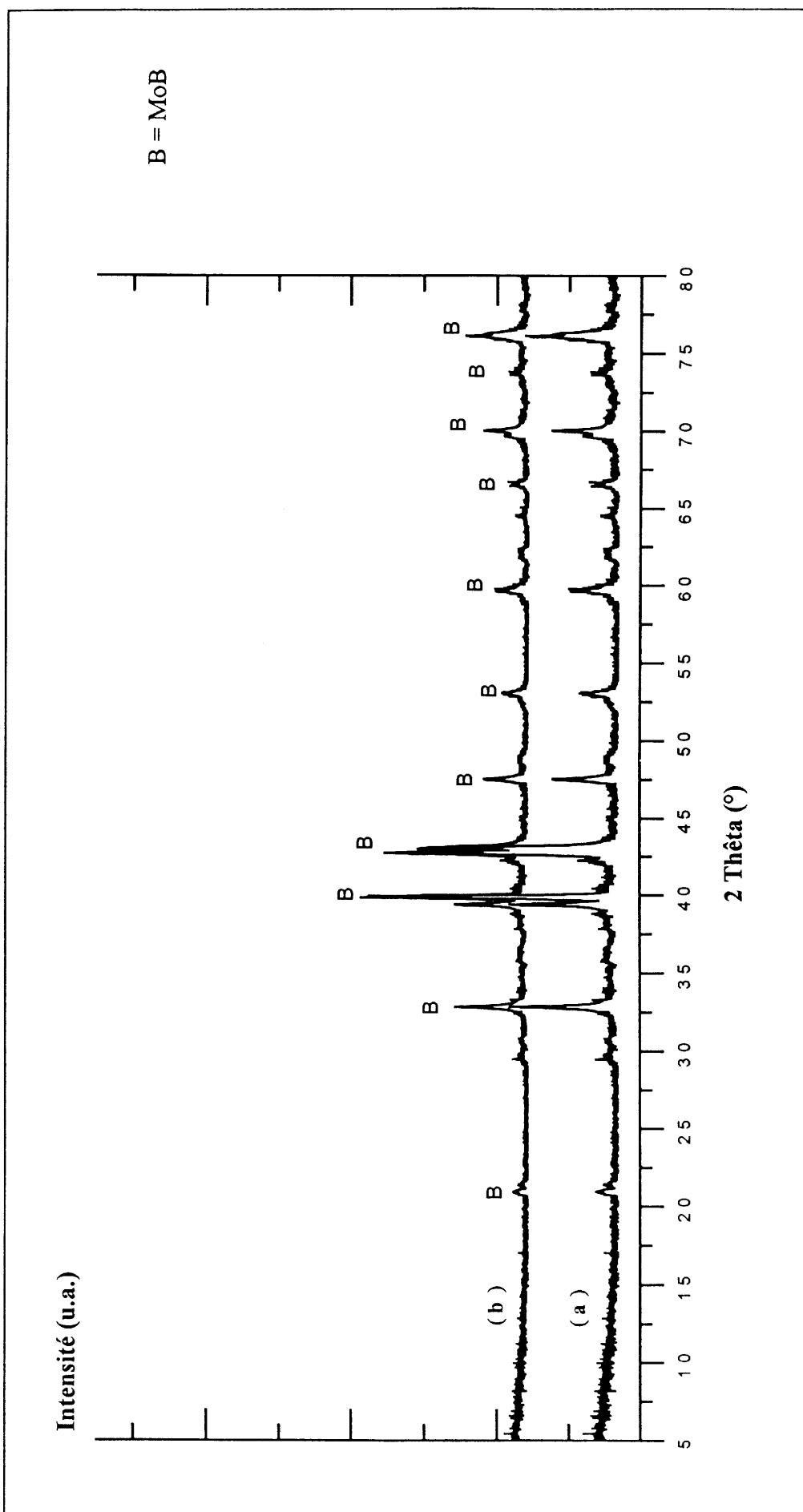


Fig.2-52 : Spectres de diffraction des rayons X : d'un substrat de MoB initial (a) et après dépôt de diamant (b).

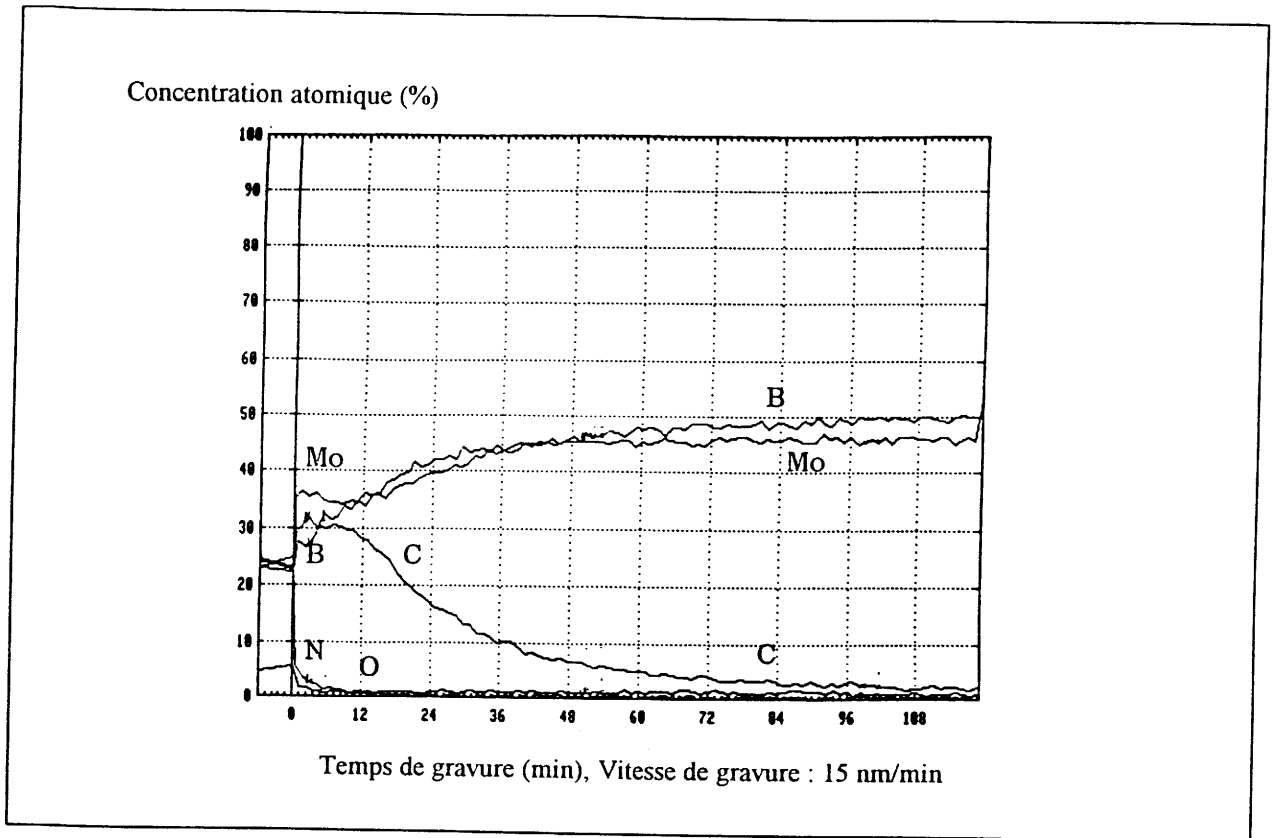


Fig.2- 53 : Analyse par spectroscopie Auger après dépôt de diamant de la diffusion du carbone dans un substrat initial de MoB.

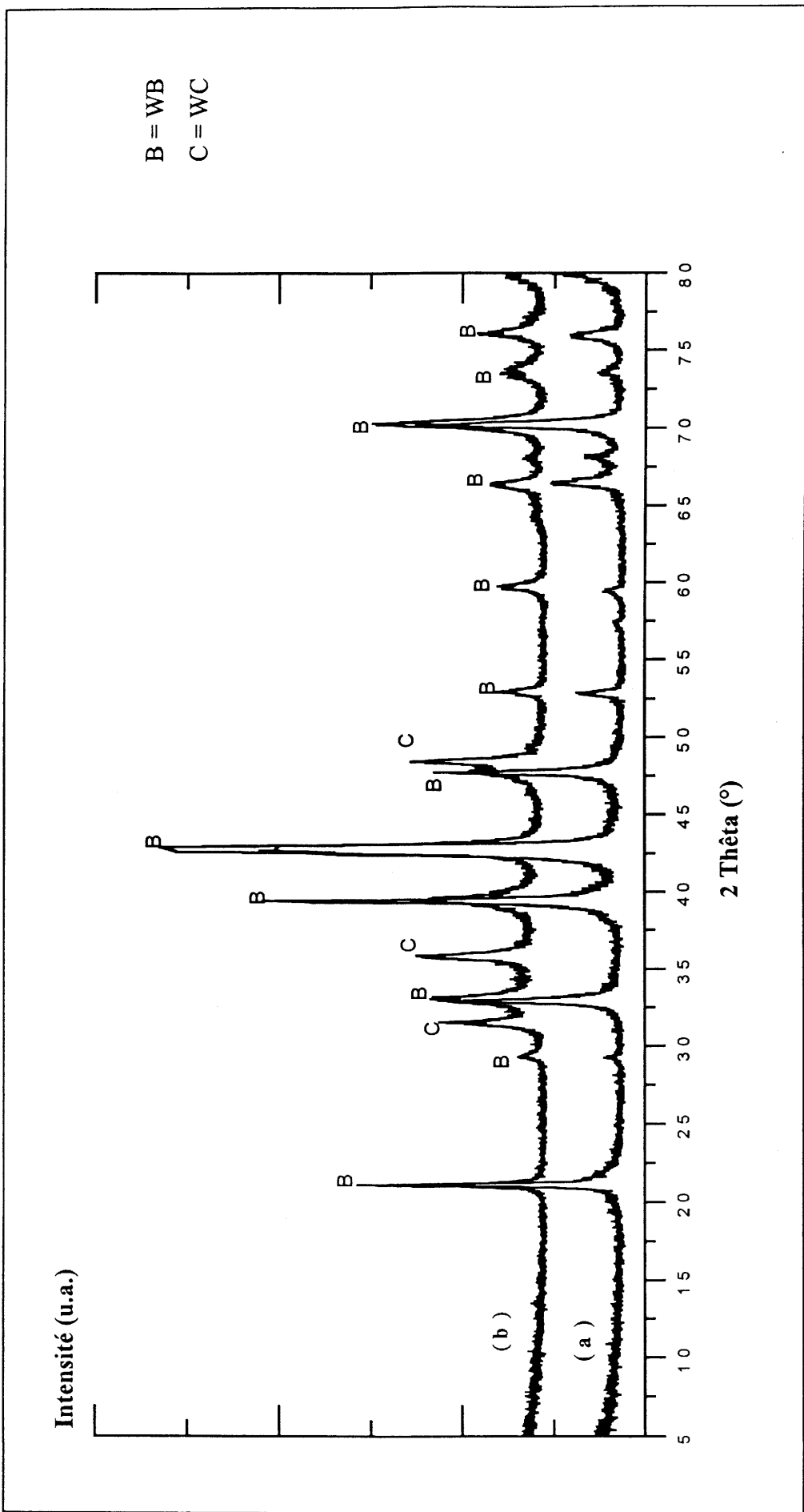


Fig.2-54 : Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat initial WB :  
 (a) avant dépôt de diamant,  
 (b) après dépôt de diamant.

### II-9.2.3. Discussion

Dans le cas de WB, la densité de nucléation est nettement plus importante que dans celui où le substrat initial est le métal lui-même (Fig. 2-12), en revanche elle est nettement plus faible que dans le cas où le substrat est WC (Fig. 2-14).

L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence la présence de WC dans les couches supérieures du substrat. La nucléation du diamant ne peut donc s'effectuer qu'après la formation de ce carbure.

La présence de WB entre le carbure et le métal limite à  $0.7 \mu\text{m}$  la diffusion du carbone alors que pour un même temps de dépôt, elle est de  $2 \mu\text{m}$  lorsque l'on part du tungstène. On comprend alors que la nucléation soit plus importante dans le cas d'un substrat boruré. La densité de nucléation est cependant plus importante si le dépôt se fait sur WC lui-même, puisque la diffusion du carbone est faible et qu'en partant de WB, le carbure doit se former avant la nucléation du diamant.

Le dépôt de diamant sur WB apparaît donc comme étant un cas intermédiaire entre celui d'un substrat de tungstène et celui de WC. Ceci explique que la densité de nucléation soit du même ordre de grandeur que celle observée pour un substrat initial de  $\text{W}_2\text{C}$ .

Dans le cas de MoB, l'analyse par diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence la formation de carbure ou de borocarbure à la surface. Si de telles phases existent, elles ne peuvent s'être formées que dans les toutes premières couches, sur une épaisseur de  $0.15 \mu\text{m}$ . L'analyse par spectroscopie Auger montre en effet, sur cette épaisseur, la présence simultanée de carbone et de bore, avec un rapport B/Mo inférieur à celui correspondant à MoB (Fig. 2-53). Il est en fait difficile d'identifier les phases présentes dans ces toutes premières couches. En revanche, si le carbone, dont la présence est décelée jusqu'à  $1.4 \mu\text{m}$  par analyse Auger, n'était pas du carbone libre mais correspondait à un carbure, l'analyse par diffraction des rayons X le mettrait en évidence comme elle le fait pour le tungstène où la présence de WC est décelée sur une épaisseur moindre (Fig. 2-52 et 2-54).

Le cas de MoB est donc celui d'un substrat pour lequel la formation de carbure ou de borocarbure en surface, ne peut être que très faible. La densité de nucléation sur un tel substrat, pour un temps de dépôt donné, est donc plus liée aux nombres de sites de nucléation disponibles qu'au temps mis pour atteindre la sursaturation.

Comme dans le cas du tungstène, la densité de nucléation obtenue sur MoB est importante et supérieure à celle observée pour un substrat métallique mais inférieure au cas du carbure le plus riche, WC et Mo<sub>2</sub>C. L'explication de ce résultat donnée pour WB ne peut s'appliquer au cas de MoB. En effet, la sursaturation en carbone des substrats Mo<sub>2</sub>C et MoB est rapide. La différence de densité de nucléation résulte donc certainement de l'existence d'un plus grand nombre de sites de nucléation dans le cas de Mo<sub>2</sub>C que dans celui de MoB dont la structure est très éloignée de celle du diamant.

Ces résultats, comme les précédents, soulignent l'intérêt que présente la diminution de la diffusion du carbone dans le substrat.

Ils mettent également en évidence le rôle important du nombre de sites favorables à la nucléation du diamant. Nous l'avons souligné à propos de la comparaison des résultats relatifs à Mo<sub>2</sub>C et WC, la même conclusion apparaît en ce qui concerne les nucléations obtenues sur un substrat constitué de MoB et WC : la diffusion du carbone y est très faible, voire nulle mais pour WC, la densité de nucléation est bien plus importante.

Il est tentant de penser que cette différence résulte d'une certaine analogie dans l'arrangement des atomes de carbone dans Mo<sub>2</sub>C, WC et le diamant, alors qu'aucune analogie structurale n'existe entre le diamant et les borures.

## II-10. INFLUENCE DE L'ETAT DE LA SURFACE DU SUBSTRAT.

Notre objectif est l'étude du rôle sur la densité de nucléation et la morphologie des couches de diamant de paramètres physico-chimiques caractéristiques des substrats.

Au cours du travail précédent, nous avons évalué l'influence de la concentration en carbone des couches supérieures des substrats.

Il nous a paru intéressant de rechercher à modifier, par un traitement chimique préalable au dépôt de diamant, l'état de surface des substrats. On connaît l'intérêt que présente un traitement mécanique, par de la pâte diamantée par exemple.

Cette modification pouvait être obtenue par divers procédés :

- oxydation préalable de la surface du substrat métallique suivie de la réduction de l'oxyde par le flux gazeux CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub> au moment du dépôt,
- traitement du substrat métallique par un acide fort de façon à former des figures d'attaque susceptibles de générer un plus grand nombre de sites de nucléation.

## **II-10.1. INFLUENCE DE L'OXYDATION DES SUBSTRATS.**

Dans un souci d'homogénéité avec les travaux antérieurs, les métaux retenus ont été le tungstène et le molybdène.

### **II-10.1.1. Oxydation des substrats.**

Les substrats étaient oxydés à 1000 K pendant 6 h sous courant gazeux constitué d'un mélange d'hélium et d'oxygène dont la pression partielle était de l'ordre de  $10^{-7}$  Torr ( $1.33 \cdot 10^{-5}$  Pa). Cette pression correspond à l'oxygène présent dans l'hélium commercial (Air Liquide N 55) utilisé à la pression de 100 Torr (13.3 kPa).

L'analyse par diffraction des rayons X, après traitement, met en évidence la formation de  $WO_3$  et  $MoO_2$ . L'analyse par microsonde X permet d'évaluer l'épaisseur des couches formées : l'oxygène est présent, dans les couches supérieures du substrat, jusqu'à une profondeur de 9  $\mu m$  dans le cas du tungstène et de 2  $\mu m$  dans le cas du molybdène.

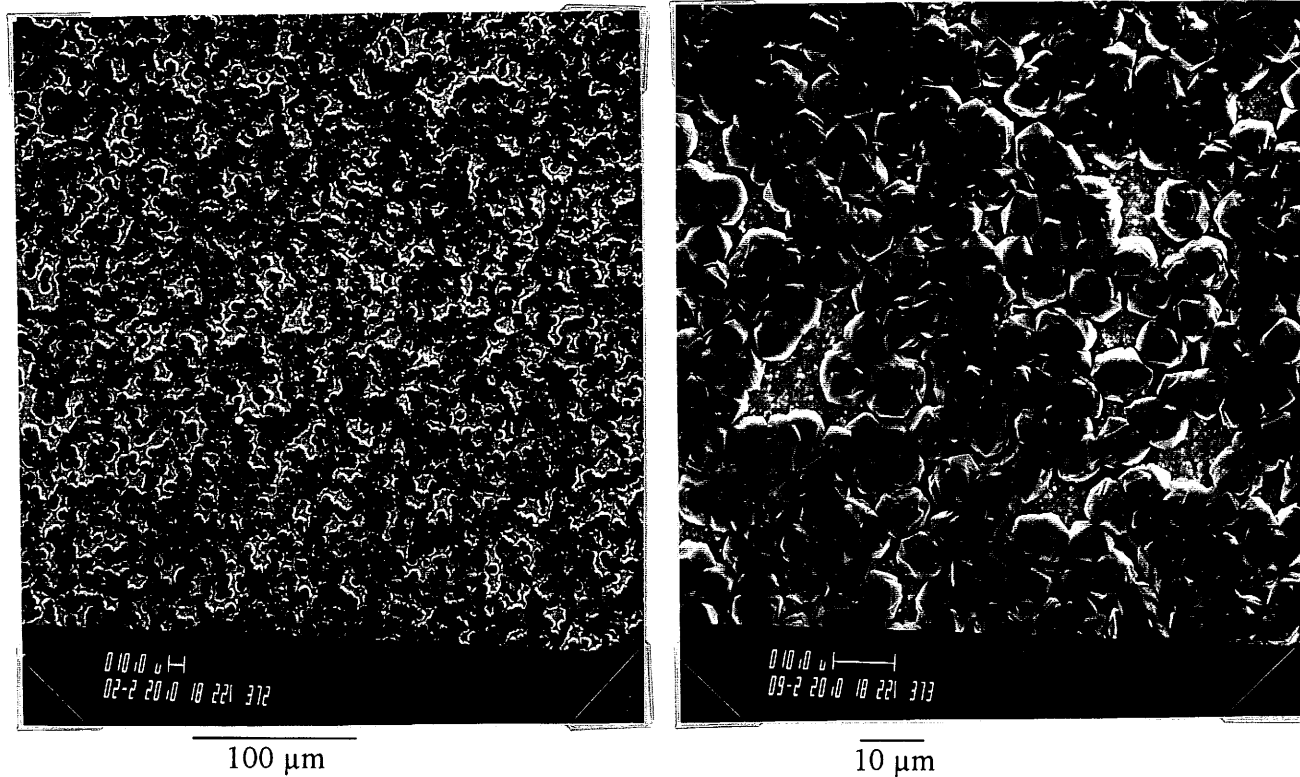
### **II-10.1.2. Dépôts obtenus sur les substrats préalablement oxydés.**

Les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles retenues pour les études précédentes (Tableau 2-I).

