



HAL
open science

Nano films de Diamond Like Carbon : Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de l'influence des paramètres de dépôt sur leurs structures et leurs propriétés

Matthieu Matringe

► **To cite this version:**

Matthieu Matringe. Nano films de Diamond Like Carbon : Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de l'influence des paramètres de dépôt sur leurs structures et leurs propriétés. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI028 . tel-03253718

HAL Id: tel-03253718

<https://theses.hal.science/tel-03253718>

Submitted on 8 Jun 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Matthieu MATRINGE

Thèse dirigée par **Léa DI CIOCCIO** et
Co-encadrée par **Mathieu BERNARD**

Préparée au sein du **Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information (CEA-LETI, Grenoble)**
dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production (I-MEP2, Grenoble)**

Nano-films de Diamond-Like Carbon :

Elaboration par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisations de l'influence des paramètres de dépôt sur leurs structures et leurs propriétés

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Pr. Etienne GHEERAERT

Professeur, Institut Louis Néel, Grenoble - Président du jury

Dr. Gabriel FERRO

Directeur de recherche, Université Claude Bernard, Lyon - Rapporteur

Pr. Christophe DONNET

Professeur, Université Jean Monnet, Saint-Etienne - Rapporteur

Dr. Sylvie CONTRERAS

Chargée de recherche, Université de Montpellier - Examinatrice

Dr. Léa DI CIOCCIO

Ingénieure de recherche, CEA-Leti, Grenoble - Directrice de thèse

Dr. Mathieu BERNARD

Ingénieur de recherche, CEA-Leti, Grenoble - Co-encadrant de thèse



*À ma grand-mère, Colette Matringe,
qui était toujours très fière de moi
quand je lui expliquais que j'étais en thèse.*

Comme tout travail de thèse est factuellement le résultat de la collaboration de nombreuses personnes, je tiens à ouvrir ce manuscrit en remerciant tous ceux qui m'ont apporté leur aide durant ces trois années. De plus, comme on peut le voir dans la littérature (oui je sais, je dois éviter d'utiliser ce poncif quand je fais des citations, je vais essayer de limiter son usage dans le reste du manuscrit), les remerciements sont la partie la plus intéressante à lire dans une thèse¹, donc je vais essayer de faire ça bien.

Pour commencer, je vais ouvrir le bal en remerciant Mathieu BERNARD qui a été mon encadrant durant ces 3 années. Merci du fond du cœur pour le temps que tu m'as accordé, ton soutien et ta bienveillance. Merci aussi pour les discussions autour de notre passion commune des jeux de société, après certains points de thèse! Ensuite, je tiens à remercier Léa DI CIOCCIO, qui a dirigé cette thèse, pour ses conseils avisés et ses remarques toujours justes. Merci aussi d'avoir su me redonner confiance dans la qualité de mon travail au moment où j'en doutais.

Je tiens également à remercier les membres de mon jury, en commençant par les deux rapporteurs, le Pr. Christophe DONNET et le Dr. Gabriel FERRO, pour le temps passé à relire ma thèse et écrire leurs rapports qui m'ont été très utiles pour préparer la soutenance. Merci aussi au Dr. Sylvie CONTRERAS d'avoir accepté d'être examinatrice et enfin au Pr. Étienne GHEERART pour avoir présidé le jury de soutenance. Merci à tous pour les nombreux commentaires et questions posées lors de la soutenance!

Je remercie aussi Cecile MOULIN et Philippe RODRIGUEZ pour leur accueil dans le Labo Jour du SDEP, passer plus de 3 ans dans ce laboratoire a vraiment été une chance. Merci aussi à tous les collègues que j'ai eu l'occasion de côtoyer au SDEP et ailleurs. En particulier Magali TESSAIRE, grand maître Jedi de la CT200, pour avoir formé le jeune padawan que je suis, sur cet équipement de dépôt quelquefois capricieux. Merci également à Jérémy BESSON et Vincent BARRET pour leurs nombreuses opérations de maintenance sur les différents équipements de dépôt, je ne suis pas sûr que j'aurais eu le temps de finir cette thèse sans leur aide. Mes remerciements vont aussi à Denis ROUCHON qui m'a permis de progresser dans ma maîtrise de la spectroscopie Raman. De même, je remercie Eugénie, Anass et Olivier du pôle XPS pour leurs nombreux conseils sur cette méthode de caractérisation. Un grand merci aussi à toute l'équipe du projet MUSCA et en particulier à son instigatrice, Anne GHIS. Cette collaboration aura permis d'apporter un côté concret à mes résultats ce qui, je pense, est extrêmement important!

Je remercie bien sûr mes collègues de bureau : Mathias l'autre thésard matériau, Alan l'alternant et Bob le chimiste avec qui j'ai partagé le bureau 433 pendant un moment. Je n'oublie pas non plus Stéphane, Jeremy, Julien et Louis-David que j'ai côtoyé moins longtemps. Merci aussi aux autres "jeunes" du service : Virginie, Chara, Martina, Damien, Rémi et particulièrement Charly pour tous les conseils en rédaction de thèse. Sans oublier ceux qui les ont précédés : Melany, Marion, JB, Sylvain, Philippe ... Merci aussi au petit groupe rencontré grâce à AITAP, à savoir, sans compter les personnes déjà citées, Iris, Ji,

1. Charly FONTAINE. Analyse par XPS d'empilements High-K Metal Gate de transistors CMOS et corrélation des décalages d'énergie de liaison aux tensions de seuil. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. NNT : 2019GREAT011. tel- 02336807

Kévin, Alexis, Jey, Anthony, Thomas et Quentin, grâce à qui j'ai passé des moments forts sympathiques, que ce soit à des afterworks, au sommet de la Bastille ou devant une partie de Mølky au PPM.

Je n'oublie pas non plus mes amis d'avant ma thèse qui m'ont soutenu durant cette période, particulièrement mes colocataires Camille, Antoine et Bastien (et notre chat, Pixel, pour les séances de ronron-thérapie) ainsi que Léa et Axel chez qui j'ai passé pas mal de temps et qui m'ont bien aidé en relisant certains passages (surtout Léa, sans son regard aiguisé il y aurait beaucoup plus de phrases sans queue ni tête dans ce manuscrit).

Bien entendu, je remercie mes parents chez qui j'ai rédigé ce manuscrit, et qui, de fait, m'ont (très bien) épaulé lors de cette épreuve. Je dois avouer que pouvoir compter sur deux docteurs es science à la maison, pendant la rédaction, ça aide!

En plus de toutes ces personnes, il y a aussi les grands oubliés des remerciements, nos amies les machines! Effectivement, sans leur bonne volonté (ou pas) je n'aurais pas pu mener à bien les différents dépôts et caractérisations réalisés durant ce travail de thèse. Je tiens donc à remercier la CT200 et la CLN200, qui même si elles se sont révélées parfois capricieuses, m'ont permis de réaliser de très beaux échantillons de DLC. Je n'oublie pas non plus les différents spectromètres qui m'ont permis de réaliser les mesures XPS, Raman et XRR. Je remercie aussi mon premier ordinateur, GRE 049673, pour m'avoir vaillamment servi pendant 2 ans et 11 mois avant de passer le relais à l'ordinateur portable GRE 064589. Je remercie aussi mon PC personnel, qui m'a bien dépanné lors des périodes de télétravail avant la réception de ce portable.

Et bien sûr, le plus important pour finir, je remercie Amandine, ma compagne, pour avoir réussi à me supporter tout ce temps!

Nomenclature

Acronymes

a-C Carbone amorphe

a-C:H Carbone amorphe hydrogéné

a-C:N Carbone amorphe azoté

AFM Microscope à force atomique

CEA Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

CMUT Transducteur Ultrasonic Micro-usiné Capacitif

CVD Dépôt chimique en phase vapeur

DCOS Département des Composants Silicium

DHM Microscope à holographie numérique

DLC Diamond-Like Carbon

DOS Densité d'états électroniques

DPFT Département des Plateformes Technologies

DSYS Département Systèmes

ECR Résonance cyclotron électronique

FWHM Largeur à mi-hauteur

HiPIMS Pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance

IBD Dépôt par faisceau d'ions

IRIG Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble

LETI Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information

MEMS Microsystèmes Electro-Mécaniques

MUSCA Microtransducteurs UltraSonores en Carbone Amorphe

PECVD Dépôt chimique en phase vapeur amélioré par plasma

PLD Dépôt par ablation laser pulsé

PVD Dépôt physique en phase vapeur

RF Radio Fréquence

sccm Centimètres cube standard par minute

ta-C Carbone amorphe tétraédrique

ta-C:H Carbone amorphe tétraédrique hydrogéné

TEM Microscope électronique en transmission

XPS Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X

XRR Réflectométrie des rayons-X

Symboles

α Polarizabilité induite

\vec{E} Champ électrique

e Charge élémentaire, $e = 1,60217662 \times 10^{-19} \text{ C}$

E_d Seuil de déplacement : Énergie nécessaire minimale à ion incident pour déplacer un atome d'un site lié (eV)

E_I Énergie d'ionisation (eV)

E_i Énergie des ions (eV)

E_L Énergie de liaison (eV)

E_{opt} Gap optique (eV)

E_p Seuil de pénétration : Énergie à partir de laquelle un ion incident peut pénétrer une surface (eV)

F Flux.

h Constante de *Plank*, $h = 6,62607004 \times 10^{-32} \text{ J} \cdot \text{s}^{-1}$

K Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{mK}^{-1}$)

k Coefficient de réflexion

\mathcal{N}_A Nombre d'*Avogadro*, $\mathcal{N}_A = 6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

k_b Constante de *Boltzman*, $k_b = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

L_a Longueur de corrélation dans le plan (m)

λ Libre parcours moyen : Distance moyenne entre deux collisions (m)

λ Longueur d'onde (nm)

n Indice de réfraction

ν Fréquence (Hz)

\vec{P} Moment dipolaire

ϕ Fraction d'ions

R Constante des gaz parfaits, $R = 8,3144621 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

S Rendement de pulvérisation

T_s Température du substrat (°C)

\vec{u} Champ de déplacement : Distance la plus courte entre la position initiale et finale d'un point P (m)

Sommaire

Remerciements	iii
Nomenclature	iii
Introduction générale	1
Bibliographie	4
I. Contexte et état de l'art	6
I.1. Généralités sur les DLCs	6
I.1.1. L'élément carbone	6
I.1.1.1. Intérêt	7
I.1.1.2. Structure électronique	8
I.1.1.3. Formes allotropiques du carbone	8
I.1.2. Les matériaux DLC	12
I.1.2.1. Structure et classification	12
I.2. Élaboration des matériaux DLCs	15
I.2.1. Mécanisme de dépôt	15
I.2.1.1. Historique des évolutions du modèle	15
I.2.1.2. Description du modèle actuel	16
I.2.2. Principales méthodes d'élaboration	19
I.2.2.1. PECVD	19
I.2.2.2. Dépôt par faisceau d'ions	20
I.2.2.3. Dépôt par laser pulsé	21
I.2.2.4. Pulvérisation cathodique	21
I.2.2.5. Pulvérisation assistée par magnétron	22
I.2.2.6. HiPIMS	23
I.3. Propriétés des DLC	23
I.3.1. Mécaniques	23
I.3.2. Opto-électroniques	25
I.3.2.1. Conductivité électrique	25
I.3.2.2. Transmission optique	26
I.3.3. Thermiques	27
I.3.3.1. Conductivité thermique	27
I.3.3.2. Stabilité thermique	28
I.4. Conclusion	29
Bibliographie	31

II. Méthodes expérimentales	36
II.1. Élaboration par pulvérisation cathodique magnétron	36
II.1.1. Le plasma	37
II.1.1.1. Création de la décharge	37
II.1.1.2. Entretien de la décharge	38
II.1.1.3. Énergie des ions	38
II.1.2. Pulvérisation	39
II.1.2.1. Interactions au niveau de la cible	39
II.1.2.2. Rendement de pulvérisation	39
II.1.2.3. Amélioration de la pulvérisation	40
II.1.3. Le dépôt	42
II.1.3.1. Libre parcours moyen	42
II.1.3.2. Vitesse de dépôt	43
II.1.4. Paramètres de dépôt	43
II.1.5. Équipements utilisés	45
II.1.5.1. Fonctionnement d'un équipement en salle blanche	45
II.1.5.2. Alliance Concept Cluster Tool 200	46
II.1.5.3. Evatec Clusterline 200	47
II.1.5.4. Comparaison	48
II.2. Principales techniques de caractérisation	49
II.2.1. Réflectométrie des rayons X	49
II.2.1.1. Principe	49
II.2.1.2. Équipement	50
II.2.2. Spectroscopie Raman	51
II.2.2.1. Principe	52
II.2.2.2. Équipement	54
II.2.2.3. Analyse des spectres	57
II.2.3. Spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X	63
II.2.3.1. Principe	64
II.2.3.2. Équipement	67
II.2.3.3. Analyse des spectres	69
II.3. Conclusion du chapitre	74
Bibliographie	75