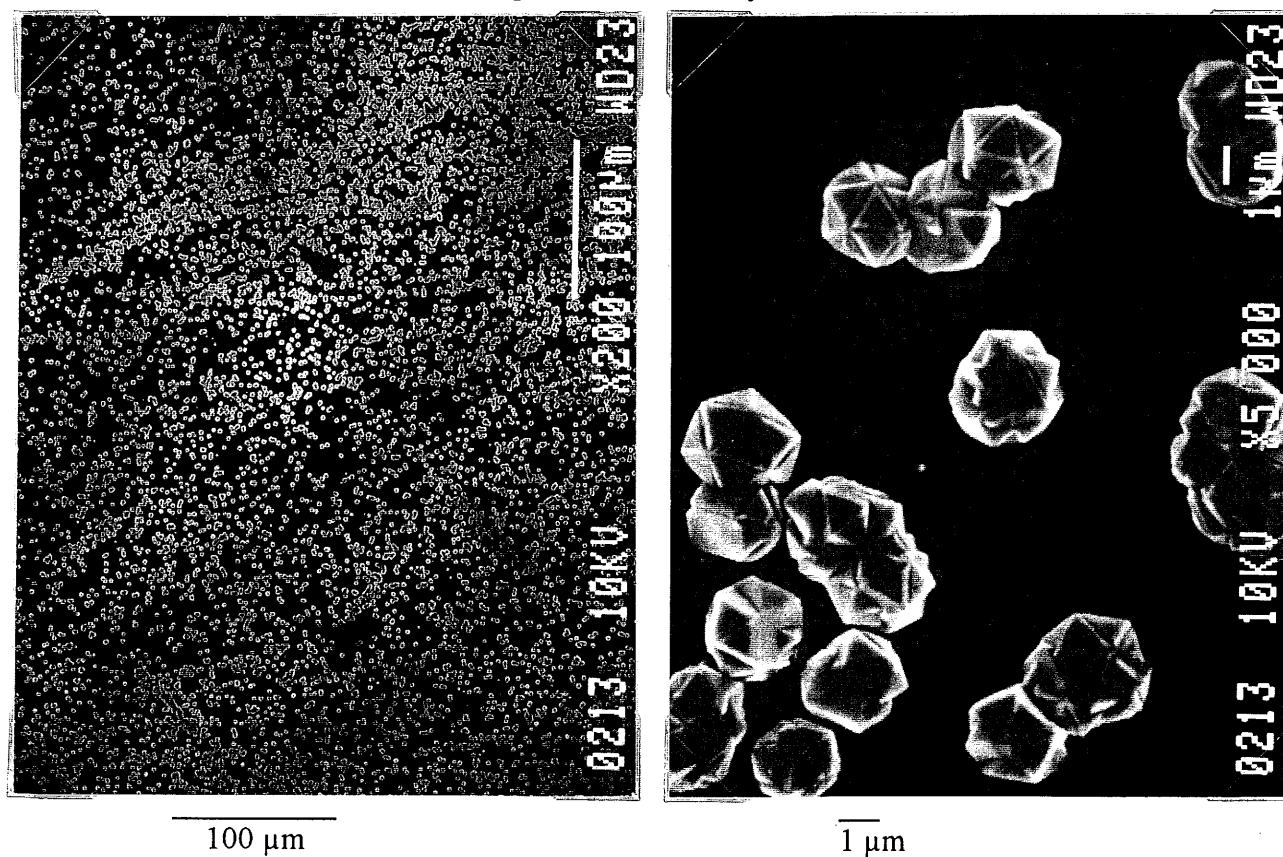
L'analyse par microscopie électronique à balayage montre dans les deux cas la formation de cristaux d'une dimension comprise entre 3 et 5  $\mu m$  et présentant une morphologie cubo-octaédrique (Fig. 2-55 et 2-56). Les densités de nucléation sont importantes et du même ordre de grandeur pour les deux types de substrats.

L'analyse par spectroscopie Raman indique que les microcristaux correspondent bien à du diamant (Fig. 2-57).

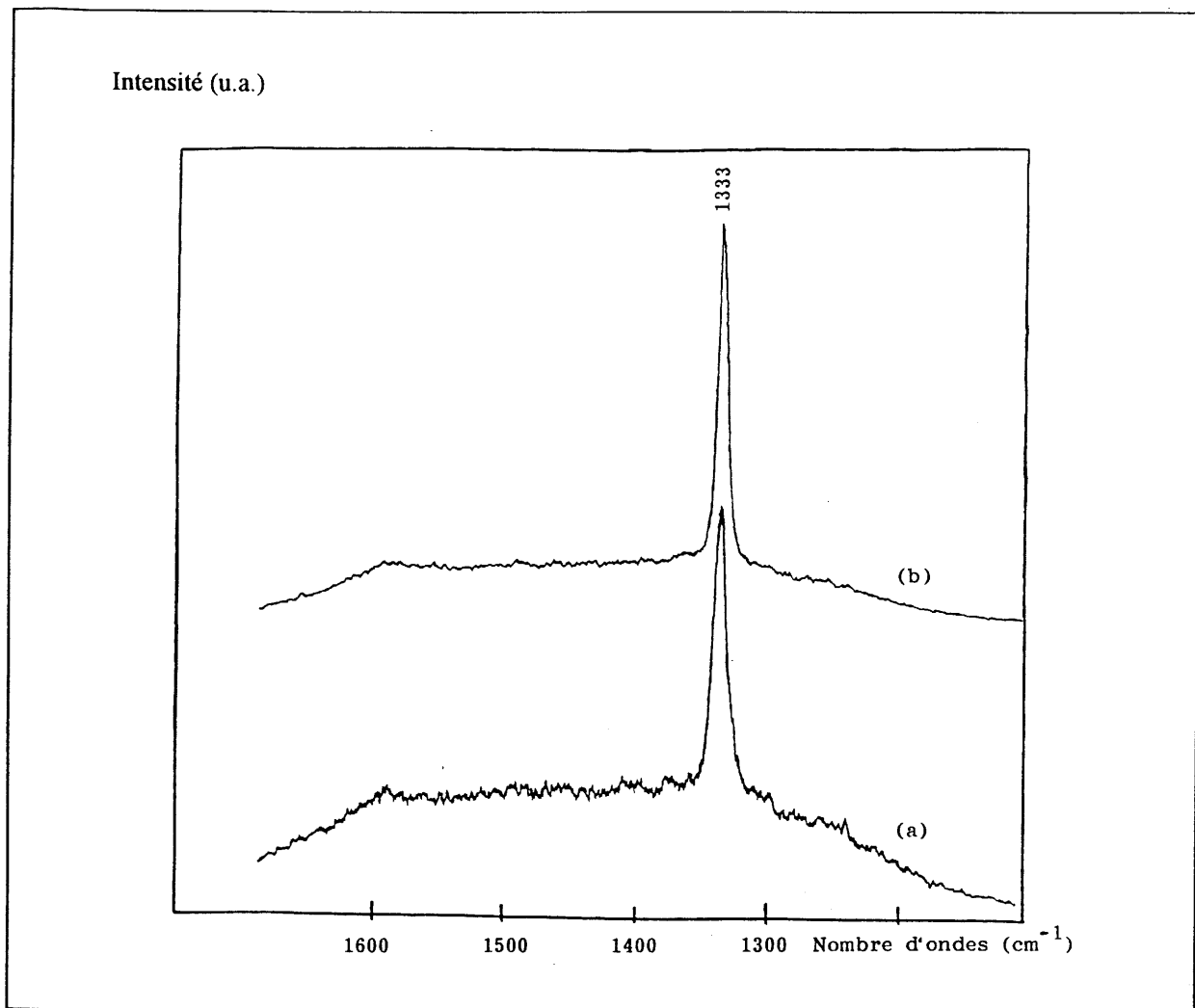
L'analyse par diffraction des rayons X permet de constater la formation sur chacun des substrats soit du carbure  $Mo_2C$ , soit de WC. Aucune raie caractéristique des oxydes de molybdène ou de tungstène n'est observée (Fig. 2-58 et 2-59). Les oxydes ont donc été réduits sous le courant gazeux de  $H_2 - CH_4$ , ce qui était prévisible thermodynamiquement [36]. Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des substrats préalablement oxydés impliquent que la formation des carbures  $Mo_2C$  et WC est rapide.



**Fig.2- 55:** Densité de nucléation et morphologie d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de molybdène préalablement oxydé.



**Fig.2- 56 :** Densité de nucléation et morphologie d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de tungstène préalablement oxydé.



**Fig.2- 57 :** Spectres Raman de microcristaux de diamant déposés sur un substrat de tungstène (a) ou de molybdène (b) préalablement oxydé.



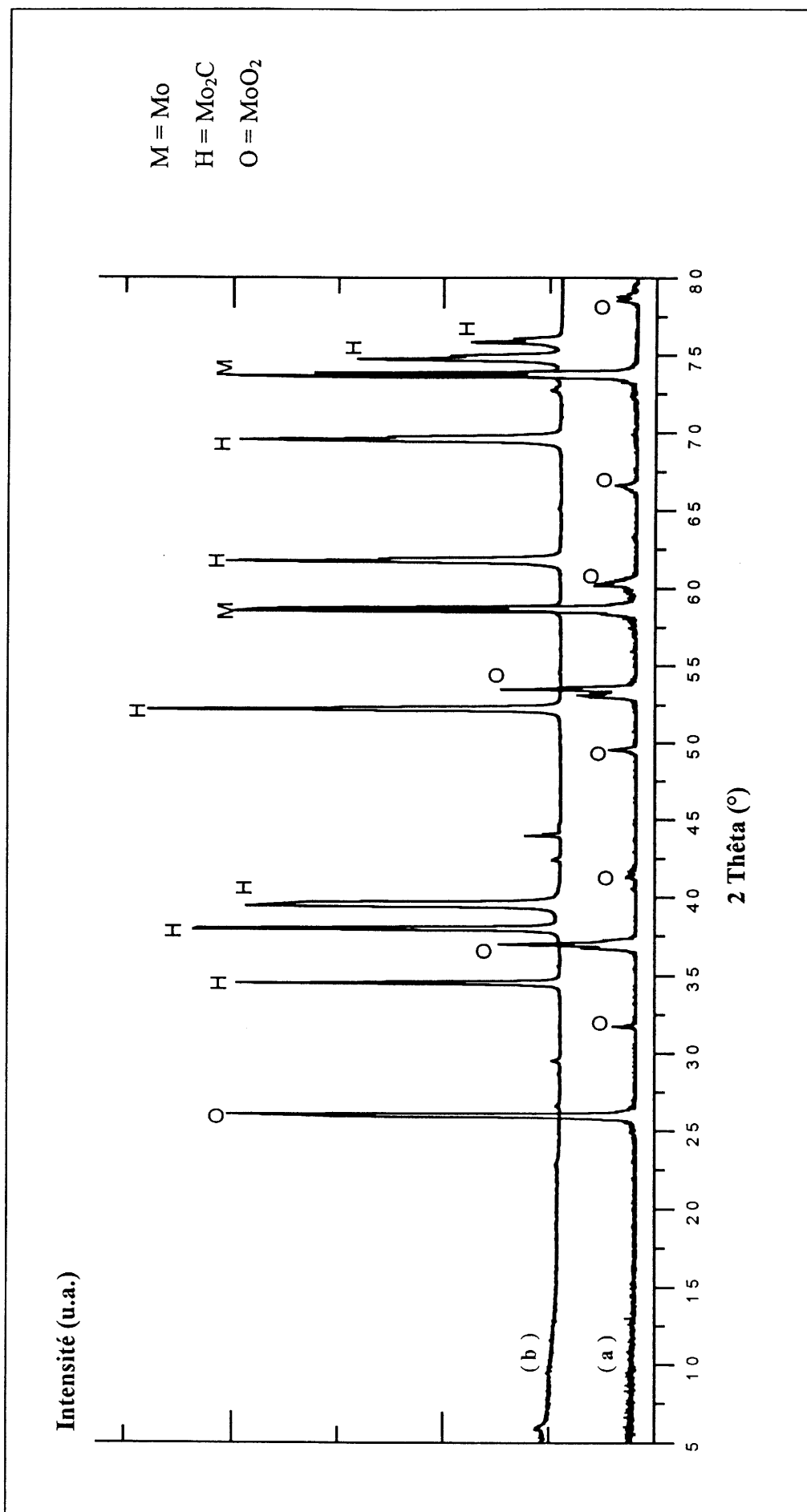


Fig.2-58 : Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat de molybdène préalablement oxydé : (a) avant dépôt de diamant, (b) après dépôt de diamant.

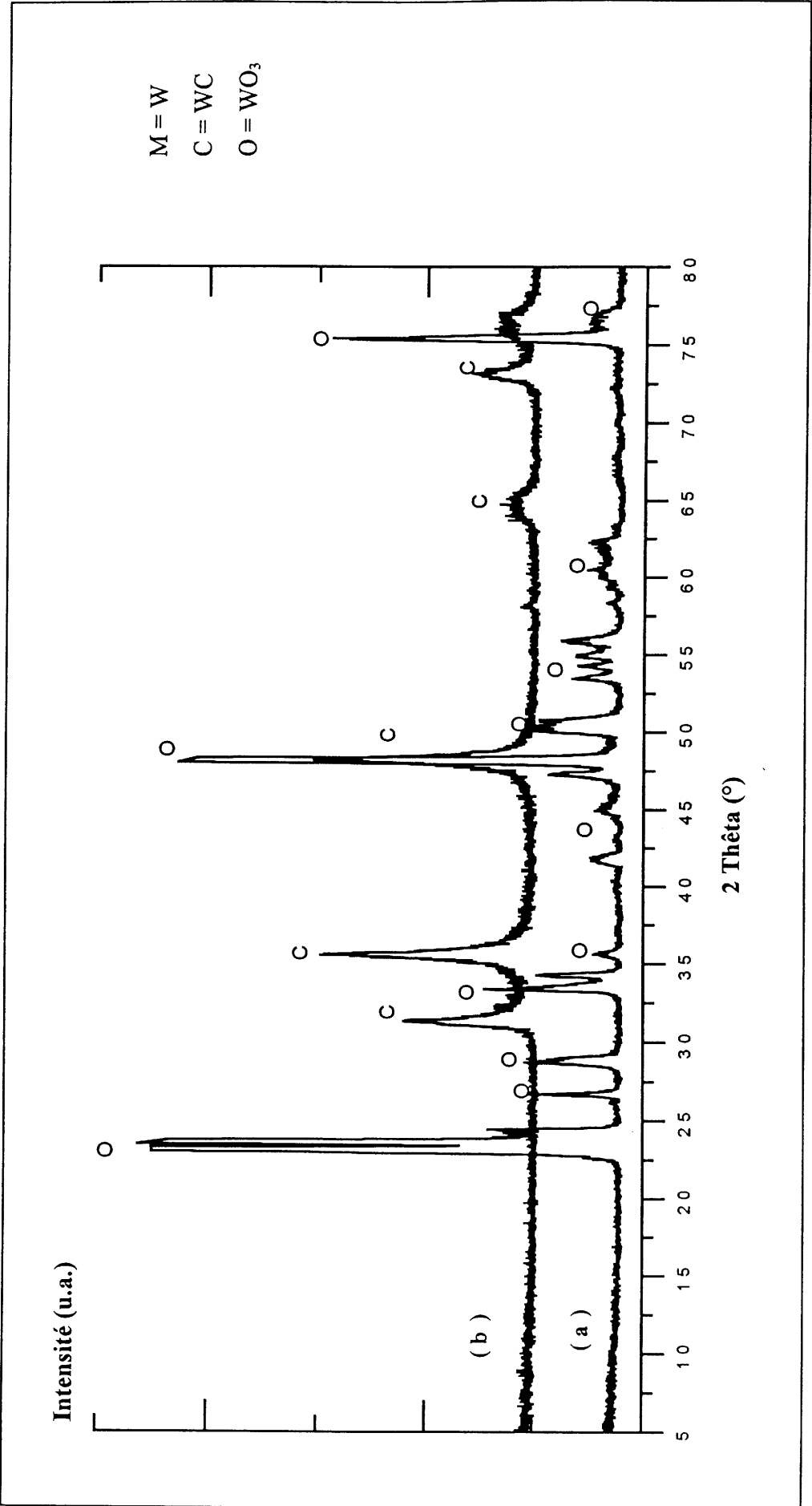


Fig.2-59 : Spectres de diffraction des rayons X d'un substrat de tungstène préalablement oxydé : (a) avant dépôt de diamant, (b) après dépôt de diamant.

A titre d'exemple, les figures 2-60a et 2-60b donnent respectivement les spectres de diffraction des rayons X, après 45 minutes de dépôt, d'une part d'un substrat de tungstène initialement oxydé en  $WO_3$  sur une épaisseur de  $9 \mu m$  et d'autre part d'un substrat de tungstène. On note l'absence d'oxyde et la présence de quantité importante de WC dans le premier cas.

### II-10.1.3. Discussion

La densité de nucléation observée est importante et est du même ordre que celle précédemment obtenue dans le cas d'un dépôt sur un substrat initial de  $Mo_2C$  et de WC (Fig. 2-7 et 2-14).

Nous avons précédemment mis en évidence l'intérêt d'obtenir rapidement la saturation en carbone de la surface des substrats. Pour le molybdène et le tungstène, il s'agit de la formation de  $Mo_2C$  et de WC. Nos résultats soulignent le grand intérêt que présente le fait d'oxyder préalablement le molybdène et le tungstène : la réduction des oxydes par le mélange  $H_2 - CH_4$  laisse un métal particulièrement réactif vis-à-vis des espèces carbonées ce qui conduit à la formation des carbures  $Mo_2C$  et WC.

### II-10.2. INFLUENCE DU TRAITEMENT DU SUBSTRAT PAR UN ACIDE.

L'acide retenu était l'acide chlorhydrique en solution aqueuse à la concentration de 35 % (Prolabo). Le substrat était le tungstène.

L'attaque s'est faite à l'ébullition pendant une demi-heure en présence d'un très large excès d'acide par rapport au métal. Après traitement, le substrat était soigneusement lavé et séché sous vide.

La figure 2-61 illustre l'évolution de la surface du métal avant et après l'attaque. On note que celle-ci est très importante.

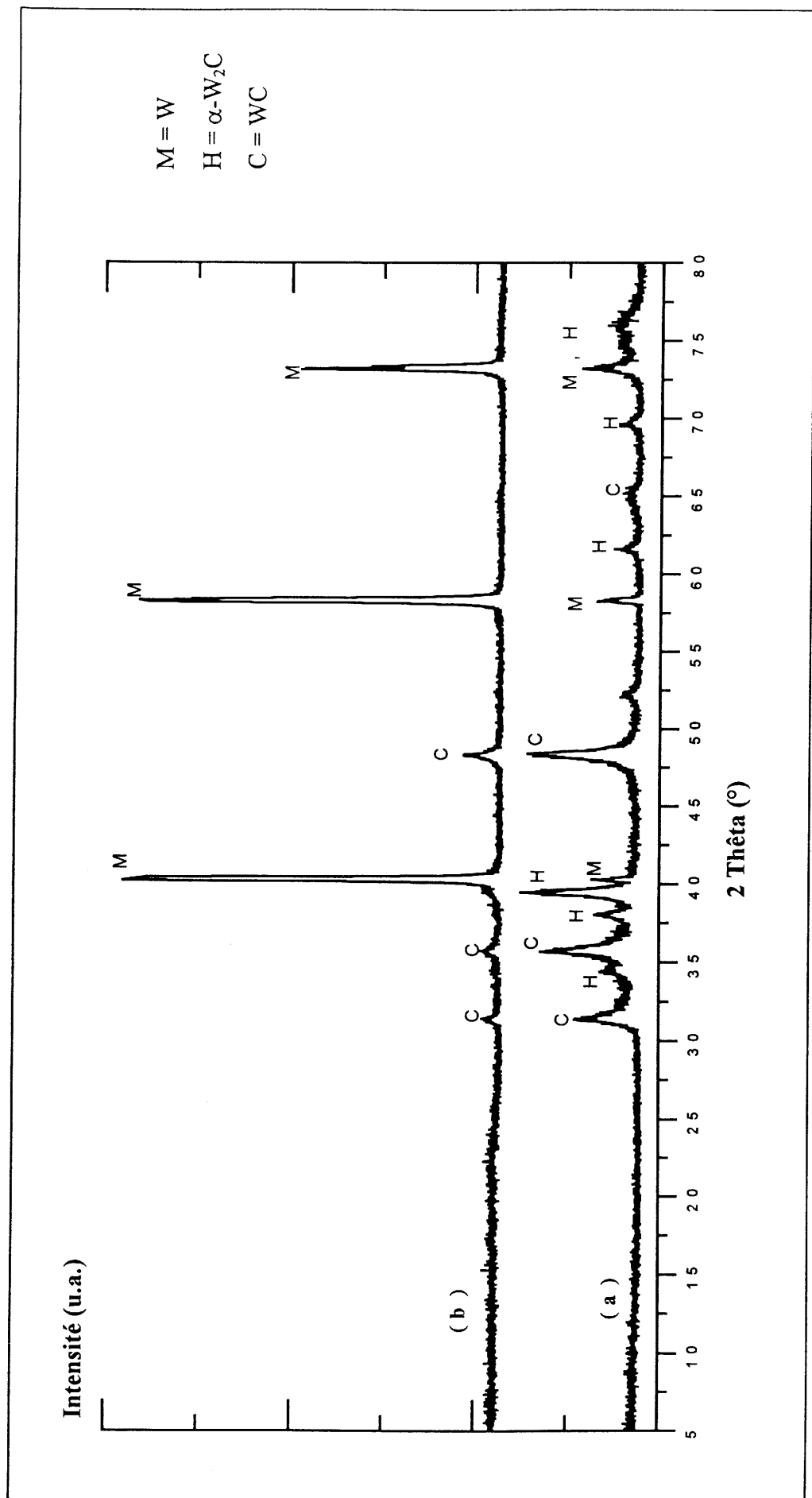


Fig.2-60 : Spectres de diffraction des rayons X, après 45 minutes de dépôt, d'un substrat de tungstène (a) initialement oxydé, (b) métallique.

La figure 2-62 montre, après traitement dans les conditions définies au tableau 2-I, le dépôt de diamant obtenu. La taille et la morphologie des cristaux déposés, la densité de nucléation sont très voisines de celles observées en partant du substrat de tungstène non traité (Fig. 2-12).

Ce type de traitement ne génère donc pas de sites de nucléation préférentiels à la surface des substrats.

### II-10.3.DISCUSSION.

Contrairement aux résultats mis en évidence par le traitement mécanique de la surface par différents abrasifs [6,10], les figures d'attaque formées après réaction entre un acide fort et un substrat métallique ne génèrent pas de sites de nucléation préférentiels à la surface.

En revanche, notre travail souligne l'intérêt de former préalablement un oxyde à la surface d'un substrat métallique dans la mesure où cet oxyde est facilement réduit dans les conditions de dépôt de diamant. Le départ de l'oxygène laisse un métal très réactif vis-à-vis du carbone, ce qui conduit à une sursaturation en carbone du substrat nettement plus rapide que dans le cas d'un substrat métallique non traité.

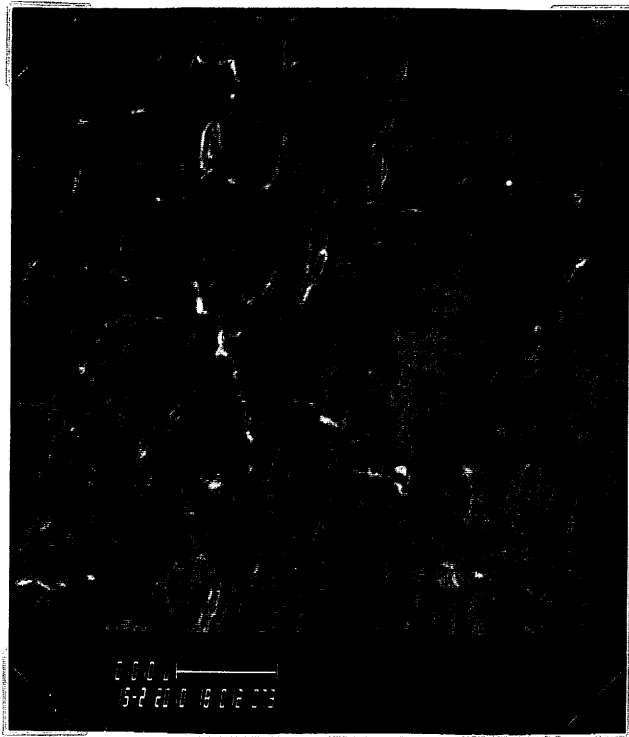
Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons mis en évidence dans le cas d'un substrat initial de  $W_2N$  : le départ de l'azote permet également la formation rapide de WC.

### II-11. CONCLUSIONS

Les études précédentes ont mis en évidence l'importance de la saturation en carbone des couches supérieures du substrat sur la densité de nucléation du diamant et celle de la quantité de carbone disponible en surface sur la morphologie des cristaux.

La figure 2- 63 schématise les mécanismes.

L'obtention de couches de diamant présentant une grande densité de nucléation et des cristaux de morphologie bien définie implique donc le contrôle de la vitesse d'apport, par le flux gazeux, des espèces carbonées (Va), de celle de la gravure du carbone  $sp^2$  par l'hydrogène (Ve) et enfin de celle de diffusion du carbone dans le substrat (Vd).



10 μm  
(a)

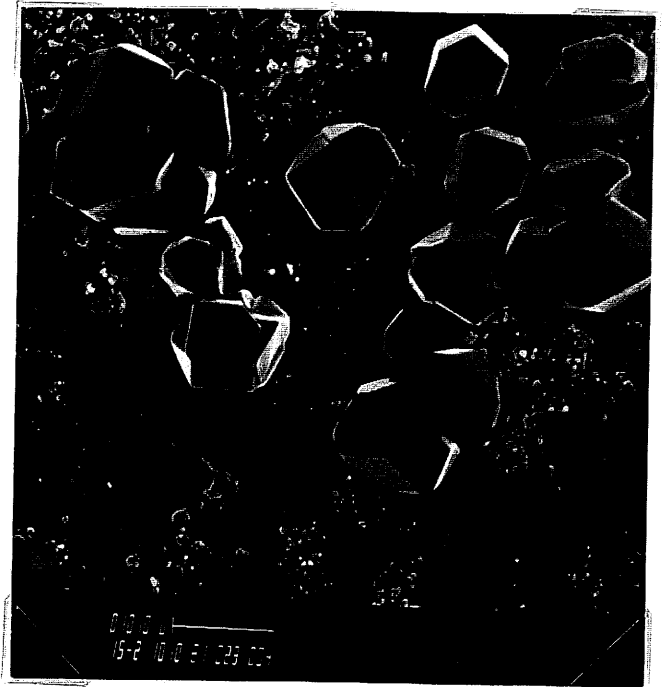


1 μm  
(b)

**Fig.2- 61 :** Surface d'un substrat de tungstène avant (a) et après attaque par voie acide (b).

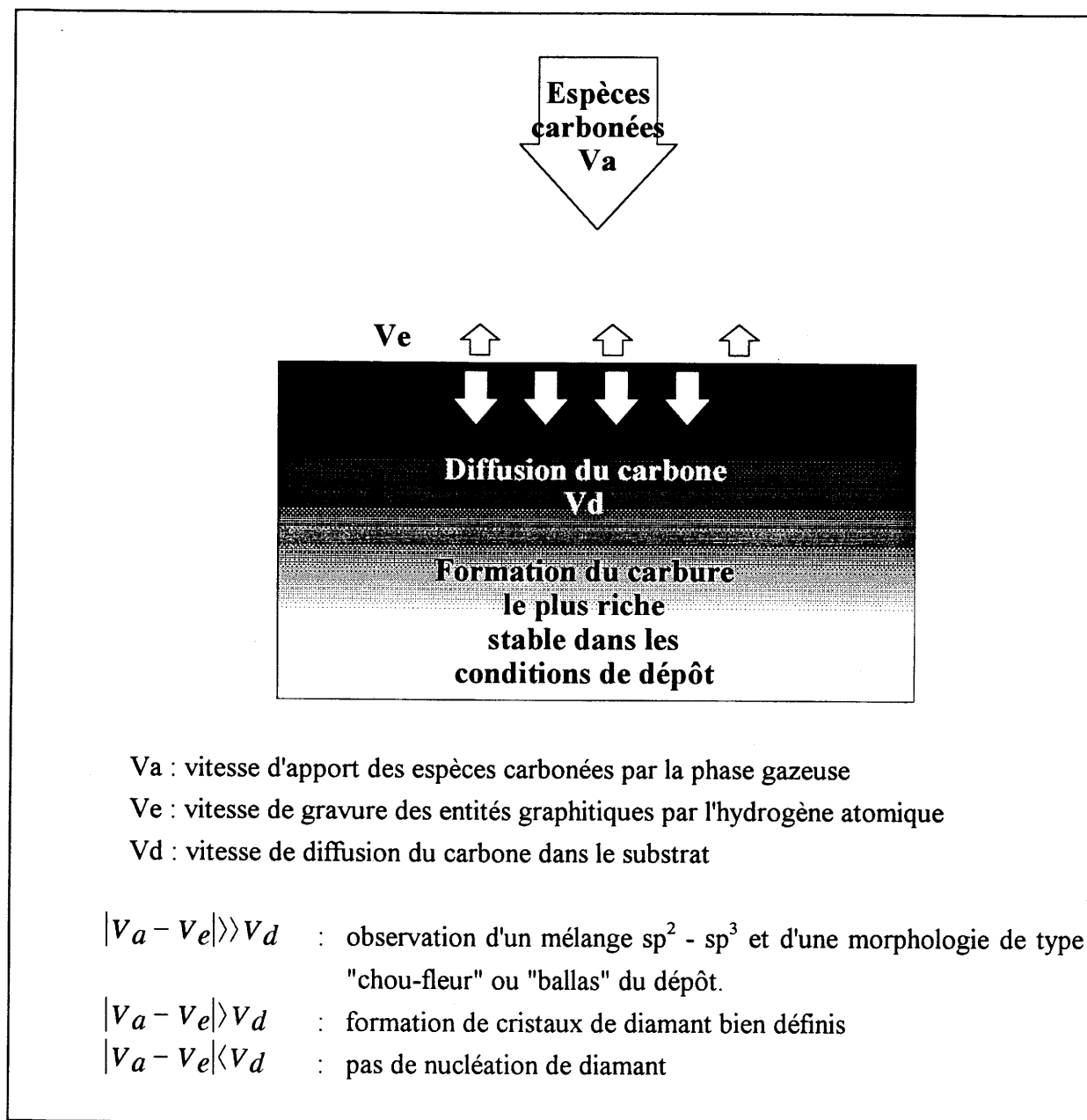


100 μm



10 μm

**Fig.2- 62 :** Densité de nucléation et morphologie d'un dépôt de diamant réalisé sur un substrat de tungstène après attaque par un acide fort (HCl).



**Fig.2- 63 :** Schématisation de l'influence de la vitesse de diffusion du carbone sur la nucléation et la morphologie d'un dépôt de diamant.

S'il est difficile de contrôler  $V_e$ , ce n'est pas le cas pour  $V_a$ . Nous avons montré, dans le cas des substrats métalliques, qu'il était également possible de contrôler  $V_d$ .

La "consommation" du carbone par le substrat ( $V_d$ ) peut être considérablement diminuée voire annulée soit en occupant, dans les couches supérieures du substrat, les sites d'accueil du carbone apporté par le flux gazeux : carburation ou nitruration préalable du substrat, soit en formant à la surface une phase à travers laquelle le carbone diffuse très peu ou pas : boruration préalable du métal par exemple.

L'intérêt des couches de diamant pour différentes applications nécessite une très bonne adhérence des cristaux de diamant au substrat. Dans le cadre d'un tel objectif, la formation en surface des substrats de phases telles que les borures présente peu d'intérêt : ces couches sont craquelées et peu adhérente au métal sous-jacent, les structures cristallines étant en effet très différentes.

En revanche les carbures et les nitrures de différents métaux de transition sont souvent caractérisés par une grande analogie structurale entre eux et le métal. C'est le cas notamment pour le tungstène et le molybdène, l'arrangement des atomes de carbone dans ces carbures présentant par ailleurs une certaine analogie avec celui de cet élément dans le diamant. Bien que ce ne fut pas l'un de nos objectifs, on peut concevoir qu'à l'intérêt de diminuer  $V_d$ , puisse venir s'ajouter dans ces cas, celui de facteurs favorables à l'adhérence.

L'oxydation des couches supérieures de substrats métalliques tels que le tungstène et le molybdène, suivie de la réduction des oxydes dans les premières minutes de passage du flux réactif ( $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ ) rend la surface des substrats particulièrement active chimiquement vis-à-vis d'espèces carbonées du flux. La formation du carbure le plus riche en carbone est alors très rapide et pour un temps donné de dépôt de diamant, la densité de nucléation est peu différente de celle observée lorsque le substrat initial est le carbure lui-même. L'oxydation de métaux tel que le tungstène et le molybdène est particulièrement rapide ce qui n'est pas le cas de leur carburation directe. On conçoit donc tout l'intérêt de réaliser successivement dans le même appareillage l'oxydation en surface du substrat puis le traitement par le mélange activé  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ .

La formation préalable de nitruration semble présenter le même intérêt.

La morphologie des cristaux est liée à la quantité de carbone disponible à la surface au moment de leur croissance. Une sursaturation trop importante conduit à une morphologie de type "chou-fleur" ou "ballas", soit, lors d'un trop grand excès, à la formation de graphite.

Il est donc important de pouvoir adapter l'apport des espèces carbonées aux différentes étapes de saturation, nucléation et croissance.



**II-12. BIBLIOGRAPHIE**

- [1] B.V SPITSYN, B.V. DERYAGUIN  
Inventor's Certificate 339, 134 (URSS) [1956]
- [2] W.G. EVERSOLE  
US Patent n° 3,030,187;3,030,188 [1958]
- [3] A. SAWABE, T. INUZUKA  
Appl. Phys. Lett. 50 [1985] 146
- [4] F.G. CELII and J.E. BUTLER  
Annu. Rev. Phys. Chem. 42 [1991] 643
- [5] D. DAVID, R. CAPLAIN  
Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, Edition EYROLLES, Paris [1988]
- [6] Y. SAITO, K. SATO, S. MATUDA and H. KOINUMA  
J. Mater. Res. 26 [1991] 2441
- [7] D.J. PICKRELL, W. ZHU, A.R. BADZIAN, R.E. NEWNHAM and R. MESSIER  
J. Mater. Res. 6(6) [1991] 1264
- [8] S. IJIMA, Y. AIKAWA and K. BABA  
J. Mater. Res. 6(7) [1991] 1491
- [9] S. YUGO, T. KIMURA, H. KANAI and Y. ADACHI  
Abstracts of the Materials Research Society, Spring meeting Anaheim 1987,  
Ed. D.E. MIN, T.L. ASELAGE and C. WOOD,  
(Mater. Res. Soc. Anaheim, 1987, 272)
- [10] H. MAEDA, S. MASUDA, K. KUSAKABE and S. MOROOKA  
J. Crystal Growth 121 [1992] 507
- [11] T. SUGINO, Y. MUTO, J. SHIRAFUJI, K. KOBASHI  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 797
- [12] X. JIANG, C.P. KLAGES  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 1112
- [13] E. GHEERAERT, P. GONON, A. DENEUVILLE, L. ABELLO, G. LUCAZEAU  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 742
- [14] W. WERNER, O. DORSCH, A. HINZE, E. OBERMEIER, R.E. HARPER,  
C. JOHNSTON, P.R. CHALKER, I.M. BUCKLEY-GOLDER  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 825
- [15] R. RAMESHAM, T. ROPPEL, C. ELLIS, D.A. JAWORSKE, W. BAUGH  
J. Mater. Res. 6 [1991] 1278
- [16] P. HUANGFU, Z. JIN, S. WANG, X. LU, G. ZOU  
2<sup>nd</sup> Int. Conf. on the Applications of Diamond Films and Related Materials [1993] 721  
Ed. R. MESSIER, J.T. GLASS, J.E. BUTLER

- [17] S. TAKATSU, K. SAISO, M. YAGI, K. SHIBUKI  
Materials Science and Engineering A 140 [1991] 747
- [18] B. LUX, R. HAUBNER  
"Diamond Films and Coatings", [1993] 184  
Ed. R.F. DAVIS (Noyes Publications Park Ridge), USA
- [19] P. SCHWARZKOPF, R. KIEFFER  
Refractory Hard Metals, (Edition Macmillan) [1953]
- [20] E. RUDY, S.T. WINDISCH, A.J. STOSICK, J.R. HOFFMAN  
Trans. M.S. 239 [1967] 1247
- [21] A.F. WELLS  
Structural Inorganic Chemistry [1975]  
Clarendon Press, Ed. Oxford University Press
- [22] G. HÄGG  
Z. Phys. Chim. 12 [1931] 33
- [23] L.E. TOTH  
Transition metal Carbides and Nitrides (Academic press) [1971]
- [24] S.A. SOLIN, A.K. RAMDAS  
Physical Review B 1(4) [1971] 1687
- [25] K. KOBASHI, K. NISHIMURA, Y. KAWATE, T. HORIUCHI  
Physical Review B 38(6) [1988] 4067
- [26] F.S. GUO, S.C. YU  
Thin Solid Films 212 [1992] 133
- [27] B. LUX, R. HAUBNER  
Diamond and Diamond-like Films and Coatings  
(NATO-Asi, Series B, physics), 266 [1991]579  
Ed. R.E. CLAUSING, L.L. HORTON, J.C. ANGUS, P. KOIDL (Plenum Press)
- [28] P.O. JOFFREAU, R. HAUBNER, B. LUX  
Intern. J. of Refractory Metals and Hard Materials [1988] 186
- [29] D.W. KWEON, J.Y. LEE, D. KIM  
J. Appl. Phys. 69(12) [1991] 8329
- [30] C.P. CHANG, D. FLAMM, D.E. IBBOTSON, J.A. MUCHA  
J. Appl. Phys. 63(5) [1988] 1744
- [31] T.B. MASSALSKI, H. OKAMOTO, P.R. SUBRAMANIAN, L. KACPRZAK  
"Binary Alloy Phase Diagrams", 2ème édition, [1993] The Materials Information Society
- [32] W.R.L. LAMBRECHT, C.H. LEE, B. SEGALL, J.C. ANGUS, Z. LI, M. SUNKARA  
Nature 364 [1993] 607

- [33] E. JOHANSSON, A.S. NOREKRANS, J.O. CARLSSON  
Diamond and Related Materials 2 [1993] 383
- [34] Z. FENG, K. KOMVOPOULOS, I.G. BROWN, D.B. BOGY  
J. Appl. Phys. 74(4) [1993] 2841
- [35] M.C. SALVADORI, J.W. AGER III, I.G. BROWN, and K.M. KRISHNAN  
Appl. Phys. Lett. 59(19) [1991] 2386
- [36] WICKS, BLOCK  
U.S. Bureau of Mines, Bulletin [1963] 605

**2<sup>ème</sup> partie**

**RECHERCHE DES CONDITIONS DE FORMATION**

**SOUS BASSE PRESSION DE COUCHES MINCES**

**DE NITRURE DE BORE CUBIQUE**

## Chapitre III

**ETAT ACTUEL DES RECHERCHES SUR LES  
DEPOTS DE NITRURE DE BORE CUBIQUE  
EN COUCHES MINCES**

### III-1. LES STRUCTURES CRISTALLINES DE BN

De part la position des éléments B, C, N dans le Tableau Périodique, le carbone et le nitrure de bore BN présentent des arrangements structuraux analogues :

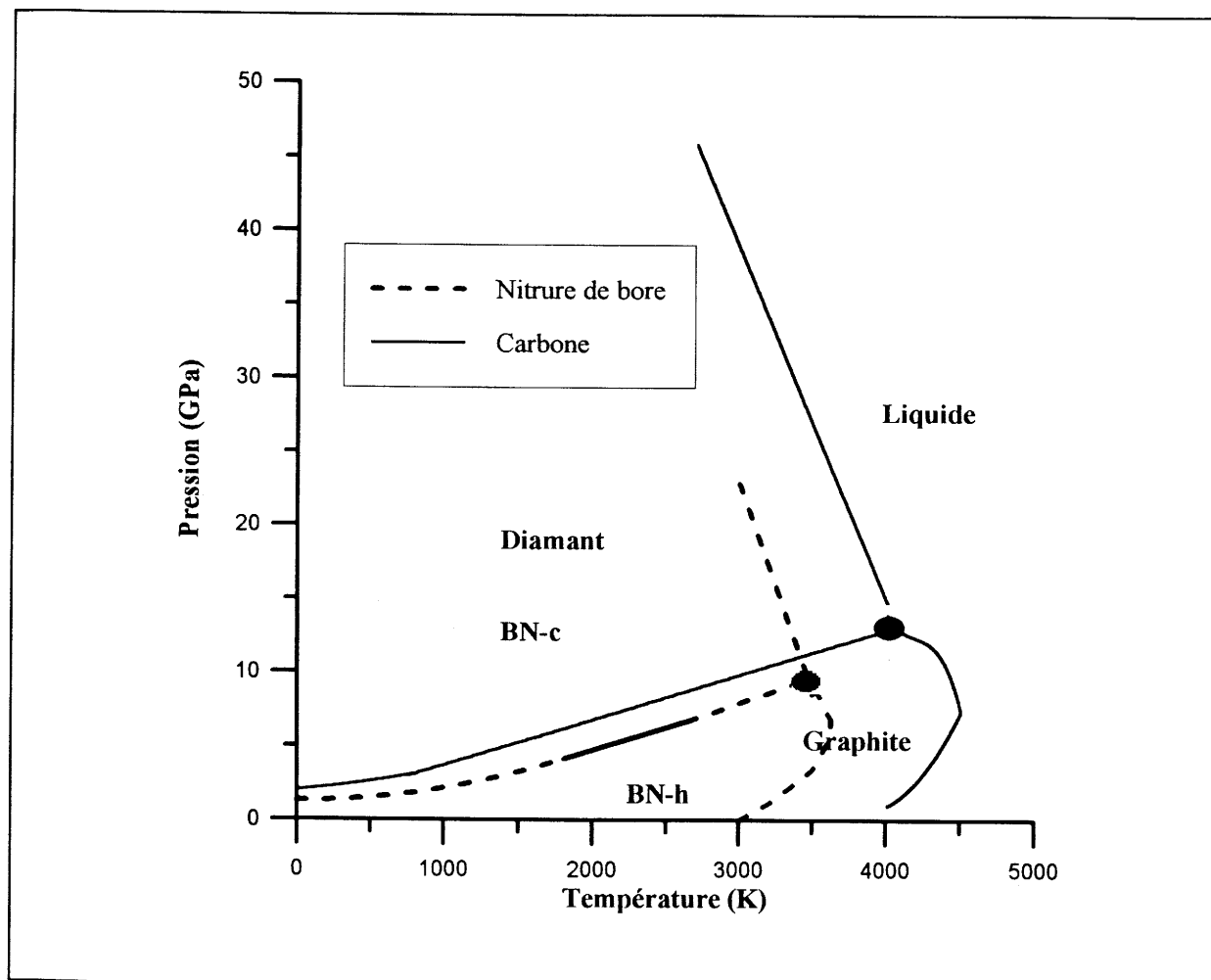
- BN hexagonal (BN-h) et le graphite,
- BN cubique de type blende (BN-c) et le diamant,
- BN wurtzite et la lonsdaleite.