III. Caractérisation de la structure et des propriétés des films DLC ultraminces	78
III.1. Protocole expérimental	78
III.1.1. Descriptions des études réalisées	78
III.1.2. Prise en compte de la variabilité	79
III.1.3. Échantillons de référence	80
III.2. Études systématiques	81
III.2.1. Effet de l'épaisseur	81
III.2.1.1. Échantillons utilisés	81
III.2.1.2. Caractérisation des films de moins de 10 nanomètres	82
III.2.1.3. Évolution de la structure	83
III.2.1.4. Évolution des propriétés	84
III.2.2. Effet de la puissance	85
III.2.2.1. Conditions de dépôt	85
III.2.2.2. Évolution de la structure	86
III.2.2.3. Évolution des propriétés	88
III.2.3. Effet de la post-ionisation	90
III.2.3.1. Conditions de dépôt	90
III.2.3.2. Évolution de la structure	91
III.2.3.3. Évolution des propriétés	94
III.2.4. Effet de la température	95
III.2.4.1. Conditions de dépôt	95
III.2.4.2. Évolution de la structure	96
III.2.4.3. Évolution des propriétés	98
III.2.5. Effet d'un plasma azoté	99
III.2.5.1. Conditions de dépôt	99
III.2.5.2. Évolution de la structure	100
III.2.5.3. Évolution des propriétés	102
III.2.6. Effet de la pression	102
III.2.7. Recuits	103
III.3. Comparaison de l'évolution des propriétés des films DLC ultraminces en fonction des différents paramètres de dépôt	105
III.3.1. Influence sur la vitesse de dépôt	105
III.3.2. Influence sur la structure	106
III.3.2.1. Taux d'hybridations sp^3	106
III.3.2.2. Organisation des liaisons sp^2	107
III.3.3. Influence sur les Propriétés	108
III.3.3.1. Densité	108
III.3.3.2. Résistivité	108
III.3.3.3. Contraintes	109
III.3.4. Synthèse	110

III.4. Études Complémentaires	113
III.4.1. Évolutions des propriétés optiques mesurées par ellipsométrie . . .	113
III.4.2. Mesures de rugosité par microscopie à force atomique	117
III.4.3. Distinction du désordre topologique et du désordre structural par spectrométrie Raman multi-longueurs d'onde	119
III.4.4. Évolution de la résistivité en fonction de la température	120
III.5. Conclusion	123
Bibliographie	126
IV. Matrices de transducteurs ultrasoniques à base de films DLC ultramincés	128
IV.1. Contexte et objectif	128
IV.1.1. Description des dispositifs	130
IV.2. Élaboration des dispositifs	132
IV.2.1. Élaboration des membranes	132
IV.2.2. Report des membranes	133
IV.3. Caractérisation	134
IV.3.1. Analyse des membranes	134
IV.3.2. Validation d'un fonctionnement hors de la résonance	136
IV.3.2.1. Détermination de la résonance	136
IV.3.2.2. Validation de l'émission d'ultrasons	136
IV.3.2.3. Validation de la détection d'ultrasons	138
IV.3.2.4. Détermination de la fonction de transfert	139
IV.4. Conclusion et perspectives	142
Bibliographie	145
Conclusion générale	146
Bibliographie	149

Annexes	A1
A. Techniques de caractérisations secondaires	A2
A.1. Méthode 4-pointes	A2
A.2. Profilométrie optique	A2
A.3. Ellipsométrie	A4
A.4. Microscopie à force atomique	A5
A.5. Microscopie holographique numérique	A5

Table des figures

I.1.	Abondance d'éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique	7
I.2.	Schéma des trois hybridations possibles du carbone	8
I.3.	Structure cristalline du diamant.	9
I.4.	Structure cristalline du graphite.	10
I.5.	Structure cristalline du fullerène C_{60}	11
I.6.	Structure cristalline d'un nanotube de carbone.	11
I.7.	Structure du DLC	12
I.8.	Diagramme ternaire des matériaux DLC	13
I.9.	Schéma des différentes liaisons C-N possibles dans les films DLC	14
I.10.	Diagramme de Berman-Simon du carbone. (D'après ROBERTSON ³)	16
I.11.	Schéma du mécanisme de dépôt des matériaux DLC par subplantation	16
I.12.	Impact de l'énergie sur la densité et la fraction de liaisons sp^3 de matériaux DLC	18
I.13.	Influence de la température de dépôt sur les propriétés des matériaux DLC	19
I.14.	Schéma d'un dispositif de dépôt par PECVD.	20
I.15.	Schéma d'un dispositif de dépôt par faisceau d'ions.	20
I.16.	Schéma d'un dispositif de dépôt par ablation laser pulsé	21
I.17.	Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique	22
I.18.	Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique magnétron.	22
I.19.	Évolution générale des propriétés matériau des DLC en fonction du taux sp^3	24
I.20.	Relation entre la dureté, le module d'Young et la densité. (D'après KAMIYA <i>et al.</i> ⁴⁹)	24
I.21.	Rugosité d'un film DLC en fonction de l'énergie des ions	25
I.22.	Schéma de la DOS typique des DLC	26
I.23.	Conductivité thermique de matériaux DLC en fonction de leur densité	28
I.24.	Stabilité thermique de différents films carbone amorphe (a-C) en fonction de leur taux de liaison sp^3	29
II.1.	Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique	37
II.2.	Schéma des interactions possibles en surface de la cible.	39
II.3.	Évolution du rendement de pulvérisation en fonction de l'énergie des ions.	40
II.4.	Schéma d'un dispositif magnétron.	41
II.5.	Schéma de principe de la polarisation du substrat.	44
II.6.	Schéma type d'un équipement de dépôt en salle blanche standard.	45
II.7.	Schéma de la CT 200 et photo de la chambre de co-pulvérisation.	46
II.8.	Schéma de la CLN 200 et photo de la chambre PM4.	47
II.9.	Schéma de principe d'une mesure par XRR	49
II.10.	Schéma des processus de diffusion de la lumière.	53
II.11.	Schéma des modes actifs du carbone en spectroscopie Raman.	54
II.12.	Schéma de principe du spectromètre Raman inVia.	55
II.13.	Spectres Raman d'un film DLC de 1 nm.	56
II.14.	Spectres Raman de plusieurs structures carbonées à 514 nm.	57

II.15. Ajustement paramétrique du spectre Raman d'un film DLC	58
II.16. Schéma d'un spectre Raman typique d'un film DLC	59
II.17. Trajectoire d'amorphisation du carbone	59
II.18. Image TEM d'une monocouche de DLC.	62
II.19. Corrélation entre le taux de liaisons sp^3 et $\Gamma(G)$ de plusieurs films DLC	62
II.20. Représentation schématique de l'effet photoélectrique.	64
II.21. Représentation schématique d'une mesure XPS.	65
II.22. Influence du déplacement chimique en XPS.	66
II.23. Schéma de principe du spectromètre XPS Versaprobe.	67
II.24. Spectre XPS de survol d'un échantillon de DLC de 10 nm.	70
II.25. Spectre XPS haute résolution d'un film DLC.	72
III.1. Spectres Raman de films DLC de 10 et 50 nm déposés dans les conditions de référence.	80
III.2. Spectres XPS des échantillons de référence.	81
III.3. Spectres XPS d'un échantillon de DLC de 1 nm.	82
III.4. Spectres Raman de films DLC de 1 nm à 10 nm d'épaisseur.	82
III.5. Évolution de l'hybridation en fonction de l'épaisseur des films DLC.	83
III.6. Influence de la puissance de dépôt sur les paramètres Raman de films DLC.	84
III.7. Résistivité en fonction de l'épaisseur pour des films de 5, 10, 50, 100, 500 et 1000 nm.	84
III.8. Densité en fonction de l'épaisseur.	85
III.9. Effet de la puissance sur la vitesse de dépôt.	86
III.10.Évolution de l'hybridation en fonction de la puissance du dépôt.	86
III.11.Spectre XPS C1s d'un échantillon de DLC déposé à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	87
III.12.Spectres Raman de films DLC déposés à différentes puissances.	87
III.13.Influence de la puissance de dépôt sur les paramètres Raman de films DLC.	88
III.14.Évolution de la densité en fonction de la puissance de dépôt.	89
III.15.Évolution de la résistivité en fonction de la puissance de dépôt.	89
III.16.Contrainte résiduelle de film DLC de 10 nm en fonction de la puissance de dépôt.	90
III.17.Effet de la post-ionisation sur la vitesse de dépôt.	90
III.18.Spectres XPS de survol des échantillons avec post-ionisation.	91
III.19.Évolution de l'hybridation en fonction de la tension de post-ionisation.	91
III.20.Spectres Raman de films DLC déposés à différentes tensions de post-ionisation.	92
III.21.Influence de post-ionisation sur les paramètres Raman de films DLC.	93
III.22.Évolution de la densité en fonction de la tension de post-ionisation.	94
III.23.Évolution de la résistivité en fonction de la tension de post-ionisation.	94
III.24.Évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la tension de post-ionisation.	95
III.25.Effet de la température du substrat sur la vitesse de dépôt.	96
III.26.Spectres Raman de films DLC déposés à différentes températures.	96
III.27.Évolution de l'hybridation en fonction de la température de dépôt de films DLC.	97
III.28.Influence de post-ionisation sur les paramètres Raman de films DLC.	97
III.29.Évolution de la densité en fonction de la température.	98

III.30.Évolution de la résistivité en fonction de la température.	98
III.31.Évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la température de dépôt.	99
III.32.Effet de l'ajout d'azote sur la vitesse de dépôt.	99
III.33.Spectre XPS de survol d'un échantillon déposé avec un plasma réactif d'azote.	100
III.34.Spectre XPS haute résolution du pic C 1s d'un film a-C:N.	100
III.35.Modification de la microstructure par adjonction d'azote.	101
III.36.Spectre XPS haute résolution du pic N 1s d'un film a-C:N.	101
III.37.Spectres FTIR d'échantillon a-C:N déposé avec 2 et 16 sccm d'azote.	102
III.38.Évolution de la résistivité en fonction du débit de diazote.	102
III.39.Courbe de calibration débit-pressure du réacteur de dépôt.	103
III.40.Évolution de la résistivité en fonction du débit d'argon.	103
III.41.Évolution de la résistivité en fonction de la température de recuit. La ré- sistivité initiale est représentée en pointillés.	104
III.42.Évolution de la résistivité pour des échantillons a-C:N avant et après recuit.	104
III.43.Stabilisation de la résistivité par l'ajout d'azote.	105
III.44.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur la de la vitesse de dépôt.	106
III.45.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur la fraction de liaisons sp^3	106
III.46.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéris- tiques Raman.	107
III.47.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur la densité.	108
III.48.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur la résistivité	109
III.49.Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur la de la vitesse de dépôt.	109
III.50.Évolution des paramètres optiques n et k pour un film DLC de référence.	114
III.51.Influence d'un dépôt en température sur les paramètres optiques n et k	114
III.52.Influence d'un recuit sur les paramètres optiques n et k	115
III.53.Comparaison de l'influence du dépôt en température et du recuit sur les paramètres optiques n et k	115
III.54.Évolution des paramètres optiques n et k pour deux films a-C:N.	116
III.55.Influence d'un recuit sur les paramètres optiques n et k de deux films a-C:N.	117
III.56.Profils AFM d'échantillons de DLC de 50 nm déposés suivant différentes conditions.	118
III.57.Évolution de la dispersion de la position des pics G et D d'échantillons de DLC.	120
III.58.Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film de référence.	121
III.59.Spectres Raman pre et post mesure $R(T)$	121
III.60.Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film dé- posé à 450 °C.	122
III.61.Mise en évidence des dommages causés par l'oxydation des films lors du recuit.	123
IV.1. Schéma de principe démontrant l'intérêt des dispositifs ultrafins.	130

IV.2. Schéma de principe démontrant l'intérêt des dispositifs MUSCA.	130
IV.3. Description du réseau de microtransducteurs.	131
IV.4. Spectre C 1s haute résolution de la membrane déposée à 250 °C.	133
IV.5. Report de la membrane DLC sur les circuits.	133
IV.6. Image de phase du composant CMUT avec une membrane à 40% sp^3	134
IV.7. Profil de déformation pour la membrane à 40% sp^3	135
IV.8. Image de phase du composant CMUT avec une membrane à 20% sp^3	135
IV.9. Profil de déformation pour la membrane à 20% sp^3	135
IV.10. Mesure d'impédance d'un réseau de CMUTs	136
IV.11. Configuration du banc de test pour la mesure de l'émission ultrasonore	137
IV.12. Validation de l'émission ultrasonore	137
IV.13. Configuration du banc de test pour la mesure de la détection ultrasonore	138
IV.14. Validation de la détection ultrasonore	138
IV.15. Configuration du banc de test pour la mesure de la détection ultrasonore	139
IV.16. Détection par un réseau de CMUT d'un train d'impulsions émis par un autre réseau de CMUT.	140
IV.17. Mesure de la fonction de transfert entre deux réseaux de CMUT (données brutes).	141
IV.18. Mesure de la fonction de transfert entre deux réseaux de CMUT (données corrigées).	142
A.1. Schéma d'un montage 4 pointes.	A2
A.2. Schéma de principe d'un profilomètre optique.	A3
A.3. Schéma de principe d'un éllipsomètre.	A4
A.4. Définition des angles ellispométriques.	A5
A.5. Schéma de principe d'un microscope à holographie numérique.	A6

Liste des tableaux

I.1.	Propriétés de l'atome de carbone.	6
I.2.	Propriétés d'intérêt des matériaux possibles comme substrats pour les composants de l'électronique de puissance comparées à celles du silicium.	7
I.3.	Propriétés du diamant.	9
I.4.	Propriétés du graphène.	10
I.5.	Comparaison des propriétés typiques des principaux matériaux DLC ainsi que du graphite et du diamant	13
I.6.	Comparaison des différentes méthodes de dépôt des DLC.	23
II.1.	Tableau comparatif des paramètres de dépôt de la CT 200 et de la CLN 200	48
II.2.	Contributions présentes dans les spectres C 1s.	72
II.3.	Synthèse des principales techniques de caractérisation utilisées.	74
III.1.	Synthèse des conditions de mesure pour principales techniques de caractérisation utilisées.	79
III.2.	Paramètres de dépôt utilisés pour la réalisation des échantillons DLC de référence.	80
III.3.	Propriétés des échantillons de référence.	81
III.4.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de l'épaisseur.	81
III.5.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la puissance.	85
III.6.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la post-ionisation.	90
III.7.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la température de dépôt.	95
III.8.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la puissance.	99
III.9.	Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la pression.	102
III.10.	Synthèse de l'évolution des propriétés des films DLC en fonction des paramètres de dépôt.	111
III.11.	Échantillons sélectionnés pour l'étude par ellipsométrie.	113
III.12.	Échantillons sélectionnés pour l'étude AFM.	118
III.13.	Rugosité quadratique et pic-vallée d'échantillons DLC mesurés par AFM.	118
III.14.	Échantillons – Raman multi-longueurs d'onde.	119
IV.1.	Paramètres de dépôt utilisés pour la réalisation des membranes en DLC.	133

Introduction générale

L'histoire des Diamond-Like Carbon (DLC) commence en 1953 et doit beaucoup au hasard. En effet, SCHMELLENMEIER fut le premier à mentionner des *Hard amorphous carbons films*, dans une publication traitant de l'influence d'une atmosphère ionisée d'acétylène sur la surface d'alliage tungstène-cobalt. En sus de l'étude menée, l'auteur observa qu'un film noir constitué de carbone amorphe d'une grande dureté s'était déposé sur la cathode¹.