Par analogie avec le carbone et du fait des conditions P,T de conversion de BN-h en BN-c, il a été admis que le BN-h était la variété stable du nitrure de bore dans les conditions normales de pression et de température, alors que la variété cubique l'était à haute pression et température [1]. La figure 3-1 représente le diagramme de phases tel qu'il a été proposé par BUNDY et WENTORF [1]. Sur ce diagramme, seule la partie de la courbe en trait plein correspond à des résultats expérimentaux. La courbe en pointillés a été suggérée par analogie avec le diamant.

Le tableau 3-I donne les caractéristiques cristallographiques du nitrure de bore cubique et hexagonal [2].

	<b>BN-c</b>	<b>BN-h</b>
<b>Symétrie</b>	cubique	hexagonale
<b>Groupe d'espace</b>	$F\bar{4}3m$	$P6_3/mmc$
<b>Paramètre(s) de maille (nm)</b>	a = 0.3615	a = 0.2504 b = 0.666
<b>Masse spécifique (g.cm<sup>3</sup>)</b>	3.5	2.27

**Tableau 3- I: Caractéristiques structurales du nitrure de bore cubique et hexagonal.**



**Fig.3- 1:** Diagramme de stabilité du nitrure de bore cubique et du nitrure de bore hexagonal proposé par BUNDY et WENTORF à partir de résultats expérimentaux (—) et par analogie avec celui du carbone ( - - - ) [1]

Il existe également une forme turbostratique qui dérive de la variété hexagonale. Elle est constituée de feuillets hexagonaux parallèles au plan (a,b) mais désordonnés dans l'arrangement successif des plans perpendiculaires à c.

Contrairement au graphite, le nitrure de bore hexagonal (BN-h) est, du fait de sa structure électronique, un isolant. Sa structure cristalline bidimensionnelle lui confère des applications en tant que lubrifiant.

Le tableau 3-II permet de comparer les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électriques de BN-c et du diamant.

BN-c a une dureté plus faible que celle du diamant, mais nettement plus importante que celle de WC ( $500 \text{ kg/mm}^2$ ). De même, la conductivité thermique de BN-c est inférieure à celle du diamant, mais elle est supérieure à celle du cuivre ( $5 \text{ W/cm.K}$ ).

### **III-2. INTERET DE BN-C PAR RAPPORT AU DIAMANT POUR DIVERSES APPLICATIONS.**

Les propriétés physiques de BN-c et celles du diamant sont proches et ouvrent donc au nitrure de bore cubique les mêmes domaines d'applications que ceux exposés dans la première partie de ce travail (chapitre 1).

En fait, BN-c présente par rapport au diamant un intérêt encore plus grand dans le domaine des applications mécaniques et électriques.

- En effet sa stabilité est plus importante que celle du diamant, vis-à-vis de l'oxydation et des réactions avec les métaux ferreux notamment. Dans le cas du diamant, on observe, dès 1100 K, la formation d'oxyde de carbone entraînant une consommation rapide du carbone alors que BN-c résiste jusqu'à 1500 - 1600K, température à partir de laquelle  $\text{B}_2\text{O}_3$  se forme. Cette réaction conduit à la formation, en surface, d'une couche protectrice qui entrave la dégradation du nitrure [3].



	<b>BN-c</b>	<b>Diamant</b>
<b>Propriétés mécaniques</b>		
dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	4500	9000
<b>Propriétés thermiques</b>		
Conductivité (W/cm.K)	13	20
Expansion (°C <sup>-1</sup> , à 400°C)	4,8	3,5
Stabilité vis-à-vis de		
l'oxydation	1200°C	600°C
Graphitisation	> 1500°C	1400°C
<b>Propriétés optiques</b>		
Indice de réfraction (5893 Å)	2,117	2,417
Gap (eV)	6,1-6,6	5,47
<b>Propriétés électriques</b>		
Résistivité (Ohm-cm)	10 <sup>10</sup>	10 <sup>16</sup>

**Tableau 3- II : Comparaison de quelques propriétés du diamant et du nitrure de bore cubique.**

Bien que de dureté inférieure à celle du diamant, l'intérêt de BN-c est malgré tout considérable dans le domaine de la mécanique car il permet la réalisation d'outils de coupe et d'usinage à grande vitesse pour les métaux ferreux, BN-c ne présentant pas, vis-à-vis de ceux-ci, la réactivité chimique du diamant (diffusion de carbone activée par la température).

- BN-c peut être considéré comme étant le premier des semi-conducteurs III-V avec une grande largeur de bande (# 6 eV), supérieure à celle du diamant. Dès 1962, WENTORF [4] a montré qu'il était possible de doper BN-c soit p (avec du béryllium), soit n (avec du soufre ou du silicium), alors qu'un dopage n est difficilement réalisable dans le cas du diamant (du fait d'impuretés d'azote d'une part et qu'il est un semiconducteur à gap direct d'autre part).

Sa résistivité électrique et sa conductivité thermique très importantes lui ouvrent un grand nombre d'applications en électronique passive.

### **III-3. PRINCIPAUX RESULTATS CONCERNANT L'ELABORATION DE COUCHES DE BN.**

Contrairement au diamant, BN-c n'existe pas dans la nature. Sa synthèse a été réalisée pour la première fois par WENTORF en 1957 [5] à partir de BN-h en mettant en oeuvre de hautes pressions et hautes températures ( $6.2 <P< 8.5$  GPa,  $1650 <T< 2100$  K) dans un appareillage de type "belt".

Son intérêt explique que depuis on ait cherché à optimiser les méthodes de synthèse et notamment celles conduisant à l'obtention de couches minces.

Deux voies de synthèse sont actuellement développées pour l'élaboration de BN-cubique. L'une met en jeu de hautes pressions et de hautes températures ( $4 <P< 10$  GPa,  $1500 <T< 2500$  K)) et a pour objectif l'obtention de cristaux [2]. L'autre concerne l'élaboration de couches minces.

Dans le cas de ces dernières, elles peuvent être classées en deux catégories :

- les méthodes physiques (PVD),
- les méthodes chimiques (CVD).

### III-3.1.RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES PVD.

Le principe général des méthodes PVD repose sur le transport de bore depuis une source solide vers un substrat, au travers d'une atmosphère sous basse pression et qui comporte des espèces activées de l'azote.

Les techniques mises en oeuvre sont nombreuses et se différencient notamment par les procédés d'évaporation du précurseur de bore, d'excitation de l'atmosphère gazeuse et d'assistance lors de la croissance du dépôt [6].

#### III-3.1.1.Dépôts assistés par flux d'ions (IBAD : Ion Beam Assisted Deposition).

Le principe de cette méthode est relativement simple [7]. Le précurseur de bore est émis par un procédé physique : soit pulvérisation à l'aide d'une source d'ions, soit évaporation à l'aide d'un canon à électrons vers un substrat (Fig. 3-2).

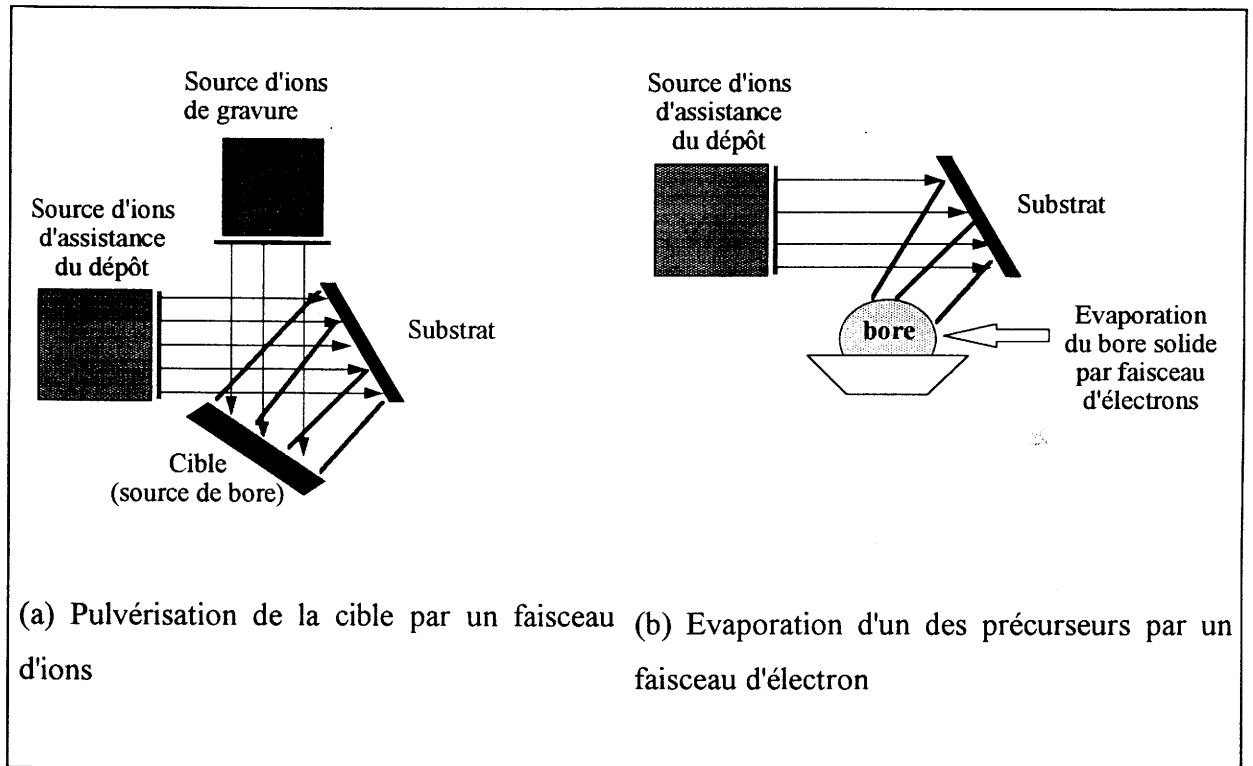
Le dépôt est alors assisté par un flux d'ions en utilisant deux principales techniques.

- L'IBAD non réactif où les ions (en général issus de gaz neutres, principalement l'argon) interviennent surtout au niveau de la nucléation et de la croissance du film.

- L'IBAD réactif où les ions qui frappent le substrat interviennent non seulement comme dans le cas précédent, mais également en tant qu'élément constituant du film.

L'une ou l'autre des techniques précédentes peut être mise en oeuvre sous une atmosphère réactive ( $N_2$ ,  $NH_3$ , ...).

La polarisation du substrat peut permettre d'une part une augmentation du bombardement ionique et d'autre part la création d'un plasma lors de l'introduction d'un gaz résiduel. Dans ce dernier cas, l'espèce évaporée peut être ionisée par passage dans un plasma et être ensuite attirée par le substrat.



**Fig.3- 2: Schéma de principe de la technique de dépôt assisté par flux d'ions.**

Dans la technique IBAD, les paramètres importants sont non seulement la température du substrat, mais également l'énergie du faisceau et le flux d'ions d'assistance à la formation de la couche. Ce bombardement joue en effet un grand rôle notamment sur la composition du dépôt, la densité de la nucléation, la morphologie, la compacité et l'adhérence de la couche mince avec le substrat [7].

Les principaux résultats ont été obtenus pour une énergie du faisceau d'ions située dans le domaine 300 à 1500 eV et une température du substrat comprise entre 300 et 900 K [8,9,10,11]. Les ions sont issus soit de l'azote, soit d'un mélange azote - gaz rare.

Les couches obtenues, compactes, ne se présentent pas sous forme de microcristaux bien définis. Leur caractérisation repose principalement sur l'analyse par spectroscopie infrarouge.

Le spectre infrarouge de BN-c comporte un seul pic situé à  $1065 \text{ cm}^{-1}$  [12], ceux de BN hexagonal (BN-h) et de BN turbostratique (BN-t) sont identiques et présentent deux pics situés l'un à  $1370$ , l'autre à  $800 \text{ cm}^{-1}$  [13].

Les films obtenus sont alors classés en considérant le rapport  $q_c$  :

$$q_c = \frac{A_c}{A_c + A_{h,t}}$$

ou  $A_c$  représente la surface de la raie à  $1065 \text{ cm}^{-1}$  (BN-c),  $A_{h,t}$  la somme des aires des raies à  $1370$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  (BN-h et BN-t) [14].

Lorsque le rapport  $q_c$  est supérieur à 0.80, le film est dit "de nitrure de bore cubique" [14].

A partir de cette définition des couches de BN-c, la figure 3-3 montre, pour une température constante du substrat (630 K), les résultats obtenus en fonction de deux paramètres :

- l'énergie du faisceau d'ions d'assistance à la formation de la couche,
- le rapport F [14] :

$$F = \frac{\text{nombre d'ions incidents}}{\text{nombre d'atomes de bore incidents}}$$

La figure 3-4 montre par ailleurs, pour une énergie constante du faisceau d'ions d'assistance (500 eV), les résultats obtenus en fonction de la température du substrat et du paramètre F [14].

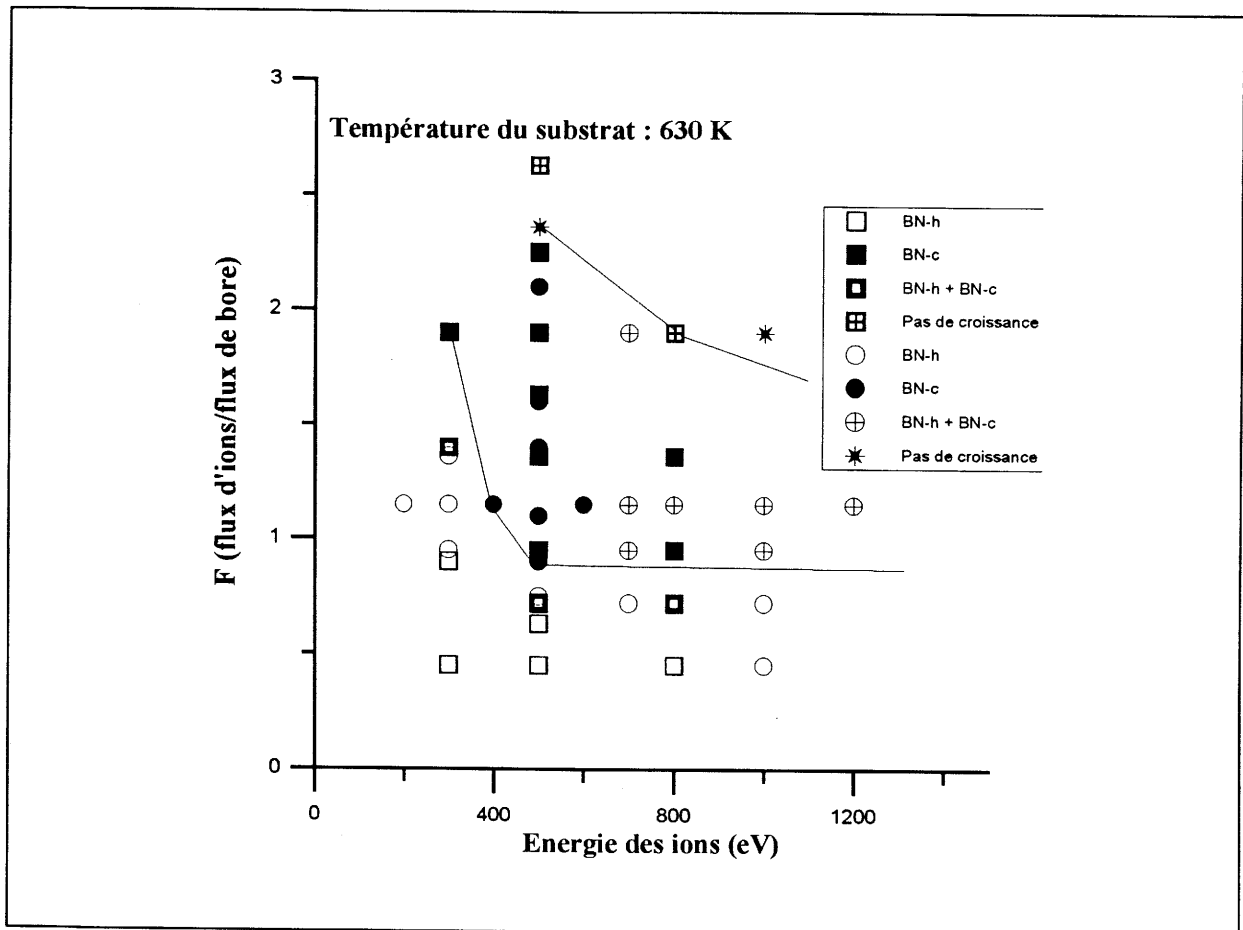
On note que la formation de films de "BN-c" est surtout dépendante de l'énergie du faisceau d'ions et de la température du substrat plutôt que de la valeur de F. Pour une température donnée du substrat, en dessous d'une valeur minimale de l'énergie du faisceau d'ions, on n'observe pas de formation de films de "BN-c", de la même façon, pour une énergie du faisceau d'ions fixée, la formation d'un film de "BN-c" implique une température minimale du substrat.

Une variante des techniques précédentes consiste à remplacer le faisceau d'ions évaporant la cible par un faisceau laser [15,16].

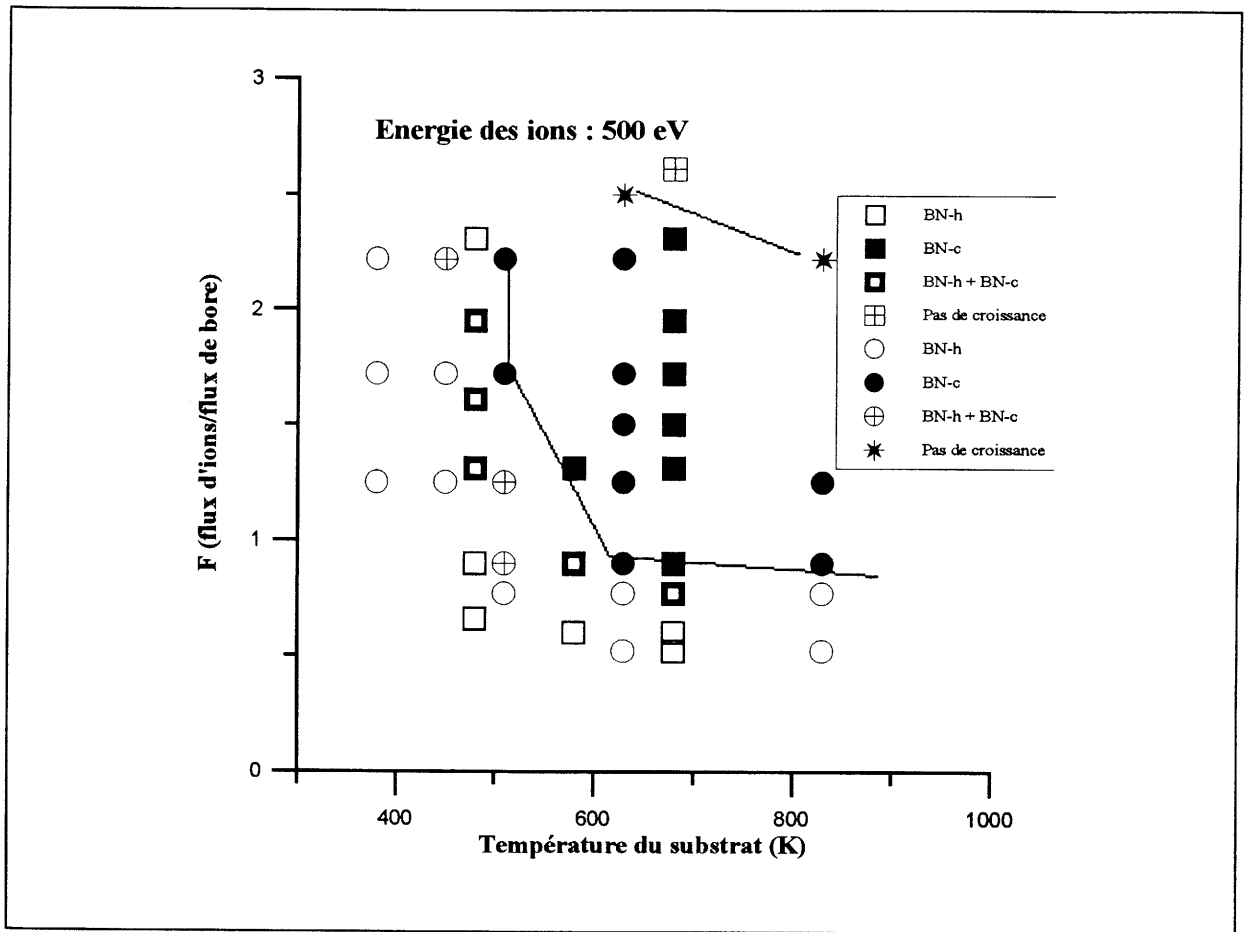
### **III-3.1.2. Dépôts par pulvérisation radiofréquence**

Dans cette technique, qui dérive de la pulvérisation cathodique, on crée une différence de potentiel entre une cible constituée de BN hexagonal et un substrat. Un plasma apparaît alors et le film se forme par dépôt sur le substrat d'entités provenant de la cible et expulsées de celle-ci sous l'impact des ions issus du plasma. BN-h étant isolant, on doit alterner alors la polarisation de la cible, d'où le nom de pulvérisation haute fréquence ou radiofréquence. Cette pulvérisation peut être réactive si l'on introduit un gaz qui participe à la formation de la couche.

La plupart des films obtenus par cette technique correspondent au nitrure hexagonal ou turbostratique. A côté de ces deux variétés, des domaines de formation de BN-c ont été mis en évidence [17,18,19].



**Fig.3- 3 :** Différentes couches de BN obtenues par IBAD en fonction de l'énergie des ions et de F [14]. Les cercles représentent les résultats de TANABE et al [9,10], les carrés, ceux de KESTER et al [11].



**Fig.3- 4 :** Différentes couches de BN obtenues par IBAD en fonction de la température du substrat et de F [14]. Les cercles représentent les résultats de TANABE et al [9,10], les carrés, ceux de KESTER et al [11].



### III-3.1.3. Dépôts par évaporations réactives.

Sous faible pression d'azote ou d'ammoniac, un précurseur de bore solide ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{BH}_3\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), est porté à haute température.

Les réactions entre les entités émises par le précurseur de bore et l'atmosphère nitrurante conduisent à la formation de dépôts sur un substrat chauffé.

Cette technique peut être améliorée par l'activation de l'atmosphère gazeuse par un plasma radiofréquences ou micro-ondes (évaporation réactive activée, ARE) [20,21,22].

Par cette technique, des films de "BN-c" ont été obtenus [22] notamment par utilisation de l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) comme précurseur et activation de l'atmosphère d'ammoniac par un plasma RF assisté par un filament chaud [22]. Le spectre infrarouge des dépôts observés évolue vers celui de BN-c lorsque la température du filament et du substrat augmente, pour une puissance de la décharge RF donnée [22].

### III-3.1.4. Autre technique mise en oeuvre récemment.

Du bore est évaporé sous l'impact d'un faisceau d'électrons d'une puissance de 5 kV, dans une atmosphère d'azote, sous une pression de  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-2}$  -  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa), activée par un filament chaud. Le dépôt est recueilli sur un substrat de silicium maintenu à 700 K. Cette technique a permis récemment (1993) à MANORAMA, CHAUDHARI et RAO [23] d'obtenir des couches de BN-c caractérisées pour la première fois non seulement par spectroscopie infrarouge mais également par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman. Les auteurs estiment à moins de 5 % la teneur en BN-h des couches obtenues [23].

## III-3.2. RESULTATS OBTENUS A PARTIR DES METHODES CVD.

Dans les différentes méthodes CVD mises en oeuvre, les précurseurs d'azote sont en général l'azote moléculaire ou l'ammoniac. Ceux du bore sont les boranes ou le trichlorure de bore, plus rarement la borazine ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ) ou l'un de ses dérivés  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_3\text{H}_3$  ou  $\text{B}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  [24]. Ces précurseurs d'azote et de bore sont dilués dans de l'hydrogène.

Les mélanges gazeux, sous basse pression ( $< 50$  Torr (6.7 kPa)), sont activés soit thermiquement, soit par un plasma.

Les couches se forment sur divers substrats maintenus à une température comprise entre 500 et 1700 K.

### III-3.2.1. Dépôts par CVD thermique.

La plupart des résultats sont relatifs à des dépôts réalisés à partir de mélanges gazeux mis en contact avec des substrats à l'intérieur d'une enceinte réactionnelle portée à différentes températures.

Lorsque la température est suffisamment élevée (1200 - 1500 K), les couches obtenues correspondent à BN hexagonal ou turbostratique [25,26].

Lorsque la température est basse, inférieure à 750 K, les couches résultantes sont très instables et se volatilisent en quelques heures [27]. Elles n'ont donc pas pu être caractérisées [27].

Pour des températures comprises entre 750 et 1200 K, lorsque les précurseurs sont  $B_3N_3H_6$ ,  $B_3N_3H_3Cl_3$  ou  $B_3N_3Cl_6$ , les dépôts correspondent à un nitrure amorphe comportant de l'hydrogène (a:BN-H) [28,29]. Pour les autres précurseurs, les résultats sont intermédiaires entre ceux observés à basses et hautes températures.

Certains résultats publiés sont relatifs à l'activation de  $B_2H_6/NH_3/H_2$  et  $B_3N_3H_6$  par un filament chaud.

Dans le cas du mélange  $B_2H_6/NH_3/H_2$ , un substrat de silicium est porté à une température variable entre 1400 et 1700 K. Les dépôts polycristallins obtenus correspondent à la formation de différents nitrures de bore dont  $B_{53}N$  et  $B_{39}N$  [30].

Dans le cas de la borazine et d'un substrat de silicium porté à 700 K, le dépôt est constitué de BN-h ou de BN-t [31].

### III-3.2.2. Dépôts par CVD assistée par plasma.

Les études portent sur l'utilisation de plasmas générés par décharge en courant continu (DC), radiofréquence ou micro-ondes, les substrats étaient chauffés à une température comprise entre 600 et 950 K.

Les dépôts sont alors constitués de BN-h, de BN-t ou de a:BN-H [32,33,34].

Le couplage de différentes techniques d'activation :

plasma RF - filament chaud,

plasma RF ou micro-ondes - champ magnétique intense (1000 Gauss),

avec un substrat, polarisé ou non, conduit à la formation de films qui, comme dans les méthodes PVD, comportent plus ou moins de "BN-c" caractérisés par spectroscopie infrarouge [35,36].

### III-4. DISCUSSION - CONCLUSIONS

Malgré le nombre des travaux entrepris pour l'élaboration des couches de BN-c et la diversité des techniques mises en oeuvre, les résultats sont peu probants.

Ce sont les couches élaborées par des méthodes PVD, soit assistées par flux d'ions ou plasma, qui semblent présenter les résultats les plus intéressants. En effet, les spectres infrarouges de certaines de ces couches comportent un pic situé à  $1065\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de BN-c, à côté d'autres bandes attribuables à BN-h ou BN-t. Il faut noter cependant qu'il s'agit là de la seule caractérisation de ces couches mal définies sur le plan cristallin et qui doivent correspondre à des domaines plus ou moins grands où bore et azote adoptent la même configuration que dans BN-c. Très peu de mesures physiques se rapportent à ces couches : celles du gap (3.6, 5.0 eV) notamment correspondent à des valeurs très éloignées de celles de BN-c soit calculées, soit mesurées (6.1 - 6.6 eV) (Tableau 3-III).

Les récents résultats de CHAUDHARI et RAO [23] sont les seuls faisant état de l'élaboration de couches de BN-c caractérisés par spectroscopie infrarouge et Raman, diffraction des rayons X.

Aucune méthode chimique de dépôt en phase vapeur n'a, pour l'instant, conduit à la formation de couches de BN-c. Lorsque la CVD est couplée à des techniques d'activation telle que l'utilisation de plasma pulsé, il devient possible d'obtenir des couches pour lesquelles le spectre infrarouge comprend un pic situé à  $1065\text{ cm}^{-1}$ . Les caractérisations physiques de ces couches sont cependant éloignées de celles attendues pour BN-c (Tableau 3-III).

Techniques	Produits de départ	Indice de réfraction	Gap (eV)	Constante diélectrique	Résistivité électrique ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ )	Tension de rupture ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Structure annoncée	Références
<b>Méthode PVD</b>								
IBAD	BN, B+N <sub>2</sub> B+NH <sub>3</sub> (Ar)	X X	X X	X X	X 4.10 <sup>14</sup> - 1.7.10 <sup>10</sup>	X X	Cubique Cubique	8,9,10,11
Pulvérisation radiofréquence	B, BN, N <sub>2</sub> (Ar)	X 1,6 - 1,9 X	4,9 - 5,6 3,3 - 5,6 4,4 - 6,2	3,8 X 4,0 - 8,0	X X X	X X X	Hexagonale X Amorphe	17,18,19,39
ARE	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	X	3,67	X	X	X	Cubique	20,21,22
<b>Méthode CVD</b>								
CVD	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> (Ar) BCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> (Ar)	1,7 - 1,8 X 1,9 - 2,0	3,8 X 5,83	3,7 3,3 - 3,5 X	10 <sup>14</sup> 10 <sup>9</sup> - 10 <sup>10</sup> X	5.10 <sup>6</sup> 10 <sup>7</sup> X	Hexagonale Amorphe (<1000°C) Hexagonale (>1000°C) X	25,26,27,
CVD	borazine trichloroborazine hexachloroborazine	X X 1,65 X	5,8 - 6,2 X X 5,8 - 6,2	X X X X	X X 10 <sup>14</sup> X	X X X X	X Hexagonale Hexagonale Hexagonale	28,29,31
PECVD	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , NH <sub>3</sub> BCl <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	X X 1,7 X	X 5,0 5,6 - 5,8 X	2,7 - 7,7 6,5 4,0 - 4,8 3,5	10 <sup>9</sup> X X X	X 3.10 <sup>6</sup> X 7.10 <sup>6</sup>	Hexagonale Amorphe Amorphe Amorphe	32,33,34
Plasma pulsé	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , B, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	1,5 - 1,6	5,0	5,6 - 7,0	10 <sup>16</sup>	10 <sup>6</sup>	Cubique	35,36

**Tableau 3- III: Propriétés de films de nitrure de bore en fonction de la méthode de synthèse**

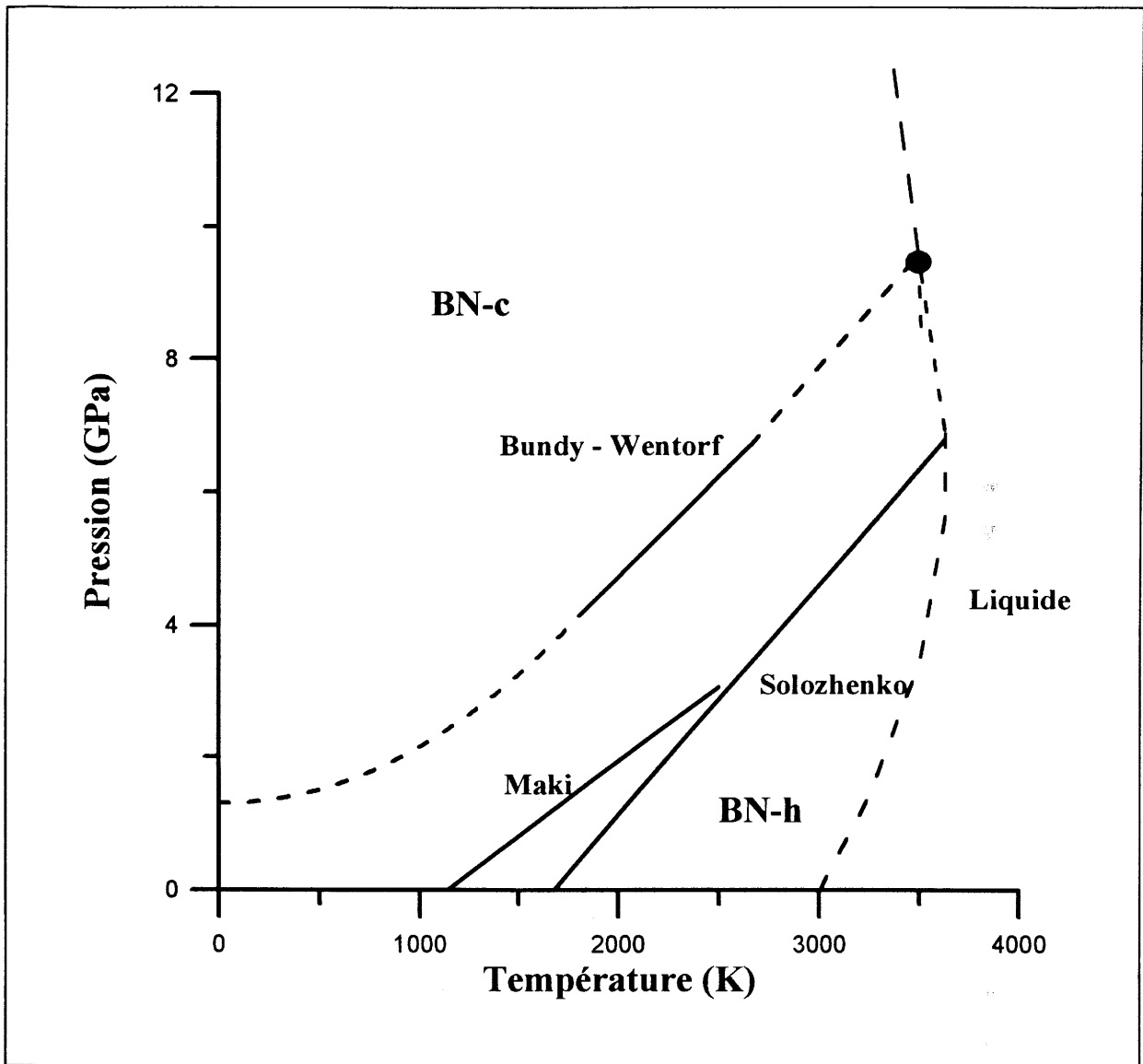
Le fait que le système bore - azote présente plusieurs composés :  $B_{53}N$ ,  $B_{39}N$  [30], ..., que le domaine de composition de BN-c soit très étroit [37,38] et qu'il soit difficile de mettre en oeuvre un agent graveur (halogène par exemple) jouant le rôle de l'hydrogène dans la préparation du diamant, contribuent certainement à la difficulté d'obtenir des couches de BN-c.

Continuer à rechercher les conditions favorables à l'élaboration de celles-ci pourrait apparaître comme un challenge peu raisonnable s'il n'avait été récemment montré que le nitrure de bore cubique, contrairement au diamant, pouvait être la variété stable du nitrure de bore à basse température.

A partir de calculs d'enthalpie libre pour un domaine de pression s'étendant de 0 - 10 GPa et de température comprise entre 0 - 4000 K, SOLOZHENKO d'une part [39] et MAKI et al. d'autre part [40] ont défini un nouveau diagramme pression - température donnant les domaines d'existence de BN-c et de BN-h (Fig. 3-5) (cf. Annexe). BN-c apparaît ainsi comme étant la variété stable du nitrure de bore à basse température.

On est ainsi conduit à admettre que les difficultés rencontrées dans la préparation de BN-c peuvent être dues à des problèmes de cinétique de nucléation. Nous avons montré dans la première partie de ce travail l'importance des caractéristiques physico-chimiques du substrat sur la nucléation du diamant. L'analyse des travaux antérieurs relatifs à BN-c montre que celles-ci n'ont jamais été prises en compte.

Il paraissait donc intéressant de rechercher les conditions d'obtention de BN-c par interaction d'un gaz réactif avec des substrats de composition et de structure susceptibles de favoriser la nucléation de BN-c.



**Fig.3- 5 :** Diagramme d'existence P,T du nitrure de bore selon BUNDY et WENTORF [1], SOLOZHENKO [39] et MAKI et al. [40].

### III-5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.P. BUNDY, R.H. WENTORF  
J. Chem. Phys. 38 [1963] 1144
- [2] L. VEL, G. DEMAZEAU, J. ETOURNEAU  
Materials Science and Engineering B 10 [1991] 149
- [3] R.C. DeVRIES  
"BN-c : Handbook of properties", General Electric Company Report, n°72 CRD 178 [1972]
- [4] R.H. WENTORF  
J. Chem. Phys. 36(8) [1962] 1990
- [5] R.H. WENTORF Jr  
J. Chem. Phys. 26 [1957] 956
- [6] J.J. BESSOT  
Surfaces 124-128 [1984] 3
- [7] J.K. HIRVONEN  
Materials Science reports 6 [1991] 216
- [8] C. WEISSMANTEL, K. BEWILOGUA, D. DIETRICH, H-J. ERLER,  
H-J. HINNEBERG, S. KLOSE, W. NORWICK, G. REISSE  
Thin Solid Films 72 [1980] 19
- [9] N. TANABE, T. HAYASHI, M. IWAKI  
Diamond and Related Materials 1[1992] 883
- [10] N. TANABE, T. HAYASHI, M. IWAKI  
Diamond and Related Materials 1[1992] 151
- [11] D.J. KESTER, R. MESSIER  
J. Appl. Phys. 72 [1992] 504
- [12] P.J. GIELISSE, S.S. MITRA, J.N. PENDL, R.D. GRIFFIS, L.C. MANSUR,  
R. MARSHALL, E.A. PASLOE  
Phys. Rev. 155 [1967] 1039
- [13] R. GEICK, C.H. PENNY, G. RUPPRECHT  
Phys. Rev. 146 [1966] 543
- [14] S. REINKE, M. KUHR, R. BECKMANN, W. KULISCH, R. KASSING  
Proc. of the Diamond Films 94 (Il Ciocco, Italie, 25 - 30 Sept. 94), à paraître
- [15] D.L. MEDLIN, T.A. FRIEDMANN, P.B. MIRKARIMI, P. REZ, M.J. MILLS,  
K.F. McCARTY  
J. Appl. Phys. 76(1) [1994] 295

- [16] K. KANEDA, K. SHIBATA  
Jpn J. Appl. Phys. 33(1A) [1994] 266
- [17] B. GORANCHEV, K. SCHMIDT, K. REICHELT  
Thin Solid Films 149(1) [1987] L77
- [18] K.H. SEIDEL, B. GORANCHEV, K. REICHELT, W. SCHAAL, H. DIMIGEN  
6<sup>th</sup> Int'I Conf. on Ion & Plasma Assisted Techniques [1987] 222
- [19] N. YAMASHITA, T. WADA  
Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 01,246,357 [89,246,357] [1989]
- [20] R.F. BUNSHAH, C. DESHPANDEY, K.L. CHOPRA, V.D. VANKAR  
US Patent Application [1985]
- [21] R.F. CHOPRA, V. AGARWAL, V.D. VANKER, C. DESHPANDEY, R.F. BUNSHAH  
Thin Solid Films 126 [1985] 307
- [22] P. LIN, C. DESHPANDEY, H.J. HOERR, R.F. BUNSHAH, K.L. CHOPRA,  
V.D. VANKAR  
Thin Solid Films 153 [1987] 487
- [23] S. MANORAMA, G.N. CHAUDHARI, V.J. RAO  
J. Phys. D : Appl. Phys. 26 [1993] 1793
- [24] Y.G. KIM, P.A. DOWEN, J.T. SPENCER, G.O. RAMSEYER  
J. Vac. Sci. Technol. A7(4) [1989] 2796
- [25] W. BORONIAN  
Mat. Res. Bull. 7 [1987] 119
- [26] G. CLERC, P. GERLACH  
Proc. 5<sup>th</sup> Int'I Conf. on Chemical Vapour Deposition, U.K., [1975] 777
- [27] J.J. GEBHARDT  
4<sup>th</sup> Int'I Conf on CVD [1973] 460
- [28] G. CONSTANT, R. FEURER  
J. Less Common Met. 82 [1981] 113
- [29] A.C. ADAMS  
J. Electrochem. Soc. 128(6) [1981] 1378
- [30] H. SAITOH, K. YOSHIDA, W.A. YARBROUGH  
J. of C.V.D. 1 [1992] 59
- [31] R.R. RYE  
J. Vac. Sci. Technol. A 9(3) [1991] 1099
- [32] S.B. HYDER, T.O. YEP  
J. Electrochem. Soc. 123(11) [1976] 1721



- [33] D.M. SCHLEICH, W.Y.F. LAI, A. LAM  
Transformation of Organometallics and Exotic Materials [1988] 174  
(M. HIGHOFF Publisher, Dordrecht)
- [34] W. SCHMOLLA, H.L. HARTNAGEL  
J. Phys. D 15(8) [1982] L95
- [35] A. CHAYAHARA, H. YOKOYAMA, T. IMURA, Y. OSAKA  
Jpn J. Appl. Phys. 26(9) [1987] L1435
- [36] A. CHAYAHARA, H. YOKOYAMA, T. IMURA, Y. OSAKA, M. FUJISAWA  
Appl. Surf. Sci. 33/34 [1988] 561
- [37] L.B. HACKENBERGER, L.J. PILIONE, R. MESSIER  
J. Vac. Sci. Technol. A 12(4) [1994] 1569
- [38] V. GONNET  
Thèse Université Bordeaux I, n° 1199 [1994]
- [39] V.L. SOLOZHENKO  
High Pressure Research 9 [1992] 140
- [40] J. MAKI, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on New Diamond Science and Technology [1991] 1051  
Ed. R. MESSIER, J.T. GLASS, J.E. BUTLER, R. ROY (M.R.S.)