Cependant, ce n'est qu'une vingtaine d'années plus tard que la communauté scientifique commença à vraiment s'intéresser à ces matériaux. En 1971 AISENBERG et CHABOT² seront les premiers à utiliser le terme DLC, car ces films présentent des propriétés mécaniques qui se rapprochent de celles du diamant.

Ces matériaux sont des formes de carbone amorphe contenant à la fois des atomes hybridés sp^2 , comme dans le graphite, et des atomes sp^3 , comme dans le diamant. Cette particularité structurale permet de faire varier les propriétés mécaniques, optiques, électriques, chimiques et tribologiques de ces matériaux en modulant la proportion de chaque hybridation. En effet, un taux d'hybridation sp^3 élevé rapprochera les propriétés du matériau de celles du diamant, à savoir d'excellentes propriétés tribologiques, une très haute résistance mécanique ainsi qu'une des meilleures conceptions thermiques atteignables. À l'opposé, si c'est le taux de liaisons sp^2 qui augmente le matériau obtenu possèdera des propriétés plus proches du graphite, comme une meilleure conduction électrique ou une rigidité moindre.

La possibilité de faire varier les propriétés des matériaux DLC en fonction de leurs structures les rend très attrayants pour différents domaines de la recherche et de l'industrie. Les différentes méthodes de dépôts ainsi que les propriétés des matériaux DLC ont été décrites de manière exhaustive dans les articles de revue de ROBERTSON³ ou GRILL⁴.

Historiquement, ce sont les propriétés adamantines qui ont été recherchées pour répondre à des applications mécaniques. Pour obtenir le haut taux de liaisons sp^3 nécessaire, des méthodes de dépôt par faisceau d'ions ou arc cathodique sont utilisées, car elles permettent de contrôler l'énergie des espèces participant à la croissance du film de carbone et donc de sélectionner celles qui formeront préférentiellement des liaisons sp^3 .

Ces DLCs ont longtemps été employés comme matériaux de revêtement protecteur dans des domaines variés comme l'industrie automobile⁵, les Microsystèmes Électro-Mécaniques (MEMS, *MicroElectroMechanical System*)⁶ ou bien les disques durs⁷, mais aussi les revêtements de systèmes biomédicaux⁸ ou encore les lames des rasoirs GILLETTE MACH 3[®].

Plus récemment, les propriétés des films plus riches en liaisons sp^2 ont aussi été investiguées, ce qui a entraîné des études portant sur des films déposés par pulvérisation

cathodique magnétron en courant continu ou radiofréquences.

De nos jours, de nombreux efforts sont consacrés à leur intégration dans de nouvelles applications fonctionnelles et électriques, telles que les capteurs piézorésistifs⁹, les cellules solaires¹⁰ ou encore les dispositifs mémoires¹¹.

Au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA), une équipe de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Grenoble (IRIG) a obtenu des résultats innovants en utilisant un DLC avec 20% de liaisons sp^3 comme base pour un MEMS fonctionnant grâce à une membrane vibrante¹².

Ce sont ces résultats, obtenus avec des équipements de recherche, qui ont motivé les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse au sein du Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information (LETI).

Il a ainsi été décidé d'étudier en détail les propriétés des matériaux DLC déposés dans des conditions compatibles avec l'industrie microélectronique à des épaisseurs nanométriques.

Pour ce faire, il a été décidé d'utiliser un équipement de pulvérisation cathodique magnétron, car c'est l'un des procédés industriels les plus courants en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son faible coût.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans une démarche de développement et de compréhension des matériaux DLC d'épaisseurs nanométriques dont les propriétés physiques sont intimement liées à la structure et à l'ordre local de la matière.

La structure des films a donc été étudiée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectrometry*) et par spectroscopie Raman. Le couplage de ces deux méthodes est pertinent, car chacune donne des informations complémentaires sur la structure des films. L'XPS permet, via la mesure de l'énergie de liaison, de déterminer la proportion de chaque hybridation, les liaisons sp^3 étant plus énergétiques que celles hybridées sp^2 ¹³.

L'analyse des paramètres Raman caractéristiques du carbone, les pics *D* et *G*, permet quant à elle d'obtenir des informations sur l'organisation des liaisons sp^2 , notamment sur la présence de cycles graphitiques, leur nombre et leur taille en suivant le rapport I_D/I_G ¹⁴.

Les objectifs principaux de ce travail de thèse sont multiples :

- Premièrement, nous vérifierons que l'équipement de dépôt utilisé permet bien d'élaborer des films dont les propriétés peuvent être modulées par les variations des paramètres du dépôt. L'objectif est de déterminer dans quelle mesure ces paramètres sont variables et quels effets sont à attendre sur la structure et les propriétés, notamment la gamme d'hybridations sp^3 .
- Puis, nous chercherons à déterminer si des films DLC d'épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres présentent les mêmes gammes de propriétés que ceux présentés dans la littérature, ou si leur comportement est différent.
- Ensuite, nous évaluerons si l'intégration des films réalisés dans des procédés microélectroniques est bien envisageable.

Pour répondre à ces problématiques, il a été décidé d'organiser les quatre chapitres de ce manuscrit de la façon suivante :

Le premier chapitre portera sur l'état de l'art sur les matériaux DLC et contextualisera ce travail de thèse grâce à une étude bibliographique. Tout d'abord, les particularités de l'élément carbone et de la structure des matériaux carbonés amorphes en particulier seront présentées. Ensuite, le mécanisme de dépôt particulier des matériaux DLC sera présenté suivi des différentes méthodes utilisées pour leur synthèse. La dernière partie de ce chapitre portera sur les différentes propriétés d'intérêt des matériaux DLC.

Le second chapitre décrira les techniques expérimentales utilisées durant ce travail. Dans une première partie, le principe de fonctionnement de la pulvérisation cathodique assistée par magnétron ainsi que les équipements utilisés seront détaillés. Puis les méthodes de caractérisation principales utilisées, la réflectométrie des rayons-X (XRR, *X-Ray Reflectometry*), la spectroscopie Raman et la XPS, seront présentées. Les particularités ainsi que les limites propres à l'étude des matériaux carbonés amorphes seront abordées.

Le troisième chapitre présentera les résultats des différentes études réalisées durant ce travail de thèse. L'influence des paramètres de dépôt tels que puissance, post-ionisation, température du substrat, ajout d'azote et modification du débit d'argon, sur la structure et les propriétés de films DLC d'épaisseur nanométrique sera évaluée.

Le quatrième et dernier chapitre portera lui sur l'élaboration et le fonctionnement d'un dispositif microélectronique réalisé à partir d'un film de carbone amorphe. Ce chapitre servira de mise en application des résultats de ce travail de thèse.

Une conclusion terminera ce manuscrit ce qui permettra de synthétiser les différents résultats et d'apporter des perspectives quant à l'utilisation des matériaux DLC d'épaisseur nanométrique dans des applications microélectroniques.

Bibliographie

- 1 SCHMELLENMEIER, H. « Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre ». In : *Experimentelle Technik der Physik 1* (1953), p. 49. [Voir pp. 1, 12].
- 2 AISENBERG, S. et CHABOT, R. « Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon ». In : *Journal of Applied Physics* 42.7 (1971), p. 2953-2958. DOI : [10.1063/1.1660654](https://doi.org/10.1063/1.1660654). [Voir pp. 1, 12, 20].
- 3 ROBERTSON, J. « Diamond-like amorphous carbon ». In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4 (2002), p. 129-281. DOI : [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). [Voir pp. 1, 8, 13, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 49, 59, 78, 89, 95, 101, 129].
- 4 GRILL, A. « Diamond-like carbon : state of the art ». In : *Diamond and Related Materials* 8.2 (1999), p. 428-434. DOI : [10.1016/S0925-9635\(98\)00262-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00262-3). [Voir pp. 1, 13, 28, 78].
- 5 TREUTLER, C. P. « Industrial use of plasma-deposited coatings for components of automotive fuel injection systems ». In : *Surface and Coatings Technology* 200.5 (2005). ICMCTF 2005, p. 1969-1975. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2005.08.012](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.08.012). [Voir p. 1].
- 6 BANDORF, R., LÜTHJE, H. et STAEDLER, T. « Influencing factors on microtribology of DLC films for MEMS and microactuators ». In : *Diamond and Related Materials* 13.4 (2004). 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, p. 1491-1493. DOI : [10.1016/j.diamond.2004.01.032](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.01.032). [Voir p. 1].
- 7 FERRARI, A. C. « Diamond-like carbon for magnetic storage disks ». In : *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004). Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference, p. 190-206. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2003.10.146](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.10.146). [Voir p. 1].
- 8 GRILL, A. « Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview ». In : *Diamond and Related Materials* 12.2 (2003). Proceedings of the 4th Specialist Meeting on Amorphous Carbon, p. 166-170. DOI : [10.1016/S0925-9635\(03\)00018-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00018-9). [Voir p. 1].
- 9 FRAGA, M. A. et al. « Wide bandgap semiconductor thin films for piezoelectric and piezoresistive MEMS sensors applied at high temperatures : an overview ». In : *Microsystem Technologies* 20.1 (2014), p. 9-21. DOI : [10.1007/s00542-013-2029-z](https://doi.org/10.1007/s00542-013-2029-z). [Voir p. 2].
- 10 CHOI, W. S. et al. « Diamond-like carbon protective anti-reflection coating for Si solar cell ». In : *Materials Letters* 62.4 (2008), p. 577-580. DOI : [10.1016/j.matlet.2007.06.019](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.019). [Voir p. 2].
- 11 WANG, L. et al. « Ultra High Density Scanning Electrical Probe Phase-Change Memory for Archival Storage ». In : *Japanese Journal of Applied Physics* 50.9S1 (2011), p. 09MD04. DOI : [10.1143/JJAP.50.09MD04](https://doi.org/10.1143/JJAP.50.09MD04). [Voir p. 2].

- 12 THIBERT, S., DELAUNAY, M. et GHIS, A. « Carbon-metal vibrating nanomembranes for high frequency microresonators ». In : *Diamond and Related Materials* 81 (2018), p. 138-145. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.005>. [Voir pp. 2, 129].
- 13 HAERLE, R. et al. « sp^2/sp^3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts : X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation ». In : *Phys. Rev. B* 65 (2001), p. 045101. DOI : [10.1103/PhysRevB.65.045101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045101). [Voir pp. 2, 67].
- 14 FERRARI, A. C. et ROBERTSON, J. « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 61 (2000), p. 14095-14107. DOI : [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095). [Voir pp. 2, 57, 59, 61, 63, 84, 88, 92, 97, 108, 147].

Chapitre I.

Contexte et état de l'art

DANS ce chapitre, une étude bibliographique sera présentée pour permettre de contextualiser le sujet de ce manuscrit. Pour ce faire, la structure et les propriétés du carbone, tout particulièrement celles des DLCs seront décrites. Nous commencerons par présenter l'intérêt du carbone dans la microélectronique puis nous présenterons les particularités de cet élément du point de vue de sa structure électronique. Cela nous permettra de présenter brièvement les principales formes allotropiques du carbone dont les DLCs font partie. Ensuite, nous nous pencherons sur la structure particulière des DLCs. Enfin, nous ferons le point sur l'état de l'art existant pour ces matériaux, tant d'un point de vue des principales méthodes utilisées pour leur synthèse que de leurs propriétés mécaniques, opto-électroniques ou encore thermiques.

I.1. Généralités sur les DLCs

Les DLC sont une famille de matériaux carbonés dont la structure est située entre celle du diamant et celle du graphite. Cela leur confère des propriétés particulières qui, suivant les paramètres de dépôt, peuvent être modifiées pour se rapprocher de celles d'une des deux formes principales du carbone, tout en gardant certaines propriétés intéressantes de l'autre.

Cependant, avant d'aborder la structure et les propriétés des matériaux DLC à proprement parler, il semble important de se pencher sur l'élément qui les compose.

I.1.1. L'élément carbone

Le carbone (C) est l'élément chimique occupant la sixième place dans tableau périodique. Il possède trois isotopes naturels : ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C ; les deux premiers sont stables tandis que le troisième est radioactif avec une demi-vie de 5 730 années. Il est utilisé comme marqueur dans la méthode de datation éponyme¹⁵. Les principales données sur l'atome de carbone sont reportées dans le [Tableau I.1](#).