## Chapitre IV

**RECHERCHE DES CONDITIONS DE FORMATION**

**DE BN-c A BASSE PRESSION**

## IV-1. METHODOLOGIE DE NOTRE DEMARCHE

Aucune des études précédentes n'a pris en compte l'influence de la structure et de la composition chimique du substrat sur la nucléation et la croissance de BN-c.

Compte tenu des résultats de notre étude concernant le diamant, il paraissait essentiel, pour faciliter le dépôt de nitrure de bore, d'assurer au niveau de la surface du substrat la sursaturation en bore et en azote.

Par ailleurs, l'étude des dépôts de diamant sur des substrats de carbone nous a montré qu'un échange pouvait intervenir entre les atomes des couches supérieures d'un substrat et les espèces présentes dans la phase gazeuse. La construction d'un réseau de nitrure de bore pouvait donc mettre en oeuvre non seulement des éléments présents dans la phase gazeuse mais aussi dans le substrat.

Par analogie avec la formation des couches de diamant, nous nous sommes proposés d'étudier les couches formées à l'interface d'un flux réactif et d'un substrat métallique comportant dans ses couches supérieures soit du bore, soit de l'azote, soit éventuellement ces deux éléments. Le flux réactif pouvait être obtenu par excitation soit thermique, soit par plasma d'ammoniac, de trichlorure de bore ou d'un mélange des deux gaz.

Il est remarquable de noter que si BN-c est particulièrement difficile à élaborer sous basse pression, ses homologues BP et BAs présentent tous deux, dans les conditions normales de température et de pression, la structure cristalline cubique de type blende (Tableau 4-I).

	<b>BN-c</b>	<b>BP</b>	<b>BAs</b>
<b>Structure</b>	blende	blende	blende
<b>Paramètre (nm) (<math>\pm 0.001</math>)</b>	0.357	0.454	0.478
<b>Distance interatomique (nm)</b>	0.157	0.197	0.207
<b>B-X (X=N, P, As) (<math>\pm 0.001</math>)</b>			

**Tableau 4- I: Caractéristiques structurales de BN-c, BP et BAs.**

L'hybridation  $sp^3$  du phosphore et de l'arsenic se fait donc plus facilement que celle de l'azote.

Bien que le paramètre de la maille de BN-c et de BP soit relativement différent, on pouvait envisager la substitution partielle ou totale du phosphore par l'azote, notamment en surface, tout en maintenant la structure de type blende.

Il nous a donc paru particulièrement intéressant d'étudier l'action sur BP de l'ammoniac soit sous forme d'un flux réactif excité thermiquement ou par plasma micro-ondes, soit sous pression.

Notre travail concernant la recherche des conditions de formation de BN-c comporte donc deux parties :

- l'une relative à l'interaction de flux réactifs avec des substrats métalliques borurés ou nitrurés,
- l'autre relative à l'action de l'ammoniac sur BP.

## **IV-2. RECHERCHE DE LA FORMATION DE BN-C SUR DES SUBSTRATS METALLIQUES PREALABLEMENT BORURES OU NITRURES.**

### **IV-2.1. CHOIX DES SUBSTRATS ET DES PRECURSEURS GAZEUX.**

Comme nous l'avons fait pour le diamant, nous nous sommes intéressés au tungstène et au molybdène. Aucun boronitride de ces métaux existant, les substrats retenus ont été  $W_2N$ ,  $Mo_2N$ , WB et MoB dont nous maîtrisons la préparation (chapitre 2, § II-9.).

Le précurseur d'azote était l'ammoniac, plus réactif que l'azote moléculaire. Ce gaz (pureté 99.99 %, Air liquide N36), avant d'être utilisé, était soigneusement desséché par passage sur du magnésium maintenu à 650 K.

Le précurseur de bore était  $BCl_3$ . Il présentait, par rapport à  $B_2H_6$ , l'avantage d'une manipulation plus aisée. Par ailleurs, la présence de chlore était susceptible, non seulement, de

graver préférentiellement BN-h à BN-c mais également par réaction avec les nitrures et les borures métalliques, à la surface du substrat, de libérer soit de l'azote, soit du bore très réactifs, les halogénures de tungstène et de molybdène étant volatils.

L'ammoniac et le trichlorure de bore étaient dilués dans de l'hydrogène, dans des proportions correspondant à 95 % d'hydrogène. Dans le cas du mélange ( $\text{NH}_3$  -  $\text{BCl}_3$  -  $\text{H}_2$ ), ceux-ci correspondaient également à 95 % d'hydrogène, l'ammoniac et le trichlorure de bore étant en proportions égales.

#### **IV-2.2. APPAREILLAGES UTILISES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.**

L'activation des mélanges gazeux se faisait soit thermiquement, soit par plasma micro-ondes.

##### **IV-2.2.1. Activation thermique du mélange gazeux**

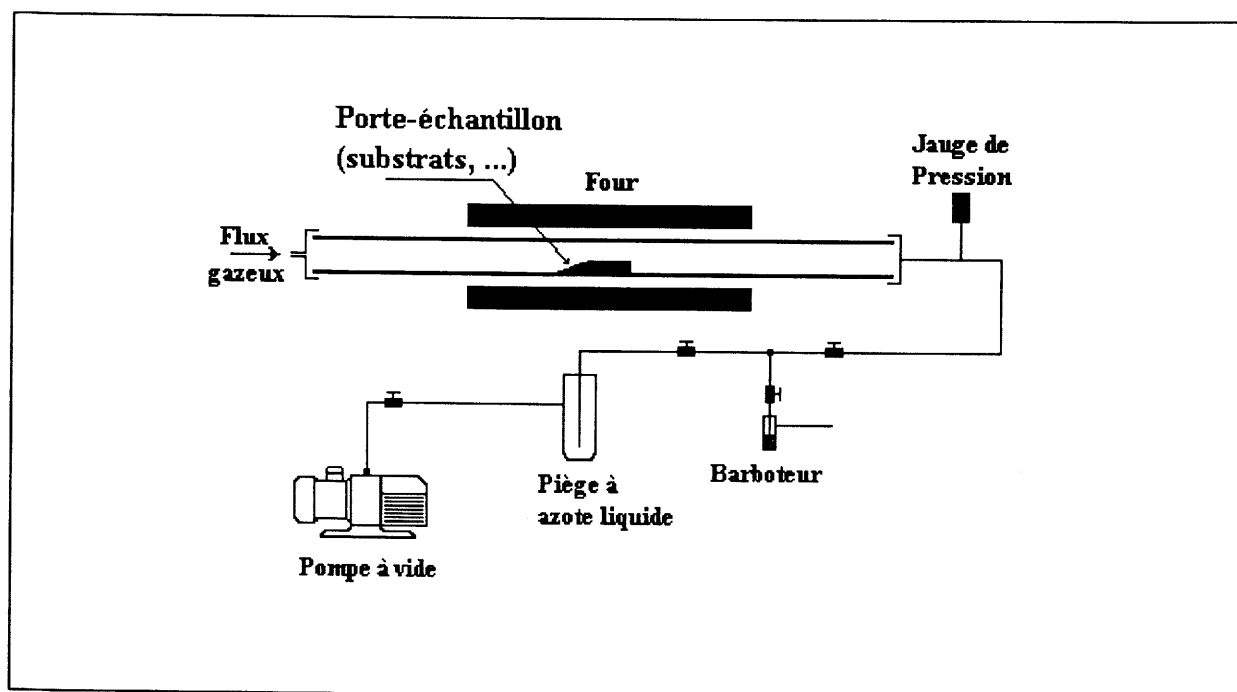
La figure 4-1 schématise l'un des dispositifs expérimentaux utilisés, le second étant celui à filament chaud décrit au chapitre 2 (§ II-3.). Le filament était alors préalablement carburé afin d'augmenter sa durée de vie lors de l'utilisation de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{BCl}_3$ .

##### **IV-2.2.2. Activation par plasma micro-ondes**

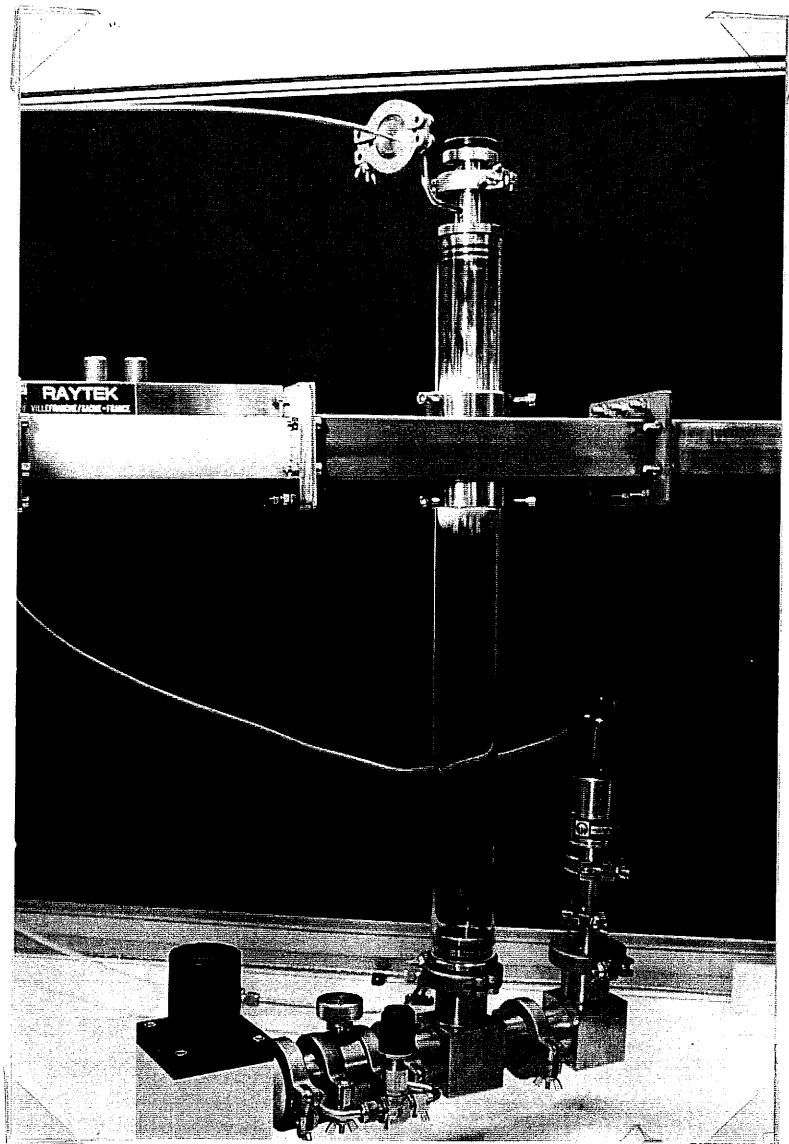
Le générateur de micro-ondes utilisé était de type Raytec (puissance maximale 2 kW). Il s'agissait d'un dispositif classique de type cavité résonnante (Fig. 4-2) et schématisé dans la première partie de ce travail (Fig. 1-15).

L'enceinte réactionnelle était un cylindre de silice vitreuse de 50 mm de diamètre, d'une hauteur de 600 mm, comportant à chaque extrémité un raccord verre - métal permettant son adaptation aux circuits d'arrivée de gaz (partie supérieure) et de leur évacuation ainsi qu'au dispositif de mesure de pression. Les gaz étaient amenés, par un tube d'acier inoxydable, jusqu'à une distance minimale de 200 mm du substrat.

Une fenêtre en quartz, située dans la partie supérieure de l'enceinte, permettait d'une part de s'assurer de la bonne position du substrat par rapport au plasma, d'autre part d'évaluer la température par pyrométrie optique.



**Fig. 4- 1:** Schéma de principe du réacteur à parois chaudes utilisé.  
 Le dispositif permettait :  
 - l'établissement du vide dans l'enceinte réactionnelle avant l'introduction du flux gazeux et avant l'introduction d'azote au moment de l'ouverture du dispositif,  
 - la circulation du flux gazeux durant le traitement du substrat.



**Fig. 4- 2:** Dispositif expérimental de plasma assisté par micro-ondes développé au laboratoire.

Le porte - échantillon, mobile, permettait de placer celui-ci en dessous du plasma, à la distance souhaitée. De cette distance dépendait la température du substrat qui était chauffé par le plasma lui-même. Cette température, qui devait être de l'ordre de 1100 K, était atteinte lorsqu'il se trouvait à environ 5 mm de la partie inférieure du plasma.

#### **IV-2.2.3. Conditions expérimentales**

Lors de l'utilisation simultanée de l'ammoniac et du trichlorure de bore, le mélange de ces deux gaz était réalisé au niveau de l'enceinte réactionnelle afin d'éviter la formation de composés d'addition entre  $\text{BCl}_3$  et  $\text{NH}_3$ , peu volatils à 298 K [1,2].

La pression des mélanges gazeux était fixée à 50 Torr (6.7 kPa) et le débit à  $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , correspondant aux conditions retenues par les auteurs antérieurs et qui, dans le cas du diamant représentaient un bon compromis entre vitesse de nucléation et de croissance.

La température des substrats, comme dans le cas du diamant, était fixée à  $1100 \text{ K} \pm 50 \text{ K}$ , les temps de réaction étant de 4 heures.

### **IV-2.3. RESULTATS**

L'expérience nous a montré que, toutes choses étant égales par ailleurs, les résultats obtenus étaient les mêmes quelle que soit l'excitation des mélanges gazeux : thermique ou par plasma micro-ondes.

Nous ne distinguerons donc pas ces deux modes d'excitation dans l'exposé des résultats.

#### **IV-2.3.1. Action de l'ammoniac sur les substrats WB et MoB.**

Après traitement sous courant d'ammoniac, l'analyse par diffraction des rayons X ne montre aucune évolution des substrats et la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'observer la formation de dépôt.



#### **IV-2.3.2. Action du trichlorure de bore sur les substrats $W_2N$ et $Mo_2N$ .**

Après réaction, l'analyse des substrats par diffraction des rayons X met en évidence, à côté des métaux et des nitrures de départ, la formation des borures WB et MoB, dont les proportions augmentent avec la durée de la réaction.

Dans les deux cas, l'analyse par microscopie électronique à balayage permet de déceler la formation d'un dépôt constitué d'amas sphériques d'un diamètre de l'ordre de 5  $\mu m$ , formés de plaquettes d'une taille voisine de 1  $\mu m$  (Fig. 4-3).

Le spectre Raman ne comporte pas de raie entre 200 et 2000  $cm^{-1}$ , seul domaine que nous pouvions explorer compte tenu de l'appareillage dont nous disposions. Il ne s'agit donc pas de BN-c ou de BN-h.

La formation du dépôt peut être liée à la présence d'azote dans le substrat. En effet, nous n'avons pas observé un tel dépôt lors de l'action de mélange  $BCl_3 - H_2$  ou de  $BCl_3 - NH_3 - H_2$  sur le tungstène et le molybdène. Il pourrait s'agir d'un composé du bore et de l'azote n'ayant pas de mode actif en Raman dans le domaine exploré. Il résulterait de l'interaction du bore et de l'azote très actif libéré du fait de la température des substrats et de la gravure par le chlore de ceux-ci. Ce point mériterait d'être approfondi car il souligne le rôle des précurseurs sur l'élaboration des phases de type "boronitrures".

#### **IV-2.3.3. Action du mélange ( $NH_3 - BCl_3 - H_2$ ) sur les nitrures et les borures de tungstène et de molybdène.**

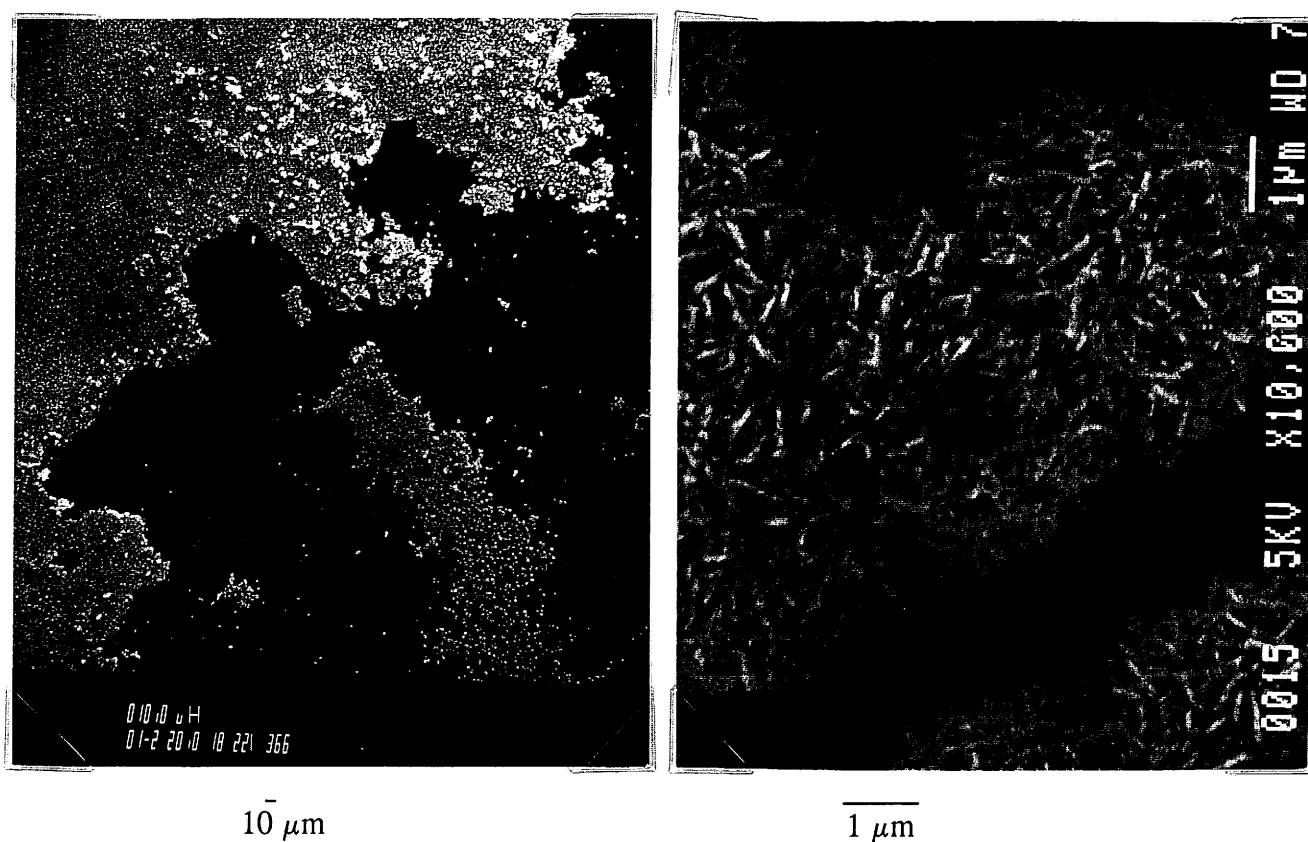
##### **Cas de $W_2N$ et $Mo_2N$**

Pour les deux nitrures, on constate la présence d'un dépôt qui se volatilise très rapidement à 300 K, ce qui ne nous a pas permis d'en déterminer la nature au travers des techniques de caractérisation conventionnelles. Il pourrait s'agir d'un dépôt comportant du bore et de l'azote analogue à celui obtenu par différents auteurs utilisant la CVD thermique [3].

L'analyse par diffraction des rayons X montre uniquement la formation des borures WB et MoB à la surface des substrats correspondants.

##### **Cas de MoB et de WB**

Dans le cas des borures, aucun dépôt n'est observé. Seules les phases de départ sont mises en évidence par diffraction des rayons X.



**Fig. 4- 3:** Film observé après l'action du trichlorure de bore sur un substrat de nitrure de molybdène.

#### **IV-2.4. CONCLUSIONS.**

Les conditions expérimentales que nous avons retenues ne nous ont pas permis d'obtenir de couches correspondant à BN-c ou BN-h.

Cependant, dans les cas où les substrats initiaux comportaient de l'azote ( $\text{Mo}_2\text{N}$  ou  $\text{W}_2\text{N}$ ), nous avons pu observer la formation de dépôts comportant du bore et de l'azote, différents selon qu'il s'agissait d'un flux réactif issu de  $\text{BCl}_3 - \text{H}_2$  ou de  $\text{BCl}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ . Ce résultat met en évidence l'importance des éléments présents dans les couches supérieures d'un substrat sur le dépôt formé à l'interface gaz - substrat et donc justifie pleinement le maintien d'efforts de recherche soutenus sur le rôle de celui-ci sur la formation de BN-c.