TABLEAU I.1. – Propriétés de l'atome de carbone.

Propriété	Valeur
Masse atomique	12,0107 u
Configuration électronique	$1s^2 2s^2 2p^2$
Première énergie d'ionisation	11,2603 eV
Rayon atomique	70 pm
Rayon de Van der Waals	150 pm
Électronégativité (Pauling)	2,5

I.1.1.1. Intérêt

Tout d’abord, si on parle beaucoup des dispositifs à base de graphène et de nanotubes de carbone dans la microélectronique c’est que ce matériau possède des propriétés électroniques intéressantes. Le diamant, quant à lui, est aussi utilisé comme substrat dans des dispositifs pour l’électronique de puissance¹⁶ car il possède une très bonne conductivité thermique, un très haut champ de claquage et de très bonnes mobilités en comparaison avec les autres matériaux utilisés, comme le montre le [Tableau I.2](#).

TABLEAU I.2. – Propriétés d’intérêt des matériaux possibles comme substrats pour les composants de l’électronique de puissance comparées à celles du silicium.

Propriété	Si	4H-SiC	GaN (sur Si)	Diamant
Bande interdite(eV)	1,1	3,2	1,1	1,1
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	150	400	150	2200
Champ de claquage ($MV \cdot cm^{-1}$)	0,3	3	3,3	10
Mobilité électronique ($cm \cdot V^{-2} \cdot s^{-1}$)	1300	900	2000	1000
Mobilité des trous ($cm \cdot V^{-2} \cdot s^{-1}$)	480	100	200	2000
Constante diélectrique relative	11,9	9,7	9	5,7
Taille de plaques (mm)	300	150	200	15

De plus, comme l’élément carbone est la brique de base du vivant il présente un intérêt indéniable pour les applications nécessitant d’être biocompatible. En fin, le carbone est le 4^e élément le plus abondant dans l’univers et le 12^e le plus abondant dans la croûte terrestre supérieure, comme on peut le voir sur la [Figure I.1](#). Cela fait de lui un matériau peu coûteux et donc intéressant à intégrer en microélectronique.

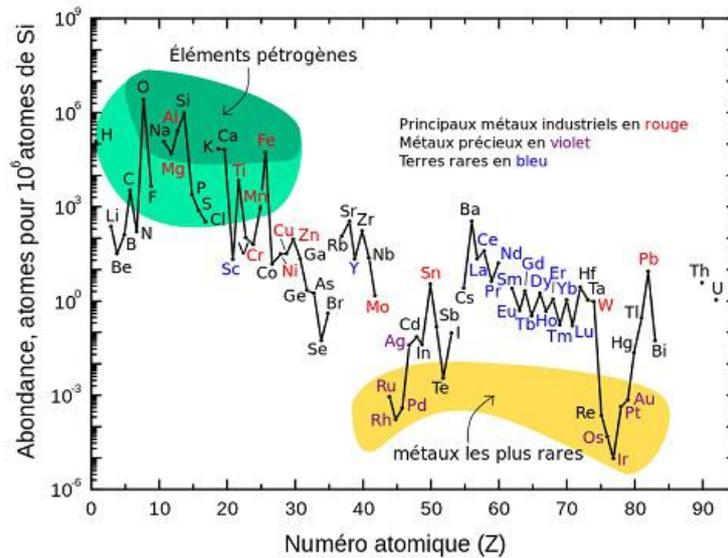


FIGURE I.1. – Abondance (en fraction atomique) d’éléments chimiques dans la croûte terrestre externe en fonction de leur numéro atomique. Non représentés : gaz nobles, ⁴³Tc, ⁶¹Pm et tous les éléments après ⁸³Bi, sauf ⁹⁰Th et ⁹²U. (D’après l’U.S. GEOLOGICAL SURVEY¹⁷)

I.1.1.2. Structure électronique

Les 6 électrons d'un atome de carbone sont disposés selon la configuration suivante : $1s^2, 2s^2, 2p^2$. Cependant, comme les orbitales s et p possèdent des énergies proches, l'un des deux électrons de l'orbitale $2s$ peut être suffisamment excité pour occuper l'orbitale $2p$. Ce mécanisme théorisé par PAULING¹⁸, appelé hybridation des orbitales, est défini comme le mélange des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique, de manière à former de nouvelles orbitales. Le carbone existe sous trois hybridations différentes sp^3 , sp^2 et sp^1 illustrées sur la Figure I.2.

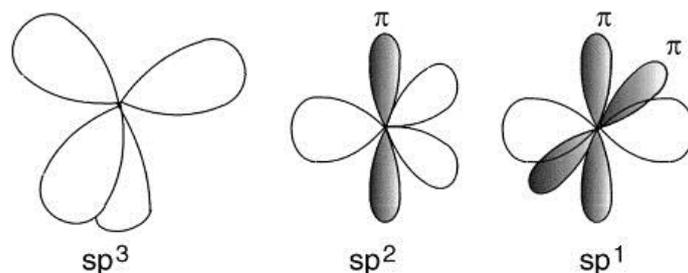


FIGURE I.2. – Schéma des trois hybridations possibles du carbone. (D'après ROBERTSON³)

C'est ce mécanisme qui permet au carbone de présenter plusieurs formes allotropiques parmi lesquelles on trouve le graphite et le graphène, le diamant, les nanotubes ou encore les fullerènes¹⁹.

Dans la configuration sp^3 , dont le diamant est un exemple, l'orbitale $1s$ est combinée avec les trois orbitales $2p_x, 2p_y$ et $2p_z$ pour créer quatre orbitales hybrides sp^3 . Ces orbitales ont une symétrie tétraédrique et forment des angles de $109,5^\circ$ entre elles. Dans cette configuration, les quatre électrons de valence sont chacun assignés à une de ces orbitales sp^3 et participent tous à des liaisons fortes σ avec les atomes adjacents.

La configuration sp^2 correspond quant à elle au graphite et résulte de la combinaison de l'orbitale $1s$ avec seulement deux orbitales $2p$ ce qui donne trois orbitales sp^2 . Ces orbitales ont une symétrie trigonale et forment des angles de 120° entre elles. Dans cette configuration trois électrons de valence sont assignés à une de ces orbitales sp^2 et participent à des liaisons fortes σ avec les atomes adjacents. Le dernier électron occupe l'orbitale p restante, aussi appelée orbitale π , normale au plan de liaison σ . Cet électron participe à la formation de liaisons π . Ces deux liaisons correspondent à une liaison double entre deux atomes de carbone.

Finalement, la configuration sp^1 , ou sp , qui est celle de l'acétylène (formule C_2H_2), correspond à la combinaison de l'orbitale $1s$ avec une unique orbitale $2p$, ce qui forme deux orbitales hybrides sp qui pointent vers des directions opposées et forment des angles de 180° entre elles. Ici les électrons de valence vont se répartir entre les deux orbitales sp^1 et les deux orbitales $2p$. Lorsque les deux atomes de carbone se rapprochent, leur orbitales sp^1 vont se recouvrir et former une liaison σ . Simultanément, les orbitales $2p$ vont aussi se recouvrir mutuellement pour former deux liaisons π . Ces liaisons σ et π qui lient les deux atomes de carbone ensemble forment une liaison triple.

I.1.1.3. Formes allotropiques du carbone

De part sa structure électronique particulière lui permettant de s'organiser de multiples façons le carbone dispose de plusieurs formes allotropiques ayant chacune des

propriétés intéressantes, les DLC n'étant qu'une d'entre elles. Les principales formes allotropiques du carbone seront donc brièvement décrites dans les paragraphes suivants.

Carbone cristallin

Les formes cristallines, qui disposent donc d'un ordre à grande distance, du carbone sont le diamant et le graphite. Ce sont certainement les formes les mieux connues et les plus étudiées de cet élément.

Diamant

Le diamant est une des formes cristallines principales du carbone. Formé à des conditions de pression et température importantes (près de 100 tonnes par cm^2 et plus de 1000°C), il se trouve à l'état naturel dans le manteau terrestre à des profondeurs de plus de 100 km et est métastable dans les conditions atmosphériques. Il est composé d'atomes de carbone organisé dans un réseau cubique à faces centrées dont la moitié des huit sites tétraédriques sont occupés comme illustré sur la Figure I.3.

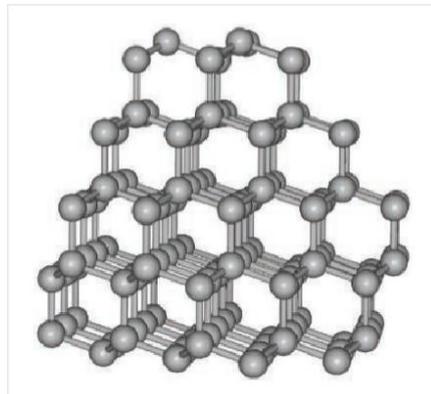


FIGURE I.3. – Structure cristalline du diamant. Le paramètre de maille vaut 0,36 nm. (D'après EHRENFREUND *et al.*²⁰)

Cette structure cristalline particulière appelée cubique diamant dispose de son propre groupe d'espace, $Fd\bar{3}m$, qui est aussi celui du silicium ou du germanium. Les liaisons hybridées sp^3 du diamant et sa structure cristalline compacte sont à l'origine de ses propriétés remarquables présentées dans le Tableau I.3.

TABLEAU I.3. – Propriétés du diamant.

Propriété	Valeur
Densité	$3,52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Dureté (Mohs)	10
Conductivité thermique	$2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Bande interdite	5,5 eV
Résistivité	$1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$

De plus, le diamant possède des mobilités intéressantes autant pour les trous que pour les électrons avec $1200 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les premiers et $1800 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les seconds. Avec une tension de claquage de $1 \times 10^{17} \text{ Vcm}^{-1}$ et la possibilité d'être dopé au bore pour réduire sa résistivité le diamant est un matériau intéressant pour

la microélectronique, notamment les applications de puissance. Cependant, certaines limites demeurent. Premièrement, les méthodes d'élaboration du diamant sont longues, coûteuses et ne permettent pas encore d'obtenir de grandes surfaces. De plus, le dopage du diamant est limité au type *p* et les résistivités obtenues restent élevées. Enfin si ses propriétés mécaniques extrêmes sont un de ses points forts elles complexifient les étapes de gravure et de découpes.

Graphite

Le graphite est la forme cristalline stable, à des conditions de pression et températures ordinaires, du carbone. Il s'agit d'un empilement de feuillets constitués d'hexagones de carbone comme présenté sur la Figure I.4. Les liaisons dans le plan sont hybridées sp^2 et les liaisons entre les plans sont de type *Van Der Waals*. De fait, le graphite se délamine facilement et possède une dureté nettement plus faible que le diamant. À l'inverse, la présence d'électrons π conjugués a pour conséquence une bonne conductivité électrique.

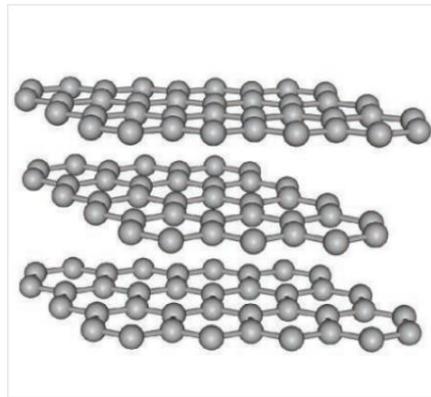


FIGURE I.4. – Structure cristalline du graphite. La distance interplans vaut 0,336 nm. (D'après EHRENFREUND et al.²⁰)

Graphène

Le graphène a été synthétisé pour la première fois en 2004 par *Andre Geim* et *Konstantin Novoselov*²¹, ce qui leur a valu d'être les lauréats du prix Nobel de physique en 2010. Composé d'un unique feuillet d'atomes de carbone hybridés sp^2 , organisés en nid d'abeille comme dans le graphite, c'est le premier matériau dit 2D à être étudié. Du fait de sa structure le graphène possède des propriétés très intéressantes reportées dans le Tableau I.4.

TABLEAU I.4. – Propriétés du graphène.

Propriété	Valeur
Mobilité électronique théorique	$200\,000 \text{ cm} \cdot \text{V}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
Module de Young	1 TPa
Conductivité thermique	$5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Bande interdite	0 eV
Conductivité	$2 \times 10^2 \text{ S cm}$

Cependant l'absence d'une bande interdite et une synthèse ne permettant pas encore d'obtenir de très grandes surfaces limitent les applications industrielles du graphène en microélectronique.

Fullerènes

Autre forme du carbone, les fullerènes sont des nanoparticules découvertes en 1985 par Harold KROTO, Robert CURL et Richard SMALLEY²² qui ont obtenu le prix Nobel de chimie en 1996 pour cela. Elles doivent leur nom à leur structure géodésique rappelant les dômes de l'architecte américain BUCKMINSTER FULLER. Ce sont donc des molécules de forme sphérique composées de cycles de carbone hexaédriques, mais aussi pentaédriques. Le C_{60} qui est le fullerène le plus connu possède 20 sites hexagonaux et 12 pentagonaux comme l'illustre la Figure I.5

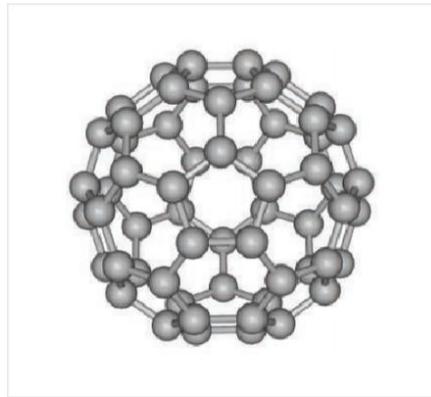


FIGURE I.5. – Structure cristalline du fullerène C_{60} . (D'après EHRENFREUND et al.²⁰)

Les fullerènes sont les premières formes moléculaires connues de carbone pur. Les nanotubes de carbone, autre nano-objet en carbone, sont une forme particulière des fullerènes. Il s'agit d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même pouvant être fermé par une ou deux demi-sphères. Un exemple est visible sur la Figure I.6.