### **IV-3. ETUDE DE L'ACTION DE L'AMMONIAC SUR BP.**

#### **IV-3.1. ACTION DE L'AMMONIAC SOUS PRESSION INFÉRIEURE A $1.013 \cdot 10^5$ PA**

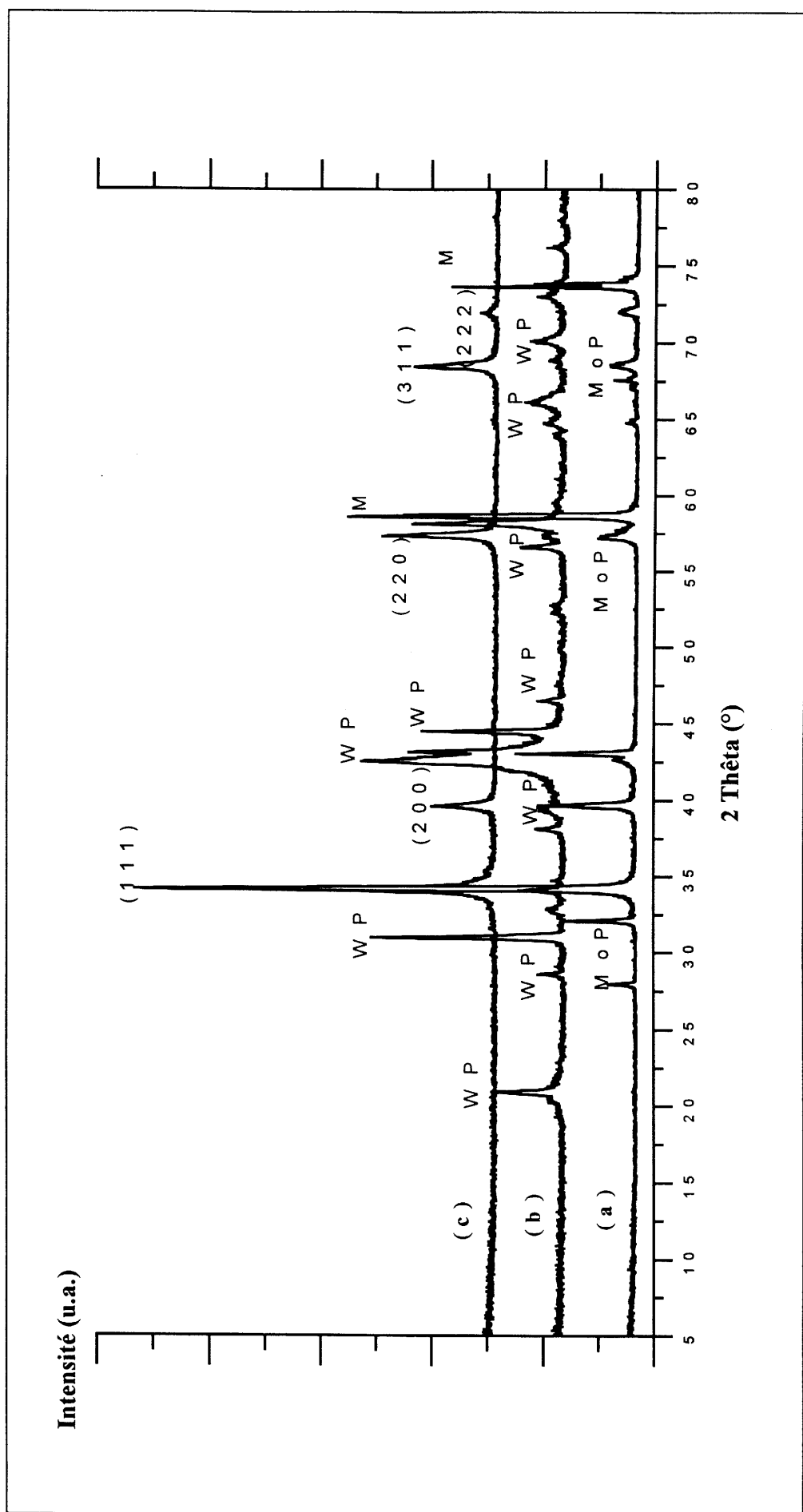
##### **IV-3.1.1. Produits de départ.**

L'ammoniac (pureté 99.99 %, Air Liquide N36) était mélangé en proportions variables à de l'azote. Avant leur utilisation, ces gaz étaient desséchés par passage au travers de magnésium maintenu à 630 K.

Le phosphore de bore était pris soit sous forme de poudre, il s'agissait alors d'un produit commercial (Alfa, 99.99%), soit sous forme de couches préparées au laboratoire.

Celles-ci étaient obtenues au travers d'un procédé de CVD thermique (appareillage Fig. 4-1) à 1250 K, sur un substrat de tungstène ou de molybdène, à partir d'un courant gazeux sous la pression de 400 Torr (53.4 kPa), constitué d'un mélange 2 % de  $\text{BCl}_3$ , 3 % de  $\text{PCl}_3$  et 95 % d' $\text{H}_2$ . Le débit était de  $2 \text{ l h}^{-1}$ .

Après dépôt, l'analyse par diffraction des rayons X montre la formation de BP ainsi que de WP ou de MoP entre le métal et le phosphore de bore (Fig. 4-4). BP était également caractérisé par spectroscopie Raman (Fig. 4-5).



**Fig. 4- 4:** Spectres de diffraction des rayons X d'un film de BP déposé sur un substrat de molybdène (a), de tungstène (b) et de BP utilisé sous forme pulvérulente (c).

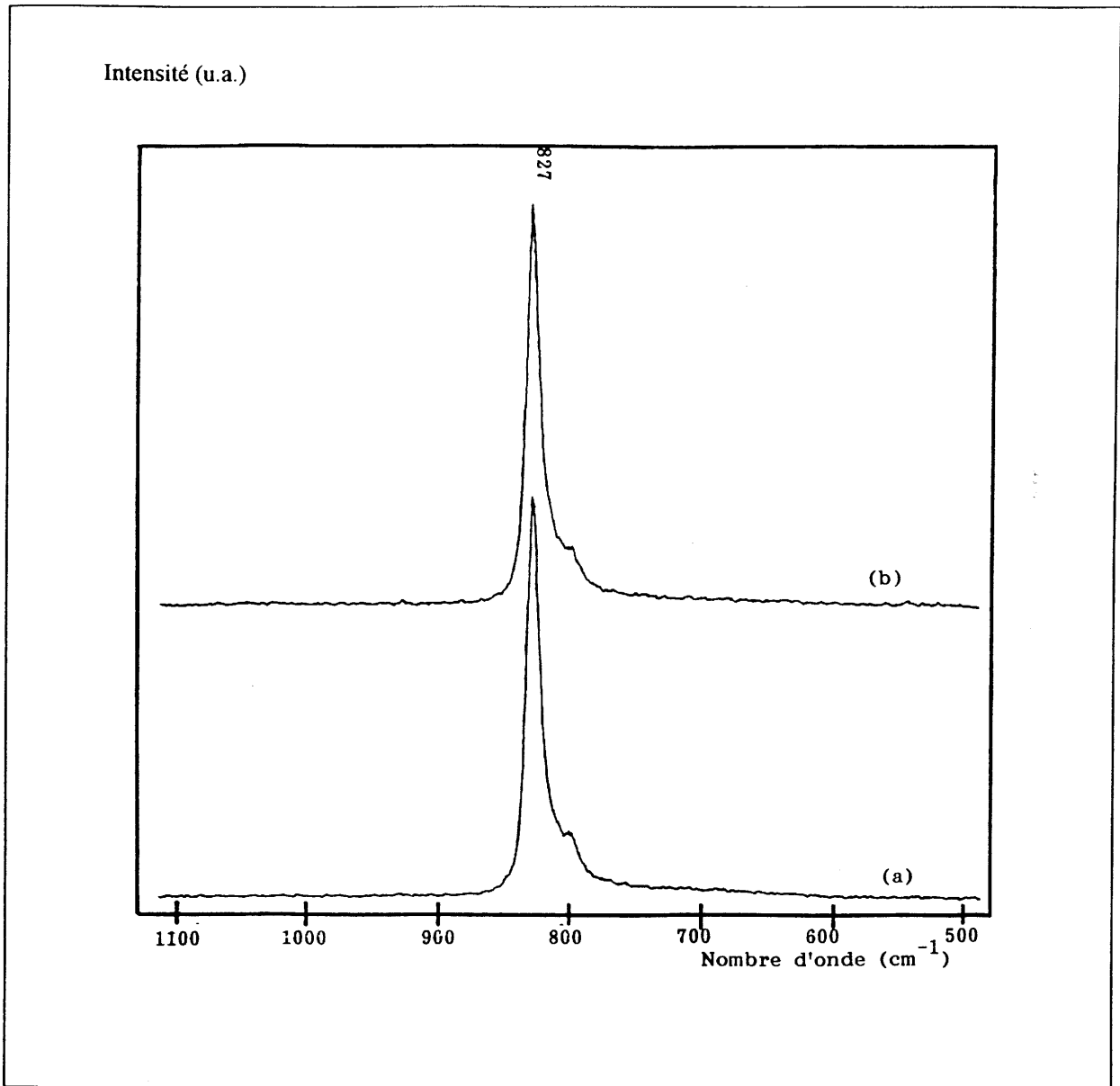


Fig. 4- 5 : Spectres Raman d'un film de BP déposé sur un substrat de molybdène (a) et de tungstène (b).

### IV-3.1.2. Activation des mélanges gazeux et conditions expérimentales.

L'activation des mélanges gazeux  $\text{NH}_3 - \text{N}_2$  était soit thermique par la mise en oeuvre de l'appareillage représenté à la figure 4-1, ou du filament chaud (Fig. 2-4), soit par plasma micro-ondes (Fig. 4-2).

Dans le cas où l'activation thermique se faisait de façon classique par passage des mélanges gazeux dans un four (Fig. 4-1), plusieurs mélanges  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  ont été utilisés sous la pression d'une atmosphère. Différentes températures comprises entre 800 et 1250 K ont été retenues.

Dans le cas où l'activation se faisait soit par filament chaud, soit par plasma micro-ondes, les proportions  $\text{NH}_3 - \text{N}_2$  étaient les mêmes que précédemment, le débit de 2 litres/heures et la pression totale maintenue à 50 Torr (6.7 kPa). La température du substrat était comprise entre 800 et 1250 K pour la technique du filament chaud, entre 1150 et  $1250 \pm 50$  K dans l'autre cas.

### IV-3.1.3. Résultats expérimentaux

#### IV-3.1.3.1. Action de différents mélanges $\text{NH}_3/\text{N}_2$ sous la pression d'une atmosphère.

Que l'on parte de BP en poudre ou en couche mince, les résultats semblent identiques. Le tableau 4-II présente ceux obtenus pour différents mélanges et températures. Le temps de réaction était de 12 h.

On note que le nitrure de bore ne se forme qu'à partir d'une température suffisamment élevée (1150 K), pour une pression d'ammoniac d'une atmosphère. Lorsque la température augmente, le nitrure de bore apparaît pour des pressions partielles d'ammoniac de plus en plus faible. Dans tous les cas, seule la variété turbostratique est observée.

<b>T(K)</b>	<b>% NH<sub>3</sub></b>	<b>% N<sub>2</sub></b>	<b>Produit(s) obtenu(s)</b>
<b>1000</b>	100	0	BP
<b>1100</b>	100	0	BP
	40	60	BP
	5	95	BP
	0	100	BP
<b>1150</b>	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP
	5	95	BP
	0	100	BP
<b>1200</b>	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP
	0	100	BP
<b>1250</b>	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP + BN-t
	0	100	BP

**Tableau 4- II :** Résultats de l'action de NH<sub>3</sub> sur BP pour différentes températures et compositions du mélange gazeux sous la pression de une atmosphère (BN-t : nitrure de bore turbostratique).

Après des temps de réaction intermédiaires (2, 4, 6 h, ...), l'analyse par diffraction des rayons X des produits en résultant montre uniquement la formation de BN-t et jamais celle de phases correspondant à une substitution partielle du phosphore par de l'azote dans la structure de type blende.

#### IV-3.1.3.2. Action de différents mélanges $\text{NH}_3/\text{N}_2$ sous basse pression.

Les travaux concernent donc la mise en oeuvre de l'appareillage à filament chaud et du plasma micro-ondes pour l'activation des mélanges gazeux et de BP à une pression de 50 Torr (6.7 kPa).

Les tableaux 4-III et 4-IV donnent les résultats obtenus à partir de ces deux techniques d'activation.

Seule la formation de BN turbostratique est observée dans tous les cas.

La température à laquelle apparaît BN-t est la même quelle que soit la technique d'activation bien que les espèces résultantes ne soient probablement pas les mêmes. On note que par rapport aux résultats obtenus sous la pression d'une atmosphère, BN-t se forme à la même température mais pour des pressions partielles d'ammoniac plus faibles.

R.C. VICKERY [4] et C. HAUSER [5] ont annoncé la formation de BN-c à partir de l'utilisation du mélange  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  (5:95) sur BP entre 1100 et 1300K, l'activation thermique se faisant de façon classique par passage du mélange gazeux dans un four. Notre étude montre qu'il n'en est rien.

Nos résultats sont en accord avec ceux de différents auteurs [6,7] qui, dans des conditions expérimentales identiques aux nôtres, n'ont pas obtenu de nitrure de bore cubique mais BN-t ou BN-h pour des températures supérieures (1200 - 1500 K).

#### **IV-3.1.4. Conclusions.**

A partir de BP, il ne semble donc pas possible de substituer l'azote au phosphore, même partiellement, en gardant la structure de type blende. Quels que soient le mode d'activation choisi et la pression partielle d'ammoniac dans le mélange gazeux  $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ , jusqu'à une pression de  $1.01 \cdot 10^5$  Pa, seule la variété BN-t est obtenue.

Il paraissait logique d'étendre l'étude précédente à des pressions plus élevées d'ammoniac.



T(K)	% NH <sub>3</sub>	% N <sub>2</sub>	Produit(s) obtenu(s)
1000	100	0	BP
1100	100	0	BP
	40	60	BP
	5	95	BP
	0	100	BP
1150	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP
	0	100	BP
1200	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP
	0	100	BP
1250	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP + BN-t
	0	100	BP

#### Activation par filament chaud

**Tableau 4- III:** Action d'un flux de NH<sub>3</sub> plus ou moins dilué dans N<sub>2</sub> sur BP pour différentes températures et compositions du mélange gazeux sous une pression de 50 Torr

T(K)	% NH <sub>3</sub>	% N <sub>2</sub>	Produit(s) obtenu(s)
1150	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP
	0	100	BP
1200	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP + BN-t
	0	100	BP
1250	100	0	BP + BN-t
	40	60	BP + BN-t
	5	95	BP + BN-t
	0	100	BP

#### Activation par plasma micro-ondes

**Tableau 4- IV :** Action de NH<sub>3</sub> sur BP pour différentes températures et compositions du mélange gazeux sous une pression de 50 Torr (BN-t : nitrure de bore turbostratique).

### IV-3.2. ACTION DE L'AMMONIAC A L'ETAT SUPERCRITIQUE SUR BP (P < 100 MPa).

#### IV-3.2.1. Techniques expérimentales.

BP, placé dans un tube ouvert en silice, était introduit dans une enceinte réactionnelle pouvant être portée à différentes températures. La tenue mécanique de celle-ci à la pression d'ammoniac est fonction de la température. A 1150 K, elle pouvait résister à une pression maximale de 100 MPa [8].

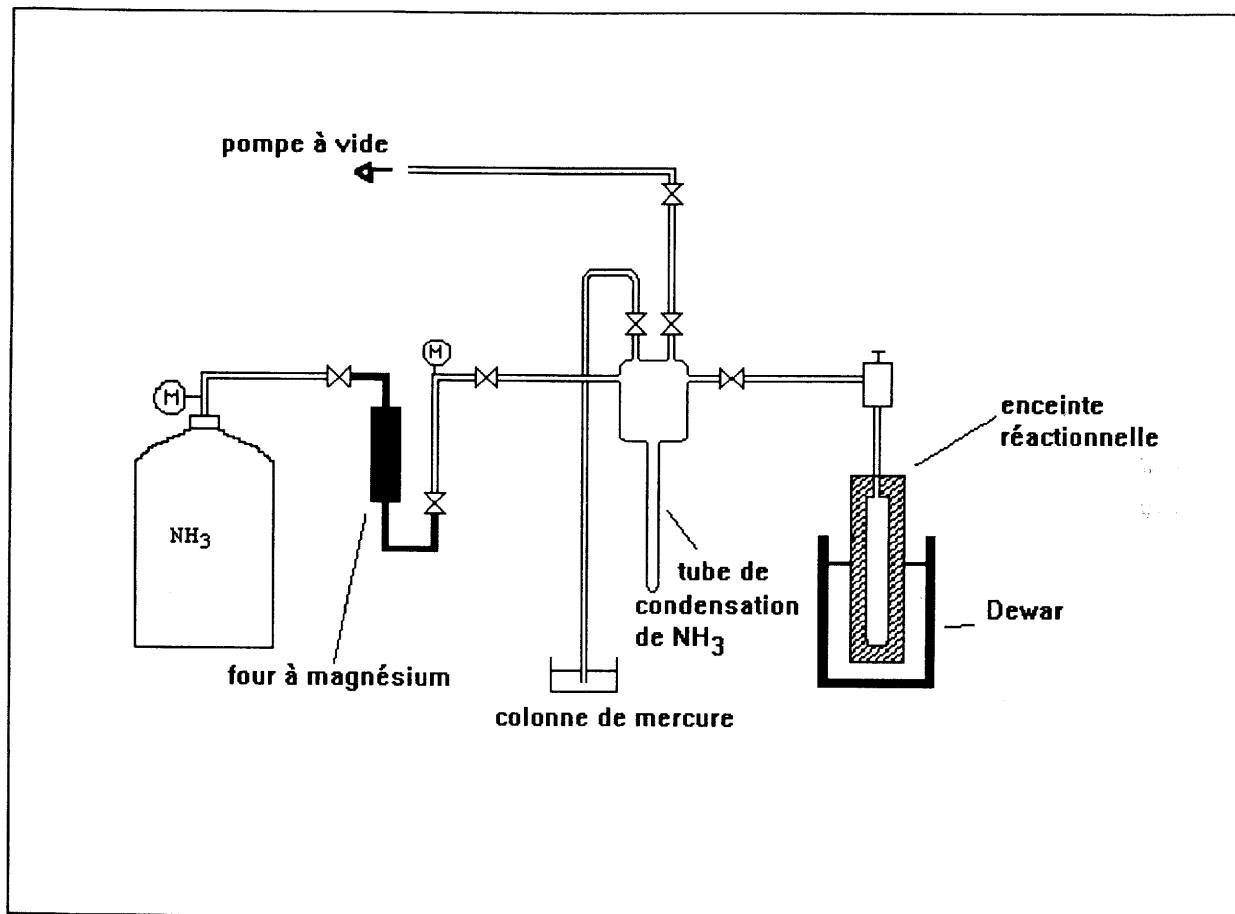
Après dégazage sous vide de l'ensemble de l'appareillage, des quantités déterminées d'ammoniac étaient condensées dans un tube intermédiaire gradué, puis transférées dans l'enceinte réactionnelle (Fig. 4-6). Celle-ci était alors isolée à l'aide d'une vanne, puis placée dans un four. L'évolution de la pression, en fonction de la température, était suivie à l'aide d'un manomètre de type BOURDON. Le temps de réaction était de 20 h.

#### IV-3.2.2. Résultats

Le tableau 4-V présente les phases obtenus pour trois températures et différentes pressions.

Produit(s) de départ	T (K)	P (MPa)	Phase(s) obtenue(s)
BP	900	14	BP
	900	21	BP
	900	100	BP
	1000	90	BP+BN-t
	1150	20	BP+BN-h
	1150	30	BP+BN-h
	1150	90	BP+BN-h
	1300	22	BP+BN-h

**Tableau 4- V : Action de NH<sub>3</sub> pour différentes pressions et températures.**



**Fig. 4- 6:** Schéma du dispositif utilisé pour l'étude de l'action de  $\text{NH}_3$  sur BP ( $P < 100 \text{ MPa}$ ).

Les observations expérimentales ne sont pas très différentes de celles observées pour une pression d'ammoniac d'une atmosphère (Tableau 4-II).

La température de début de substitution est abaissée; elle débute à une température proche de 1000 K sous une pression de 90 MPa, alors qu'elle était supérieure à 1100 K pour une pression d'ammoniac de 0,1 MPa. Le nitrure de bore obtenu est la variété turbostratique. Pour des températures supérieures, l'influence de la pression ne se traduit que par la formation de BN-h au lieu de BN-t.

Nos résultats montrent donc qu'il n'est pas possible de substituer partiellement ou totalement le phosphore par l'azote tout en maintenant la structure blende de BP, tout au moins pour une pression d'ammoniac inférieure à 100 MPa et une température de 1300 K. Seules les variétés turbostratiques ou hexagonales sont obtenues. On note que ces valeurs de la température et de la pression sont comprises dans le domaine de stabilité de BN-c proposé par SOLOZHENKO [9], mais à la limite de celui proposé par MAKI et al. [10] (Fig. 3-5).