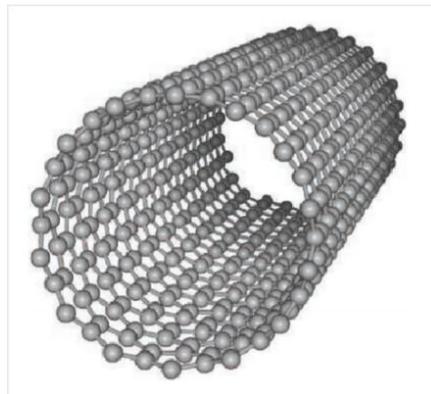


FIGURE I.6. – Structure cristalline d'un nanotube de carbone. (D'après EHRENFREUND et al.²⁰)

Ces tubes de carbone ne font généralement que quelques nanomètres de large, mais ils peuvent aller de moins d'un micromètre à plusieurs millimètres de longueur. Leur structure spécifique se traduit par des propriétés macroscopiques extraordinaires, notamment d'un point de vue mécanique.

Carbone amorphe

Outre les formes cristallines, le carbone existe aussi sous différentes formes amorphes donc dépourvues d'ordre à longue distance. Ce sont les suies, les carbones vitreux composés uniquement de liaisons hybridées sp^2 et bien sûr les DLCs qui constituent les sujets de cette thèse et seront donc détaillés dans la Section I.1.2 suivante.

I.1.2. Les matériaux DLC

Le terme Diamond-Like Carbon fait référence aux différents types de carbones dépourvus d'ordre à longue distance, mais pouvant posséder un ordre à courte distance et composés des différentes hybridations possibles du carbone, même si en général les liaisons sp^2 et sp^3 sont largement prépondérantes devant les liaisons sp .

I.1.2.1. Structure et classification

Comme vu précédemment, les DLC sont des matériaux carbonés amorphes présentant certaines propriétés plus proches du diamant que du graphite du fait de la présence de liaisons hybridées sp^3 . C'est pour cela que les premiers modèles structuraux les décrivaient comme un matériau amorphe comprenant des régions cristallines proches d'une structure diamant^{1,2,23}.

Cependant, les études suivantes montrent que les DLCs sont composés d'une structure amorphe consistant en atomes hybridés sp^2 et sp^3 où les derniers empêchaient les premiers de se regrouper en amas de cycles graphitiques de taille supérieure à quelques nanomètres²⁴. Cela a mené au modèle de type *Cluster* qui se base sur les propriétés différentes des hybridations sp^2 et sp^3 pour expliquer les liaisons et la structure électronique des carbones amorphes²⁵. Dans ce modèle, les nuages d'électrons π des hybridations sp^2 sont situés dans des plans orthogonaux aux liaisons σ des hybridations sp^3 , ce qui permet de garantir une interaction minimale entre les états π et σ . De fait, ce modèle fait ressortir qu'une configuration où les liaisons sp^2 sont regroupées en *clusters* permet de maximiser les interactions π et stabilise la structure. La taille de ces regroupements est, elle, corrélée à la fraction de liaison sp^3 , ces dernières formant la matrice amorphe. Une représentation de ce modèle est illustrée sur la Figure I.7

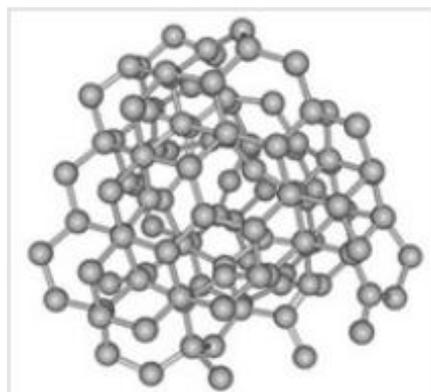


FIGURE I.7. – Structure du DLC. (D'après EHRENFREUND et al.²⁰)

D'après la littérature, l'hybridation des atomes présents dans les films DLC est une des - si ce n'est la - quantités à étudier. Que ce soit directement la proportion de liaisons

sp^3 ou le rapport sp^2/sp^3 . En effet, les propriétés de ces matériaux sont fortement dépendantes de ce paramètre. C'est la quantité importante de liaisons hybridées sp^3 qui confère aux matériaux DLC leurs propriétés mécaniques intéressantes comme un module d'Young ou une dureté élevées. Les propriétés électroniques comme le gap, l'indice de réfraction ou encore la conductivité électrique sont quant à elles contrôlées par la fraction de liaisons sp^2 . Le [Tableau I.5](#) présente un panel de propriétés typiques de différents matériaux carbonés. Celles-ci seront étudiées plus en détail dans la [Section I.3](#).

TABLEAU I.5. – Comparaison des propriétés typiques des principaux matériaux DLC ainsi que du graphite et du diamant. D'après des données tirées des références [3](#), [4](#), [25](#), [26](#).

	Graphite	aC	taC	aC:H	taC:H	Diamant
d	2,26	1,8–2,2	2,5–3,3	1,2–2,2	2,3–2,4	3,51
sp^3 (%)	0	20–50	50–90	20–60	50–70	100
H (at.%)	0	<1	<1	10–50	10–30	0
Gap (eV)	0	1–4	1–1,2	2,4–2,5	2–2,5	5,5
dureté (GPa)	<5	5–45	50–80	10–40	40–60	100
Résistivité ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	10^{-6} – 10^{-2}	10^{-6} – 10^{-2}	10^{-6} – 10^{-2}	10^{-6} – 10^{-2}	10^{-6} – 10^{-2}	10^{18}
Stabilité thermique à l'air libre ($^{\circ}\text{C}$)	>500	250–300	400–600	200–300		800

Comme illustré dans la [Figure I.8](#), qui apparaît de façon récurrente dans la littérature, les matériaux DLC peuvent être affichés sur un diagramme ternaire en fonction de trois paramètres principaux, à savoir leurs taux d'hybridation sp^2 et sp^3 ainsi que la quantité d'hydrogène présent.

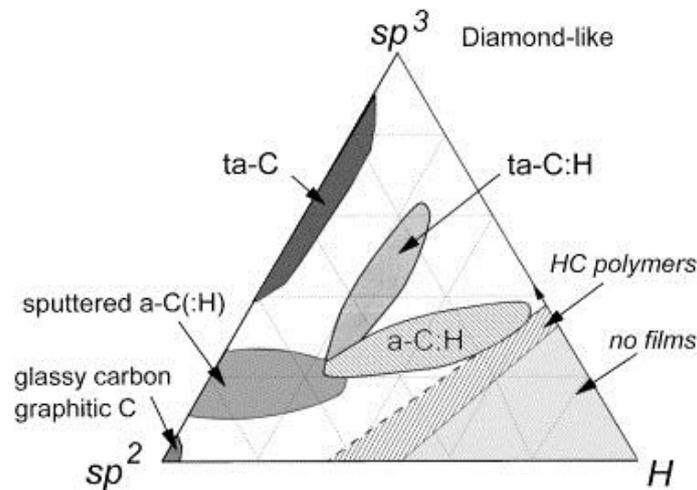


FIGURE I.8. – Diagramme ternaire des matériaux DLC. (D'après ROBERTSON³)

Le coin inférieur gauche de ce triangle est composé des différentes formes de carbone graphitique désordonnées comme les suies, le charbon ou le carbone vitreux. Le coin inférieur droit contient lui le polyéthylène $(\text{CH}_2)_n$ et le polyacéthylène $(\text{CH})_n$. Le coin supérieur quant à lui représente le diamant. Les méthodes de dépôts comme le dépôt par faisceau d'ions (IBD, *Ion Beam Deposition*) ou la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS, *High Power Impulse Magnetron Sputtering*), qui seront discutées plus en détail dans la [Section I.2.2](#), permettent de suivre l'ar-

rête gauche du triangle en augmentant la fraction de liaisons sp^3 dans les films carbone amorphe (a-C), majoritairement sp^2 , pour aller jusqu'au carbone amorphe tétraédrique (ta-C) majoritairement sp^3 . Bien que ce ne soit pas forcément recherché, les méthodes de dépôt utilisées peuvent conduire à la présence de traces d'hydrogène incorporées dans les films en raison des gaz résiduels dans la chambre de pulvérisation. Les dépôts chimiques en phase vapeur améliorés par plasma (PECVD, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) permettent quant à eux d'atteindre le centre du triangle avec les matériaux carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C:H). L'hydrogène dans ces films varie de 10 à 40%, et ils contiennent une quantité modérée de liaisons sp^3 .

Carbones amorphes azotés

Il est possible d'ajouter des hétéroatomes aux matériaux DLCs de façon à moduler leurs propriétés. Dans cette thèse, nous avons fait des études sur des films carbone amorphe azoté (a-C:N), c'est-à-dire comportant de l'azote. L'intérêt principal de l'ajout d'azote, qui possède un électron de plus que le C, permet d'élever le niveau de Fermi du film carboné en "donnant" un électron ce qui va modifier ses propriétés électroniques. Il est à noter que si ce mécanisme est similaire au dopage de type n du silicium, les quantités d'azote intégrées dans les films, plusieurs %, sont bien supérieures à celles de phosphore implantées dans le silicium. De plus, l'azote a la possibilité de former différents types de liaisons avec le carbone, celles-ci sont répertoriées sur la [Figure I.9](#).

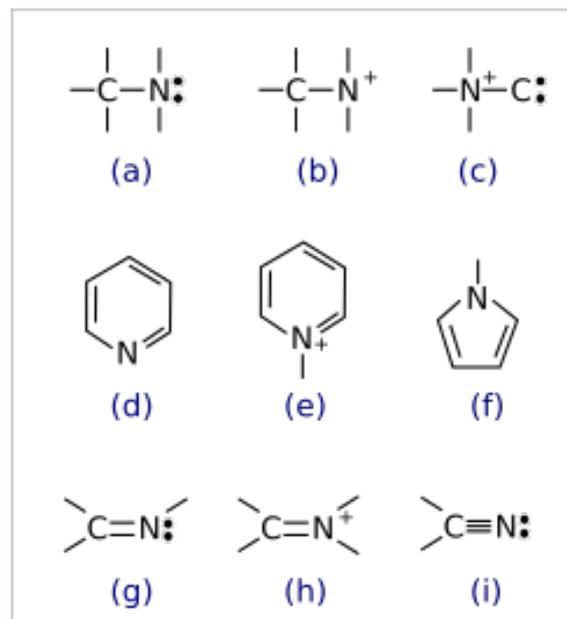


FIGURE I.9. – Schéma des différentes liaisons C-N possibles dans les films DLC.

Les liaisons C-N (b), (e) et (h) favorise le transport électronique dans le film. (D'après RODIL *et al.*²⁷)

Il peut se former trois types de liaisons sp^3 , cinq types de liaisons sp^2 et une liaison sp . Dans la configuration trivalente N_3 , l'azote forme trois liaisons σ et possède un doublet libre (figure I.9a). Si l'azote engage 4 électrons dans des liaisons σ et possède un électron libre, la configuration est de type N_4^+ (figure I.9b), le complexe $N_4^+-C_3^-$ en est une

variante où l'électron non apparié est transféré sur le carbone pour former une paire de défauts. L'azote peut également se substituer au carbone dans un benzène pour donner une configuration où l'azote est engagé dans une liaison π , deux liaisons σ et possède un électron libre (figure I.9d). La figure I.9e, montre qu'il peut également former une configuration type pyridine, ou former une pyrrole, cycle de cinq atomes (figure I.9f). Dans cette dernière configuration, l'azote utilise trois électrons dans des liaisons σ et possède deux électrons libres. L'azote peut également utiliser un électron dans une liaison σ , un électron dans une liaison π et garder un doublet libre (figure I.9g). Dans la dernière configuration de type sp^2 , l'azote peut engager deux électrons dans des liaisons σ , un électron dans une liaison π et garder un électron libre (figure I.9h). L'azote peut également former des liaisons type sp en engageant trois électrons dans une triple liaison et garder un doublet libre (figure I.9i).

I.2. Élaboration des matériaux DLCs

Plusieurs méthodes sont disponibles pour élaborer des films de carbones amorphe. C'est en partie cette diversité de procédés possibles qui permet l'obtention d'une gamme de propriétés différentes pour chaque conditions et techniques de dépôts. Nous allons donc nous intéresser à présent au mécanisme de dépôt des DLC puis nous décrirons brièvement les différentes méthodes de synthèse présente dans la littérature.

I.2.1. Mécanisme de dépôt

La phase stable du carbone dans des conditions de pression et de température standards est le graphite, hybridé sp^2 . Il a donc fallu trouver un modèle de mécanisme de dépôt expliquant la présence de liaisons sp^3 dans les matériaux DLC. Avant de décrire le mécanisme de dépôt actuellement accepté, un rappel des modèles proposés précédemment sera fait, ce qui permettra de donner un peu de contexte.

I.2.1.1. Historique des évolutions du modèle

Le mécanisme de dépôt des matériaux DLC communément accepté par la communauté suit le modèle dit de *subplantation*^{3,28,29} où les ions carbone incidents ont une énergie suffisante pour pénétrer les couches supérieures du film et ainsi causer une croissance sous la surface. Ce modèle à connu plusieurs itérations avant d'aboutir à la version actuellement retenue.

Premièrement, SPENCER *et al.*²³ ont fait l'hypothèse que l'émergence de la fraction sp^3 venait d'une re-pulvérisation préférentielle des liaisons sp^2 par les espèces bombardant le substrat. Cependant, cette hypothèse implique une différence de rendement de pulvérisation pour les deux hybridations or le rendement de pulvérisation dépend principalement des énergies de cohésion des atomes, qui sont très proches dans le cas des deux hybridations du carbone.

Plus tard, WEISSMANTEL³⁰ proposa que les liaisons sp^3 proviennent de l'onde de choc dû aux impacts. Physiquement, ce modèle est plus approprié pour de plus hautes énergies même si certains aspects ont été gardés.

L'idée d'une croissance sub-surfacique a été développée par LIFSHITZ *et al.*²⁸ qui proposent un procédé où la présence de liaisons sp^3 est liée à un déplacement préférentiel des liaisons sp^2 . Ce modèle a ensuite été détaillé par MÖLLER²⁹. Pour ces deux équipes,

les atomes de carbone du film ont une certaine probabilité de se déplacer pour occuper un site interstitiel et peuvent ensuite reformer une liaison avec la même probabilité. De fait, si la probabilité de déplacement des sites sp^2 est plus faible une augmentation du nombre de liaisons sp^3 est observée. Cependant, ce modèle se basait sur des valeurs de seuils de déplacement qui ont depuis été remises en cause par des mesures plus directes. En effet, les seuils de déplacement s'avèrent être 35 eV pour le graphite et entre 37 et 47 eV pour le diamant au lieu de 25 et 80 retenus précédemment. Ainsi, la différence n'est plus suffisante pour justifier un tel modèle.

Les travaux de MCKENZIE *et al.*³¹ ont montré que les sites hybridés sp^2 étaient jusqu'à 50% plus volumineux que ceux hybridés sp^3 . Ce qui, rapporté au diagramme de *Berman-Simon* du carbone, présenté dans la *Figure I.10*, signifie qu'à des pressions plus fortes, les sites graphitiques sont moins stables que ceux ayant une structure diamant.

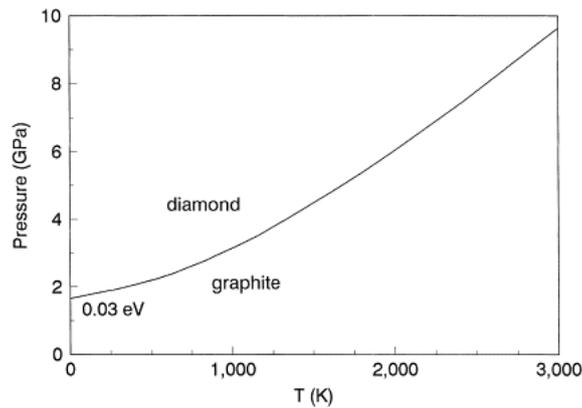


FIGURE I.10. – Diagramme de Berman-Simon du carbone. (D'après ROBERTSON³)

C'est cette découverte qui a amené le modèle suivant proposé par ROBERTSON³²⁻³⁴. Dans ce modèle les contraintes compressives induites par le bombardement du film permettent de se placer au-dessus de la ligne de *Berman-Simon* et donc de stabiliser la phase hybridée sp^3 .

I.2.1.2. Description du modèle actuel

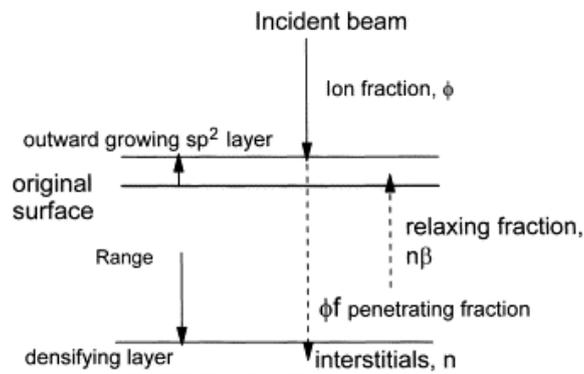


FIGURE I.11. – Schéma du mécanisme de dépôt des matériaux DLC par subplantation. (D'après ROBERTSON³)

Le procédé de subplantation, illustré par la *Figure I.11*, est décrit par ROBERTSON³²⁻³⁴ comme suit :

Dans la gamme d'énergie usuelle des dépôts, à savoir entre 10 et 1000 eV, les atomes de carbone ont une pénétration de quelques nanomètres et perdent leur énergie principalement par arrêt nucléaire (*i.e.* collisions élastiques avec les atomes déjà déposés). La section efficace des collisions diminue à mesure que l'énergie augmente, car c'est la partie répulsive du potentiel interatomique qui est prédominante. Ainsi, un ion incident avec une énergie nulle voit une paroi impénétrable de sphères en contact. À un certain niveau d'énergie, l'ion arrive à légèrement déplacer les atomes de la surface ce qui lui permet de traverser un interstice et ainsi pénétrer dans la couche superficielle. Cette énergie ionique est appelée seuil de pénétration, E_p .

Une autre énergie ionique importante est le seuil de déplacement, E_d . C'est l'énergie minimale d'un ion incident nécessaire pour déplacer un atome d'un site lié et créer une paire vide-interstice permanente. La surface d'un solide agit comme une barrière de potentiel attractive de hauteur E_L , l'énergie de liaison de surface. Cela augmente l'énergie cinétique d'un ion par E_L lorsqu'il pénètre dans la surface. Ainsi, le seuil de pénétration nette pour les ions libres est :

$$E_p \sim E_d - E_L \quad (I.1)$$

L'énergie de liaison de surface est égale à l'énergie de sublimation ou à l'énergie de cohésion, soit 7,4 eV pour le carbone. Donc $E_p \sim 32$ eV avec $E_d = 25$ eV.

Donc en considérant une surface de carbone amorphe et un faisceau d'ions incident, il apparait que :

- Les ions de basse énergie n'auront pas assez d'énergie pour pénétrer dans le matériau, ils resteront en surface et donc dans leur état d'énergie le plus bas et formeront des liaisons sp^2 .
- Si l'énergie ionique est supérieure à E_p , les ions auront une probabilité de pénétrer la surface et s'insérer dans un site interstitiel souterrain. Cela augmentera la densité locale. La liaison locale se reformera ensuite autour de cet atome en fonction de cette nouvelle densité. Donc dans les conditions hautement énergétiques du bombardement ionique existant pendant la croissance du film, les hybridations atomiques s'ajusteront facilement aux changements de la densité locale et deviendront plus sp^2 si la densité est faible et plus sp^3 si la densité est élevée.

Considérant un faisceau incident ayant un flux F avec une proportion d'ions ϕ d'énergie E_i comme illustré sur la [Figure I.11](#). Prenons f la fraction des ions qui pénètrent la surface, $1 - f\phi$ représente donc les ions n'ayant pas suffisamment d'énergie pour traverser et qui vont rester sur la surface et former des liaisons sp^2 . On note n la fraction des ions ayant traversée la surface et occupant des sites interstitiels. Cependant, une partie de ces atomes, noté βn , se relaxe et remonte vers la surface. Ce qui mène à un équilibre dynamique décrit par l'Équation (I.2).

$$n = f\phi - \beta n \Leftrightarrow n = \frac{f\phi}{1 + \beta} \quad (I.2)$$

On a donc une fraction implantée n qui va augmenter la densité d du film et une fraction $n-1$ qui reste en surface pour former des liaisons sp^2 . L'augmentation, Δd de densité dans le film peut donc s'écrire:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{n}{1-n} \quad (1.3)$$

Ce qui combiné à l'Équation (1.2) donne :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{f\phi}{1-f\phi+\beta} \quad (1.4)$$

Il a été montré que la probabilité de pénétration est fonction de l'énergie des ions et suit la formule :

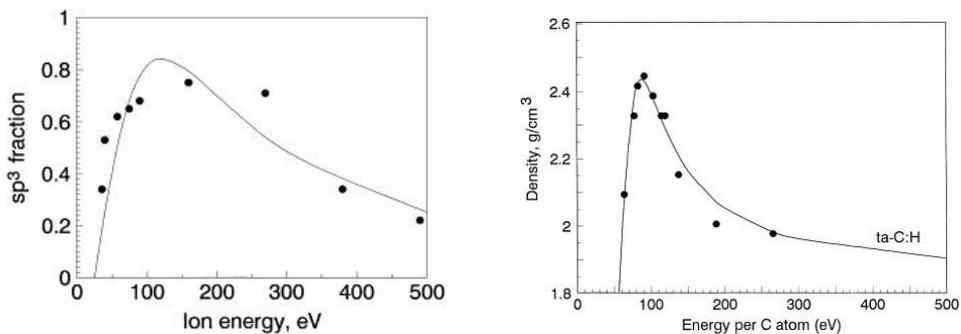
$$f = 1 - \exp\left(-\frac{E_i - E_p}{E_s}\right) \quad (1.5)$$

Où E_s est un paramètre constant. Les simulations numériques utilisant le modèle du pic thermique pour la relaxation ont permis de fixer $\beta \approx 0,016(E_i/E_0)^{5/3}$ avec E_0 l'énergie d'activation de la diffusion. Cela donne :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{f\phi}{1-f\phi+0,016(E_i/E_0)^{5/3}} \quad (1.6)$$

Influence de l'énergie des ions

Comme vu précédemment, le fait que les ions arrivent à pénétrer la surface et donc à générer des liaisons sp^3 dépend de leur énergie comme le montre l'équation (1.6). Comme la fraction des ions ϕ et leur énergie E_i peut être connue l'influence de cette énergie sur le taux de liaison sp^3 et par conséquent sur la densité du matériau, que ce soit pour des matériaux hydrogénés ou non, peut être déterminée. On obtient alors la Figure I.12.



(a) Impact de l'énergie sur la fraction de liaison sp^3 d'un film a-C (b) Impact de l'énergie sur la densité d'un film a-C:H

FIGURE I.12. – Impact de l'énergie sur la densité et la fraction de liaisons sp^3 de matériaux DLC. Les ajustements paramétriques ont été calculés en utilisant l'Équation (1.6). (D'après ROBERTSON³)

De plus, au fur et à mesure que l'énergie des ions augmente, l'ion pénètre plus profondément dans le solide et entraîne une diminution de la teneur en sp^3 . Cela se produit parce que l'énergie des ions en excès occasionne un échauffement bref permettant la relaxation atomique autour de l'atome implanté et une réversion de certains sites sp^3 à l'état fondamental sp^2 ³⁵.

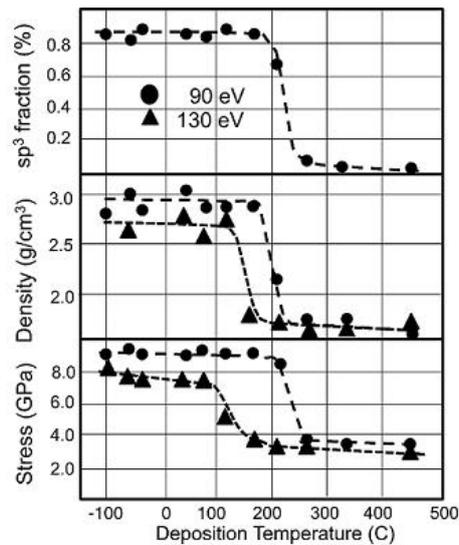


FIGURE I.13. – Influence de la température de dépôt sur les propriétés des matériaux DLC pour deux énergies d'ions différentes. (D'après CHHOWALLA et al.³⁶)

Influence de la température du dépôt

Tout comme elles dépendent de l'énergie des ions, certaines propriétés des matériaux DLC sont influencées par la température du substrat, T_s . La Figure I.13 montre la dépendance à la température de la fraction des liaisons hybridées sp^3 , de la densité ainsi que du stress résiduel après dépôt. Chaque propriété est initialement indépendante de T_s mais tombe brusquement à une température de transition, T_1 , de 200 et 140 °C pour les énergies ioniques de 90 et 130 eV, respectivement. Les films semblent subir une transition matériau ta-C vers un matériau a-C essentiellement hybridé sp^2 au-dessus de T_1 ³⁶.

I.2.2. Principales méthodes d'élaboration

De nombreuses méthodes existent pour déposer des matériaux DLC. Il existe à la fois des méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, *Chemical Vapour Deposition*) et de dépôt physique en phase vapeur (PVD, *Physical Vapour Deposition*), chacune ayant ses avantages et inconvénients propres. Les méthodes pour déposer des films a-C:N sont sensiblement les mêmes que celles utilisées pour les films dépourvus d'azote. L'ajout d'une source d'ions secondaires d'azote ou de diazote dans l'atmosphère de dépôt suffit.

I.2.2.1. PECVD

Les dépôts par CVD consistent de manière générale à envoyer un flux gazeux contenant un ou plusieurs précurseurs chimiques vers un substrat afin de former un dépôt solide. La méthode de PECVD est une amélioration de ce procédé où les réactions chimiques impliquées dans le processus se produisent après la création d'un plasma de gaz réactifs, comme le montre la Figure I.14.

Le plasma est généralement créé par une fréquence RF ou une décharge en courant continu entre deux électrodes, ionisant ainsi les gaz réactifs peuplant l'enceinte. Les ions sont ensuite accélérés sur le substrat.