#### IV-4. CONCLUSIONS.

Nous nous étions proposés de rechercher la formation de couches minces de nitrure de bore cubique, d'une part par CVD à partir de précurseur de bore et d'azote, d'autre part à partir de la substitution du phosphore dans BP qui présente la structure de type blende.

La mise en oeuvre de la CVD s'appuyait sur les résultats relatifs à la formation du diamant, ceux-ci soulignant l'importance des propriétés physico-chimiques des couches supérieures du substrat sur la nucléation du diamant.

L'excitation thermique ou par plasma micro-ondes du mélange gazeux en proportions diverses de  $(\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \text{BCl}_3)$  et l'utilisation de substrats nitrurés ou borurés ne nous a pas permis d'obtenir de dépôt de BN-c. Ces résultats rejoignent ceux des auteurs antérieurs qui utilisent la seule méthode CVD.

L'analyse des différents travaux tend à mettre en évidence que la formation de couches de BN-c nécessite l'utilisation d'énergie supérieure à celle correspondant à la CVD classique (thermique ou assistée par plasma). Nos résultats montrent l'intérêt de la présence en surface des substrats non seulement des borures (faible diffusion de l'azote) mais également des nitrures. Dans ce dernier cas en effet, les substrats se borurent rapidement et libèrent des quantités d'azote réactif disponibles en surface.

Les différents essais de substitution du phosphore par l'azote à partir de BP par action de l'ammoniac sous des pressions allant jusqu'à 100 MPa ne nous a pas permis d'obtenir BN-c mais BN-t et BN-h. Nos conditions expérimentales, définies par l'utilisation des appareillages classiques que nous nous étions fixés, sont proches des limites inférieures de température et de pression des domaines d'existence de BN-c et de BN-h proposés par SOLOZHENKO [9] et par MAKI [10]. Nos conclusions tendent à montrer que dans ce domaine de pression et de température, les limites d'existence de BN-c sont plus restreintes que celles annoncées.

Nos résultats, qui concernent des "basses pressions", ne remettent pas en cause l'intérêt des travaux de SOLOZHENKO et de MAKI. En effet, de récentes recherches effectuées au laboratoire ont mis en évidence la formation de BN-c dans un domaine de pression et de température (2 GPa, 1500 K) [11,12] correspondant à celui de la stabilité du nitrure hexagonal dans le diagramme généralement admis par analogie avec le carbone [13], mais appartenant au domaine de stabilité de la variété cubique tel qu'il est proposé par SOLOZHENKO [9] et par MAKI [10].

**IV-5. BIBLIOGRAPHIE**

- [1] F. MEYER, R. ZAPPNER  
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 54 [1921] 560
- [2] H. TAGAWA, K. ISHIL  
Kogyo Kagaku Zasshi 70 [1967] 617
- [3] J.J. GEBHARDT  
4<sup>th</sup> Int'l Conf. On CVD [1973] 460
- [4] R.C. VICKERY  
Nature 184 [1959] 268
- [5] C. HAUSER  
Swiss Patent CH 645, 596; 10/15/84; filed 11/14/80
- [6] G.V. SAMSONOV, T.S. BARTNISTSKAYA, S.V. MUCHNIK, K.A. LYNCHAK,  
I.I. TIMOFEEVA  
Poluchenie Svoista i Primenenie Fosfidov [1977] 60
- [7] T.S. BARTNISTSKAYA, S.V. MUCHNIK, K.A. LYNCHAK, L.A. IVANCHENKO,  
I.I. TIMOFEEVA, V.B. CHERNOGORENKO  
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater. 14(2) [1978] 197
- [8] G. DEMAZEAU  
Thèse de doctorat ès-Sciences, Université BORDEAUX I, N° 419 [1973]
- [9] V.L. SOLOZHENKO, V. Ya LEONIDOV  
Zhurnal Fizicheskoi Khimii 62 [1988] 3145  
traduit Russian Journal of Physical Chemistry 62(11) [1988]
- [10] J. MAKI, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
New Diamond science and Technology [1991] 1051  
Ed. R. MESSIER, J.T. GLASS, J.E. BUTLER, R. ROY (MRS Pittsburg Pennsylvania, USA)
- [11] G. DEMAZEAU, V. GONNET, V. SOLOZHENKO, B. TANGUY, H. MONTIGAUD  
Brevet CNRS N°94 11132 [1994]
- [12] V. GONNET  
Thèse de l'Université BORDEAUX I, N° 1199 [1994]
- [13] F.P. BUNDY, R.H. WENTORF  
J. Chem. Phys. 38 [1963] 1144

## **CONCLUSIONS GENERALES**

Les objectifs de cette étude étaient de trois ordres :

- définir un certain nombre de paramètres physico-chimiques caractéristiques du substrat,
- mettre en évidence leur influence sur la nucléation et la croissance de couches minces de diamant,
- étendre ces résultats à l'obtention de nitrure de bore cubique.

La première partie de ce travail était plus particulièrement consacrée au dépôt de diamant.

Le chapitre I a tout d'abord permis de rappeler les différentes structures cristallines du carbone, puis un historique de la synthèse du diamant a été présenté afin de re-situer les recherches actuellement entreprises.

La théorie de la nucléation a ensuite été développée pour déterminer les principaux facteurs physico-chimiques aptes à jouer un rôle sur la germination de couches minces, en outre les principales techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ont été décrites.

Enfin dans une dernière partie, les propriétés physico-chimiques du diamant ont été rappelées afin de mettre en évidence que leur recouvrement débouchait sur de nombreuses applications à court, moyen ou long terme.

Dans un second chapitre, nous avons sélectionné les substrats utilisés pour le dépôt de film de diamant. Ce choix a été guidé par la possibilité ou non de former, dans les couches supérieures, des phases contenant du carbone et s'est porté sur trois métaux de transition : le tungstène, le molybdène et le cuivre.

Des dépôts ont alors été réalisés en étudiant plus particulièrement l'influence de la concentration en carbone près de la surface du substrat. Pour cela le rôle des carbures (carbone lié chimiquement) ainsi que d'un dépôt de carbone à la surface (carbone "libre") ont été évalués. Cette étude a mis en évidence un accroissement de la densité de nucléation et un



changement de morphologie des cristallites analogue à celui observé quand le pourcentage de méthane introduit dans la phase gazeuse augmente progressivement. Ce comportement a pu être relié aux coefficients de diffusion du carbone au sein du substrat par comparaison avec des dépôts effectués sur des substrats constitués d'un film mince métallique déposé sur un disque de graphite.

Dans une dernière partie, nous avons entrepris de limiter cette diffusion par la modification de la composition chimique de couches superficielles des substrats. Pour cela, les nitrures et les borures de tungstène et de molybdène ont été utilisés comme couches superficielles. Les résultats obtenus ont mis en évidence un accroissement de la densité de nucléation.

Le rôle de l'état de surface du substrat a également été étudié au travers de la présence d'oxygène dans les couches supérieures du substrat et par l'action d'une attaque acide.

Le fait d'incorporer de l'oxygène en tant qu'élément constitutif du substrat sous forme d'oxyde a permis de montrer que lors de sa désorption thermique, il conduisait à une restructuration de la surface facilitant sa carburation et donc la nucléation de diamant.

La seconde partie de ce mémoire était consacrée plus particulièrement à l'obtention du nitrure de bore cubique en couches minces.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a été réalisée afin de résumer l'essentiel des travaux antérieurs. Il en résulte que l'élaboration de films de nitrure de bore n'est pas aussi aisée que celle de diamant. Ces difficultés peuvent être attribuées au domaine étroit, en composition, de la phase cubique d'une part et également à la différence de nature des liaisons chimiques B-N et C-C.

A partir des enseignements tirés des travaux antérieurs et des conclusions de nos travaux mettant en évidence pour le dépôt de diamant, le rôle du substrat, plusieurs matériaux ont été proposés (principalement des borures et des nitrures) comme étant susceptibles de favoriser la croissance de BN-c.

Ainsi la recherche des conditions de formation du nitrure de bore cubique par action soit d'une espèce azotée en phase gazeuse sur des substrats borurés, soit d'une espèce borurée en phase gazeuse sur un substrat nitruré, soit d'un mélange gazeux contenant les deux espèces

sur différents substrats a été entreprise. Dans les conditions expérimentales mises en oeuvre, BN-c n'a pu être stabilisé.

Sur la base des calculs thermodynamiques effectués par SOLOZHENKO et MAKI, une autre démarche a alors été suivie.

Elle consistait à mettre en oeuvre la substitution au sein de BP (facile à préparer en couches minces) du phosphore par de l'azote en utilisant un flux nitrurant ( $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ ). Seule la formation de nitrure de bore amorphe ou hexagonal a été mise en évidence.

Des essais en ammoniac à l'état supercritique (moyenne pression) ont également été entrepris, mais seuls BN-t et BN-h ont été observés.

Ces résultats suggèrent que le domaine de stabilité de la phase cubique défini à partir des calculs thermodynamiques ne s'étend pas jusqu'à la pression ordinaire bien que des problèmes d'ordre cinétique puissent jouer un rôle important. Cependant, des travaux réalisés très récemment au laboratoire, à des pressions moyennes ( $1.7 < P < 3.5$  GPa), ont montré la formation de BN-c dans une zone P, T correspondant à ces calculs mais où BUNDY et WENTORF avaient annoncé uniquement la présence du nitrure de bore hexagonal.

**ANNEXE**

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DU NITRURE DE BORE**

Actuellement, BN-c à l'état massif n'est obtenu que dans des conditions de très hautes pressions (5-8 GPa) et de hautes températures (1200-1700°C). Les différentes tentatives pour l'obtenir en couches minces n'ont conduit qu'à des matériaux mal définis.

De récents travaux théoriques concernant l'étendue des domaines de stabilité thermodynamique des différentes variétés allotropiques de BN montrent que BN-c pourraient, dans les conditions normales de pressions et de températures, être la forme stable du nitrure de bore. Une telle conclusion permet donc d'envisager la préparation de BN-c dans des conditions thermodynamiquement moins sévères que celles retenues actuellement, le seul problème posé étant d'ordre cinétique.

Ce sont BUNDY et WENTORF qui proposèrent en 1963, le premier diagramme P,T du nitrure de bore par analogie avec celui du carbone [1]. La courbe délimitant les domaines d'existence des deux formes BN-h et BN-c dans la région des basses températures et des basses pressions était issue de la courbe d'équilibre entre le graphite et le diamant du diagramme P,T du carbone. Par ailleurs, la valeur de l'enthalpie de transformation  $\Delta H_{tr(298.15K)}^0$  de la forme hexagonale en la forme cubique, était mal connue [2].

## A-1. LES TRAVAUX DE V. SOLOZHENKO ET AL.

Le premier objectif était la détermination de l'enthalpie de formation du nitrure de bore cubique et d'en déduire l'enthalpie de transformation de BN-h en BN-c.

Pour cela, une première série de mesures concernant la capacité calorifique  $C_p$  de chaque variété du nitrure de bore dans la gamme de températures 4-1100K, a été réalisée.

Ces données expérimentales ont été traitées selon l'approche de RESHETNIKOV [3]:

$$C_p^0(T) = \delta_0 \left[ \frac{T^2}{T^2 + \delta_1 T + \delta_2} \right], \quad \text{où } \delta_i \text{ représente les coefficients de}$$

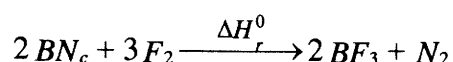
RESHETNIKOV, et sont donnés au Tableau A-I pour chaque variété de nitrure de bore.

	$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_2$
<b>BN-h</b>	53.63023	68.87958	36927.910
<b>BN-c</b>	46.83548	-11.66081	66261.937

Tableau A- I : Coefficients de RESHETNIKOV pour les différentes variétés de nitrure de bore cubique.

Par cette méthode, SOLOZHENKO [4] a pu alors extrapoler la capacité calorifique aux températures plus élevées pour couvrir ainsi le domaine allant de 4 à 1700K.

L'enthalpie de formation du nitrure de bore cubique (comme celle du BN-h) a été déterminée à l'aide d'un calorimètre au fluor à partir de la réaction :



La connaissance des enthalpies de formation  $\Delta H_f^0$  de  $\text{F}_2$ ,  $\text{BF}_3$ , et  $\text{N}_2$ , des différentes capacités calorifiques, ainsi que la mesure de l'enthalpie de réaction  $\Delta H_r^0$  ont permis de déduire une valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation du nitrure de bore cubique :

$$\Delta H_{f(298,15\text{K})}^0(\text{BN}_c) = -267 \pm 2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La même démarche fut suivie pour la détermination de l'enthalpie standard de formation de BN-hexagonal. :  $\Delta H_{f(298,15\text{K})}^0(\text{BN}_h) = -251 \pm 2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

La connaissance des enthalpies standards de formation, des capacités calorifiques ainsi que leurs variations avec la température, a donc permis l'évaluation de l'enthalpie standard de la transformation de BN-h en BN-c:

$$\Delta H_{tr(298,15\text{K})}^0[\text{BN}_h \rightarrow \text{BN}_c] = -16 \pm 3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

En ce qui concerne les entropies, les valeurs des chaleurs spécifiques dans le domaine des basses températures (4-298,15K) ont permis d'obtenir l'entropie standard  $S_{(298,15\text{K})}^0$  des différentes variétés de nitrure de bore, et d'en déduire l'entropie  $\Delta S_{tr(298,15\text{K})}^0$  correspondant à la transformation de BN-h en BN-c:

$$\Delta S_{tr(298,15\text{K})}^0[\text{BN}_h \rightarrow \text{BN}_c] = -8.2 \pm 0.2 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

A partir de cette valeur, l'énergie de GIBBS  $\Delta G_{tr(298,15\text{K})}^0$  de la transformation de BN-h en BN-c a pu être évaluée :

$$\Delta G_{tr(298,15\text{K})}^0[\text{BN}_h \rightarrow \text{BN}_c] = -13.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ce résultat conduit à conclure que **le nitrure de bore cubique serait la forme stable dans les conditions normales de température et de pression.**

La variation thermique de  $\Delta G_{tr}^0$  pour la transformation polymorphique de BN-h en BN-c dans la gamme de températures 0-1700K a été déterminée à partir des valeurs expérimentales précédentes. Il apparait que le nitrure de bore cubique est stable jusqu'à 1600K sous une pression de 0,1 MPa ( $\Delta G_{tr}^0[BN_h \rightarrow BN_c] < 0$ ). Le domaine de stabilité thermodynamique du nitrure de bore cubique est donc complètement différent de celui avancé par BUNDY et WENTORF [1] (Fig.A-1) pour lequel la courbe d'équilibre entre BN-h et BN-c coupe par extrapolation l'axe des pressions à 1.3 GPa.

La variation de l'énergie de GIBBS pour la transformation de BN-h en BN-c dans les domaines de pressions (0-10 GPa) et de températures (0-4000K) est la suivante :

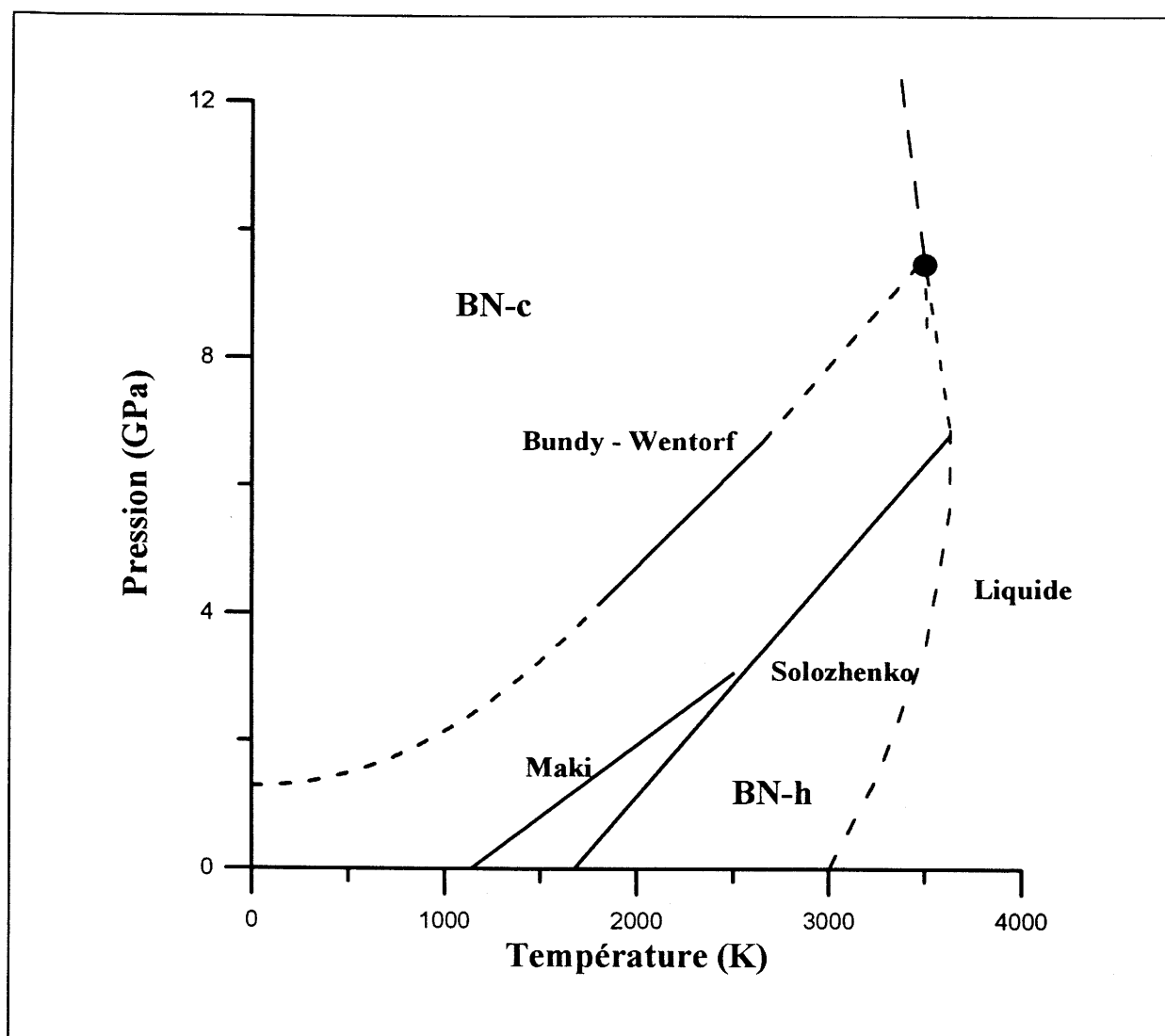
$$\Delta G_{tr}(T, P) = \Delta G_{tr(298.15K)}^0 + \int_{298.15}^T \Delta C_p^0(T) dT - T \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_p^0(T)}{T} dT + \int_0^P \Delta V(T, P) dP,$$

où  $V(T, P)$  représente le volume molaire, qui a été déterminé, dans le domaine des hautes pressions et hautes températures, par l'approximation de MURNAGHAN [5].

La courbe d'équilibre entre ces deux variétés cristallines du nitrure de bore est représentée à la figure A-1. Le diagramme d'équilibre (P, T) proposé par LEONIDOV et al. [6] laisse donc présager de nouvelles voies de synthèse du nitrure de bore cubique dans des conditions de plus basses pressions que celles actuellement utilisées. Il ne faut toutefois pas oublier le rôle décisif du facteur cinétique au cours de toutes les transformations polymorphiques.

## A-2. LES CALCULS THERMODYNAMIQUES DE MAKI ET AL.

Ces calculs thermodynamiques [7], plus récents que ceux de SOLOZHENKO et al. [2], conduisent à un domaine de stabilité de BN-c proche de celui défini précédemment, la principale différence étant un abaissement de la température maximale de stabilité: 1200K au lieu de 1600K (Fig.A-1).



**Fig. A- 1 :** Courbes délimitant les domaines d'existence entre les variétés cubique et hexagonale du nitrure de bore selon BUNDY et WENTORF [1], SOLOZHENKO et al. [2] et MAKI et al. [7].

### A-3. BIBLIOGRAPHIE

- [1] F.P. BUNDY, R.H. WENTORF  
J. Chem. Phys. 38 [1963] 1144
- [2] V.L. SOLOZHENKO, V. Ya LEONIDOV  
Russian Journal of Physical Chemistry 62(11) [1988] 1646
- [3] M.A. RESHETNIKOV  
Zh. Neorg. Khimii 11 [1966] 1489
- [4] V.L. SOLOZHENKO  
Thermochimica Acta 218 [1993] 221
- [5] F.D. MURNAGHAN  
Proc. Nat. Acad. Sci. 30 [1944] 244
- [6] V. YA LEONIDOV, I.V. TIMOFEEV, V.L. SOLOZHENKO, I.V. RODIONOV  
Zhur. Fiz. Khim. 61(10) [1987] 2851
- [7] J. MAKI, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
New Diamond science and Technology [1991] 1051