C'est l'une des techniques les plus largement utilisées dans les études en labora-

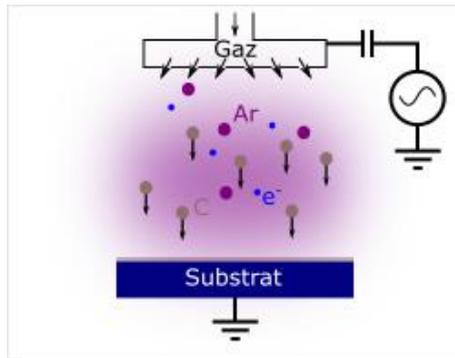


FIGURE I.14. – Schéma d'un dispositif de dépôt par PECVD.

toire pour le dépôt de a-C:H, étant donné que généralement des gaz hydrocarbonés tels que CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , etc. sont utilisés comme gaz précurseurs. Il existe plusieurs méthodes CVD pour déposer des matériaux DLC telles que les différentes méthodes de PECVD³⁷⁻³⁹ comme la CVD par plasma DC ou DC-pulsé et par Radio Fréquence (RF)⁴⁰, CVD par plasma résonance cyclotron électronique (ECR, *Electron Cyclotron Resonance*)⁴¹.

Les films déposés incluent de grandes quantités d'hydrogène, car des gaz d'hydrocarbures sont habituellement utilisés comme précurseurs. L'inclusion de l'hydrogène réduit la contrainte interne des films ce qui permet une meilleure adhérence sur divers substrats, mais diminue la dureté des films.

I.2.2.2. Dépôt par faisceau d'ions

La méthode de dépôt IBD est une des plus anciennes dans le domaine des DLC, c'est avec elle que AISENBERG et *al.*² ont déposé les premiers films à être désignés non plus comme du carbone amorphe, mais comme du Diamond-Like Carbon.

Le principe de fonctionnement du dépôt de carbone par faisceau d'ion est présenté sur la Figure I.15.

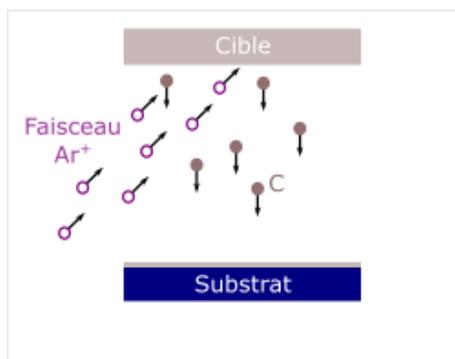


FIGURE I.15. – Schéma d'un dispositif de dépôt par faisceau d'ions.

Un faisceau d'ions est ensuite extrait à travers une grille de la source de plasma par une tension de polarisation. Les ions carbone sont ensuite accélérés pour former le faisceau d'ions dans la chambre de dépôt sous vide. La source d'ions fonctionne à une pression finie, de sorte que le faisceau contient également un grand flux d'espèces neutres non ionisées. Cela peut réduire le rapport de flux des ions aux neutres à aussi peu que 2-10%. Les sources de faisceaux d'ions ont tendance à mieux fonctionner à des énergies

ioniques élevées, de l'ordre de 100 à 1000 eV.

1.2.2.3. Dépôt par laser pulsé

La méthode de PLD est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance pour vaporiser des matériaux sous forme de plasma intense. Le plasma se détend ensuite vers le substrat, ce qui permet le dépôt, comme illustré sur la Figure I.16. L'énergie cinétique de cette expansion donne une énergie ionique analogue à l'énergie ionique obtenue par IBD. L'énergie ionique moyenne est proportionnelle à la fluence du laser concentrée sur le point cible.

La méthode dépôt par ablation laser pulsé (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) produit des films ta-C avec un haut taux de liaisons sp^3 . L'avantage de la PLD est qu'il s'agit d'une méthode à l'échelle du laboratoire, qui peut être utilisée pour déposer de nombreux matériaux différents, des supraconducteurs à haute température aux revêtements durs. Cependant comme elle est limitée à de faibles tailles d'échantillons, cette méthode n'est pas envisageable pour les applications industrielles.

La méthode PLD pour le carbone a été revue par VOEVODIN et DONLEY⁴².

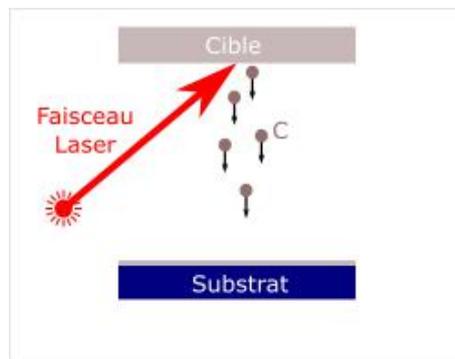


FIGURE I.16. – Schéma d'un dispositif de dépôt par ablation laser pulsé.

1.2.2.4. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une technique de PVD qui consiste en l'enlèvement de matière d'une surface solide par des particules énergétiques. Le transfert de quantité de mouvement des particules énergétiques, habituellement des ions de gaz nobles, qui pénètrent le matériau de surface est le principal phénomène physique impliquant l'éjection d'atomes.

Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur la création d'un plasma énergétique dans une enceinte à très basse pression comme illustré dans sur la Figure I.17.

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur, au sein d'une atmosphère raréfiée, permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutrons dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur quantité de mouvement, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le film. La décharge est auto-entretenu par les électrons secondaires émis de la cible. En effet,

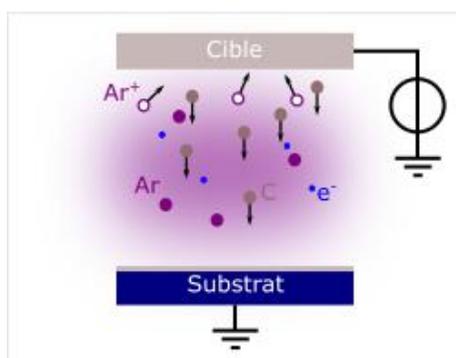


FIGURE I.17. – Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique.

ceux-ci, lors de collisions inélastiques, transfèrent une partie de leur énergie cinétique en énergie potentielle aux atomes du gaz présent dans l'enceinte qui peuvent s'ioniser.

C'est l'un des procédés industriels les plus courants en raison de sa simplicité, de son efficacité et de son coût. Avantages non négligeables la croissance est à température ambiante et la technique conduit à des films très purs.

De plus la variation des paramètres de dépôt comme la température du substrat ou sa polarisation permettent de faire varier les propriétés des films obtenus.

I.2.2.5. Pulvérisation assistée par magnétron

La méthode de dépôt dite de pulvérisation magnétron est une amélioration de la méthode de pulvérisation plasma où l'ajout d'un champ magnétique proche de la cible oblige les espèces ionisées à parcourir un trajet en spirale, ce qui augmente leur section efficace, comme le montre la Figure I.18.

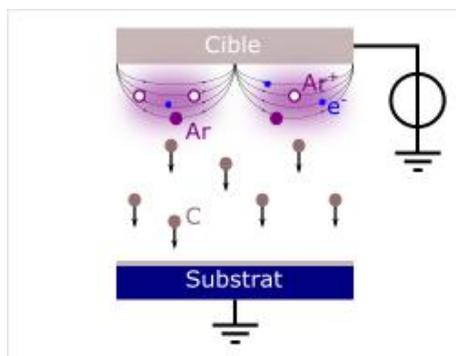


FIGURE I.18. – Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique assistée par magnétron.

La pulvérisation cathodique par magnétron est une technique extrêmement polyvalente qui a été largement utilisée pour la préparation de films a-C ou a-C:H^{3,43-45}. La supériorité de cette technique réside dans sa facilité d'adaptation aux applications industrielles, car des films homogènes sur des substrats de grande surface peuvent être élaborés avec des taux de dépôt élevés. Dans la pulvérisation cathodique par magnétron, un gaz noble, habituellement de l'argon, est introduit comme gaz de pulvérisation. La pression d'argon est un paramètre expérimental important dans la technique et influence l'énergie des particules incidentes sur la surface du substrat, affectant les propriétés du film^{3,43}. Dans la chambre de pulvérisation à magnétron, les pressions de

quelques millibars sont typiques.

Les dépôts étudiés dans ce manuscrit ont été élaborés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron.

1.2.2.6. HiPIMS

On peut noter que dans un processus typique de pulvérisation cathodique à courant continu, le plasma est dominé par des espèces neutres et la fraction d'ions est très petite (<5%). Dans la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance, une très grande puissance (environ 10^3 de plus que celle d'une pulvérisation cathodique) peut augmenter la fraction d'ions dans la mesure où elle peut même être plus grande que celle des atomes neutres. La méthode HiPIMS est maintenant courante pour les dépôts, DLC⁴⁶ car elle réduit le temps de dépôt et augmente la fraction de liaison sp^3 ^{47,48}.

Le Tableau I.6 résume les différentes techniques de dépôt ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients.

TABLEAU I.6. – Comparaison des différentes méthodes de dépôt des DLC.

Méthodes de dépôt	Film déposé	Avantages	Inconvénients
PECVD	a-C:H ta-C:H	Large surface de dépôt; Vitesse de dépôt élevée	Contrôles parfois difficiles; Fortes contraintes résiduelles
IBD	ta-C	Très bon contrôle des paramètres de dépôt	Faible vitesse de dépôt; Faible surface
PLD	a-C ta-C	Bon contrôle de l'énergie des espèces; Adapté pour des films a-C et ta-C	Faible surface de dépôt; Peu adapté à l'industrie
Pulvérisation cathodique	a-C a-C:H (Ar + CH ₄) a-C:N (Ar+N ₂)	Très versatile; Bon contrôle des paramètres de dépôt; Large surface; Méthode industrielle	Dépôt peu énergétique donc films peu adamantin
HiPIMS	a-C ta-C	idem pulvérisation cathodique; Possibilité de déposer des films denses	Maitrise fine des tensions de décharge et de polarisation nécessaire

1.3. Propriétés des DLC

1.3.1. Mécaniques

Les propriétés matériau des DLC comme le module d'Young, la densité, la dureté et les contraintes intrinsèques forment ensemble un champ de propriétés interdépendantes liées au taux de liaisons sp^3 comme le montre la Figure I.19. La dureté des matériaux DLC peut être approximée à environ 10% du module d'Young et est aussi corrélée à la densité du film et donc son taux de liaisons sp^3 . Elle évolue typiquement dans la gamme 20-80 GPa comme illustré sur la figure Figure I.20c.

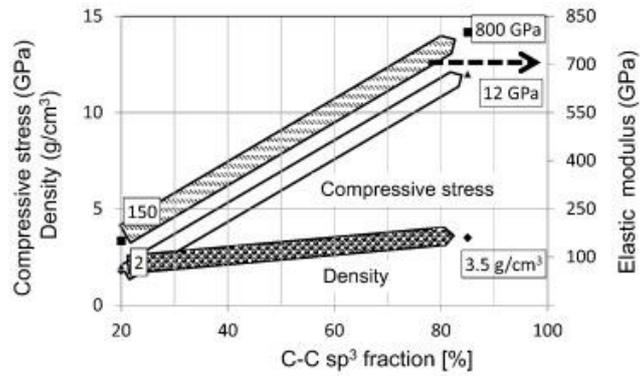
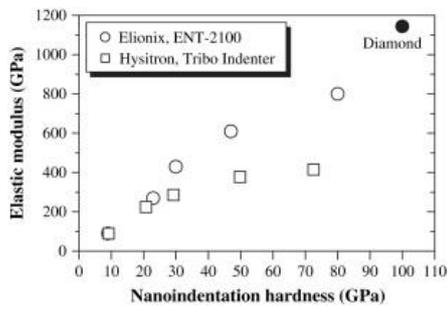
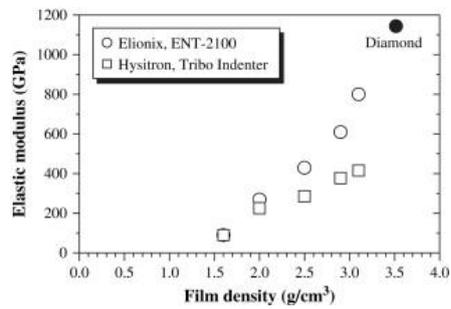


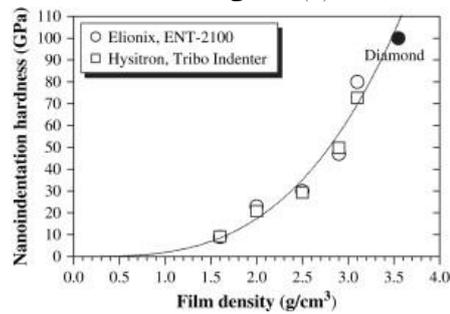
FIGURE I.19. – Évolution générale des propriétés matériau des DLC en fonction du taux de liaisons sp^3 . (D'après VETTER⁴³)



(a) Dureté en fonction du Module d'Young.



(b) Module d'Young en fonction de la densité.



(c) Dureté en fonction de la densité.

FIGURE I.20. – Relation entre la dureté, le module d'Young et la densité. (D'après KAMIYA *et al.*⁴⁹)

De même, la rugosité des films DLC peut aussi être reliée au taux de liaisons sp^3 , via l'énergie des ions, comme on le voit sur la Figure I.21.

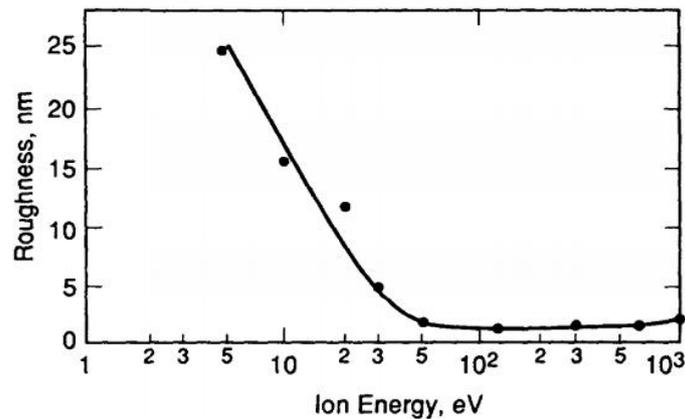


FIGURE I.21. – Rugosité d'un film DLC en fonction de l'énergie des ions. (D'après LIFSHITZ et al.⁵⁰)

Le modèle de subplantation détaillé dans la Section I.2.1.2 (page 16) permet de comprendre cette tendance. En effet, lors du dépôt les ions carbone bombardent le substrat de silicium qui est très lisse ($R \sim 2$ nm) et sur laquelle évolue une couche de carbone. Pour les énergies supérieures à 30 eV, l'incorporation successive d'atomes de carbone dans des positions souterraines du film en évolution conduit à une contrainte interne élevée et à la formation d'une phase dense semblable à un diamant. La faible rugosité de la surface du silicium est conservée grâce à la croissance interne du film de carbone. Pour les énergies inférieures à 30 eV, la plupart des atomes de carbone n'occupent pas de position sous la surface. Plus l'énergie est faible, plus la fraction de carbone piégée en surface est élevée, ce qui conduit à une surface plus rugueuse et à des propriétés plus proches du graphite⁵⁰. La fraction d'atomes de carbone piégés sur la surface de la cible suit des mécanismes de croissance de surface standard conduisant à une surface rugueuse riche en atomes hybridés sp^2 .

La rugosité augmente aussi avec la température de dépôt⁵⁰ et lors d'un recuit⁵¹, car dans ses cas certains atomes ont suffisamment d'énergie pour remonter en surface.

Dans le cas des films azotés les valeurs de dureté sont plus faibles que pour du carbone pur et sont de l'ordre de 10–35 GPa. Cela peut être expliqué par le fait que l'adjonction d'azote favorise les sites sp^2 . C'est d'ailleurs pourquoi les propriétés mécaniques des films azotés diminuent avec l'augmentation du pourcentage d'azote incorporé.

I.3.2. Opto-électroniques

I.3.2.1. Conductivité électrique

Les propriétés électriques des revêtements a-C sont déterminées par les impuretés, l'état de liaison sp^2/sp^3 , la structure et les défauts de croissance. En plus des gaz de dopage, intentionnels ou non, tous les autres paramètres du procédé, y compris l'énergie ionique et l'angle d'incidence, la température du substrat et le taux de liaisons sp^3 du dépôt, influencent également la résistivité électrique.

Ces propriétés peuvent varier de celles d'un semi-métal à celles d'un isolant à large bande interdite. En dépit d'une bande interdite d'environ 1 à 4 eV, les matériaux DLC ne

se comportent pas comme des semi-conducteurs typiques.

Les atomes hybridés sp^3 forment uniquement des liaisons σ alors que ceux hybridés sp^2 possèdent aussi la capacité de former des liaisons π . Dans le schéma de la densité d'états électroniques (DOS, *Density Of States*), présenté sur la Figure I.22, les liaisons σ de tous les sites carbone possèdent des états σ occupés dans la valence bande et σ^* vides dans la bande de conduction. Ces états sont séparés par un large espace $\sigma - \sigma^*$. Les liaisons π des sites sp^2 et sp forment des états π remplis et des états π^* vides.

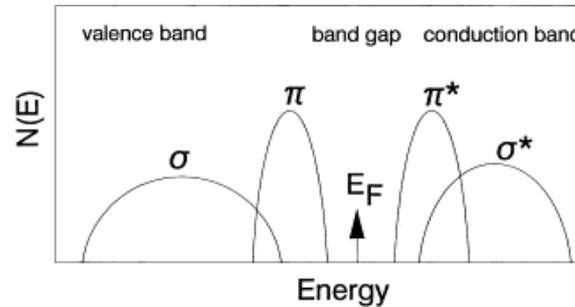


FIGURE I.22. – Schéma de la DOS typique des DLC.

Comme illustré par la Figure I.22 l'écart $\pi - \pi^*$ est beaucoup plus étroit que l'écart $\sigma - \sigma^*$ et il se situe plus près du niveau de Fermi, expliquant pourquoi les propriétés électroniques sont plus influencées par les états π des sites de liaison $sp^{2,25}$. Cependant, la densité élevée d'états localisés dans la bande interdite conduit à de faibles mobilités de porteurs apparents et dégrade de manière significative les propriétés semi-conductrices des matériaux⁵². La mobilité à la température ambiante des DLCs se situe dans la gamme de 10^{-11} à 10^{-12} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les films DLC sont généralement caractérisés par des résistivités électriques élevées couvrant une large plage de valeurs, de 10^2 à 10^{16} $\Omega \cdot \text{cm}$, en fonction des conditions de dépôt^{3,43,52}.

La résistivité électrique peut être fortement réduite de plusieurs ordres de grandeur par l'incorporation de métaux ou d'azote dans les films^{52,53}. Il a été émis comme hypothèse que cette diminution de la résistivité par incorporation de dopants pouvait être liée à une graphitisation induite par un dopant.

Comme beaucoup de propriétés des matériaux DLC, la résistivité électrique est fortement influencée par le rapport des hybridations des atomes de carbone. La résistivité la plus élevée est mesurée pour les films ta-C. Il a aussi été rapporté que la résistivité électrique des matériaux DLC diminue considérablement avec la température du substrat pendant le dépôt, d'environ $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ à -100°C à $1 \Omega \cdot \text{cm}$ à 450°C ³⁶. De plus, les impuretés, par exemple de l'hydrogène ou de l'azote provenant de fuites ou de dégazage des surfaces, ont une influence significative sur la résistivité électrique. Même de petites pressions partielles d'hydrogène dans la plage 10^{-3} Pa augmentent la résistivité électrique. L'incorporation d'azote en diminue la résistivité électrique avant d'avoir l'effet inverse. Cela est expliqué par un changement de la structure du matériau avec l'augmentation du taux d'azote⁵⁴.

I.3.2.2. Transmission optique

Les matériaux DLC sont généralement transparents dans l'infrarouge (à l'exception de bandes centrées sur environ 2900cm^{-1} dues aux liaisons CH), faiblement absor-

bantes dans le spectre visible, et absorbent de plus en plus avec la diminution de la longueur d'onde dans les UV. Une large gamme de valeurs de E_{opt} , allant de 0,38 à 2,72 eV, a été rapportée pour les films DLCs préparés dans des conditions probablement similaires, indiquant la dépendance de la propriété sur le système de dépôt^{3,43,52}. Pour des conditions de dépôt par ailleurs similaires, l' E_{opt} des DLCs se rétracte fortement pour les films déposés au-dessus de 250 °C. Parmi d'autres facteurs tels que le regroupement et l'orientation des sites sp^2 , le gap optique est également principalement déterminé par la fraction de sp^2 dans les films, diminuant à mesure que la fraction sp^2 augmente³. L'indice de réfraction a été trouvé dépendant des conditions de préparation et de la teneur en hydrogène des films. Sa valeur à 632,8 nm peut être ajustée de 1,7 à 2,4 en ajustant les conditions de dépôt. L'indice de réfraction est également affecté par la teneur en hydrogène dans les films DLC et augmente généralement avec quand la concentration d'hydrogène diminue. Un indice de réfraction plus élevé indique généralement un DLC avec une dureté plus élevée et une meilleure résistance à l'usure.

I.3.3. Thermiques

Tout comme pour les propriétés mécaniques et électriques, il est intéressant d'investiguer les propriétés thermiques des matériaux DLC ainsi que les paramètres qui les font évoluer.

I.3.3.1. Conductivité thermique

Comme les matériaux DLC sont de plus en plus utilisés dans la fabrication de MEMS l'étude de leur conductivité thermique K est nécessaire, car l'ingénierie thermique est un challenge pour la création de dispositifs de faibles dimensions.

K est définie par la loi de *Fourier*:

$$Q = -K\nabla T \quad (I.7)$$

Où Q est le flux de chaleur et ∇T le gradient de température. Dans cette équation, K est considéré constant ce qui est vérifié pour de petites variations de température, pour des gammes plus grandes, K est une fonction de la température.

Dans les solides, la chaleur est transportée par des phonons acoustiques et des électrons, ce qui donne :

$$K = K_p + K_e \quad (I.8)$$

Avec K_p et K_e les contributions respectives des phonons et des électrons au transport de chaleur. K_e est donné par la loi de *Wiedmann-Franz* qui s'écrit :

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2 k_b^2}{3e^2} \quad (I.9)$$

La contribution des phonons est dérivée quant à elle de la théorie cinétique des gaz et peut s'écrire :

$$K_p = \frac{1}{3} C_p v \lambda \quad (I.10)$$

Où C_p est la chaleur spécifique et λ est le libre parcours moyen d'un phonon.

Dans les matériaux DLC, c'est la contribution des phonons qui domine du fait du faible nombre de porteurs libres dans ces matériaux (à l'inverse des métaux).

De nombreuses mesures expérimentales de la conductivité thermique des matériaux DLC ont été effectuées⁵⁵⁻⁶¹.

Le principal facteur influençant la conductivité thermique dans les matériaux DLC est la quantité et le désordre structural de la phase sp^3 . K est, comme beaucoup d'autres propriétés, proportionnel au taux de liaisons sp^3 et donc à la densité du matériau, comme on peut le voir dans la figure I.23.

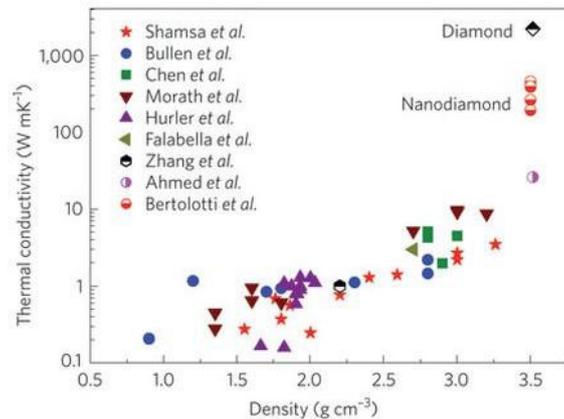


FIGURE I.23. – Conductivité thermique de matériaux DLC en fonction de leur densité. (D'après BALANDIN⁶², données provenant des références 55-61, 63, 64)

Dès que la phase sp^3 s'organise, comme par exemple un matériau avec des nanocristaux de diamant, la conductivité thermique augmente brusquement⁶³.

SHAMSA *et al.*⁵⁵ proposent la relation suivante entre la conduction thermique K et la densité d :

$$K = 1.77d - 2.82 \quad (I.11)$$

I.3.3.2. Stabilité thermique

Comme les matériaux DLC sont par nature métastables⁴ et qu'ils sont envisagés pour des applications à plus ou moins haute température il est crucial de connaître la stabilité thermique des différents types de DLC. C'est pourquoi de nombreuses études en température ont été réalisées^{43,51,65-67}. Ces études ont permis de décrire les différents processus de relaxation des matériaux DLC qui sont un transfert des liaisons sp^3 vers des liaisons sp^2 et le regroupement de liaisons sp^2 en cycles, sans pour autant forcément changer le taux de liaisons sp^3 ⁶⁸. Les conséquences de cette graphitisation des films sont :

- Une diminution de la transparence optique⁶⁵
- Une diminution des propriétés mécaniques^{43,51}
- Une diminution de l'épaisseur⁶⁶
- Une augmentation de la rugosité⁵¹
- Une augmentation de la conductivité électrique⁶⁵

De fait, les différentes familles de matériaux DLC ne réagissent pas de la même manière à un recuit haute température : Premièrement, plus un film est tétraédrique, plus il résiste thermiquement. Ainsi les ta-C avec près de 80% de liaison sp^3 sont stables jusqu'à plus de 1000 °C alors que des films a-C avec un taux de liaison sp^3 de l'ordre de 40% commencent à graphitiser vers 400 °C, comme on peut le voir sur la Figure I.24.

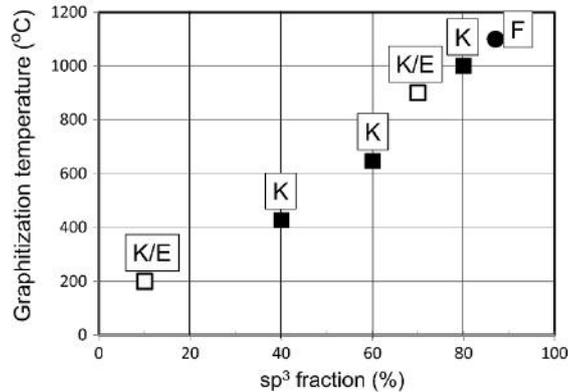


FIGURE I.24. – Stabilité thermique de différents films a-C en fonction de leur taux de liaison sp^3 . Les points K/E sont des estimations alors que les points K et F ont été mesurés expérimentalement. (D'après VETTER⁴³)

KALISH *et al.*⁶⁵ proposent que la taille des clusters sp^2 , formés par une relaxation thermique des films DLC, augmente de façon inversement proportionnelle avec la fraction sp^3 initiale, même en l'absence d'une conversion des liaisons sp^3 en liaisons sp^2 , permettant ainsi le regroupement de nanocristallites graphitiques. Un taux de liaisons sp^3 suffisamment faible permettrait également une conversion sp^3 vers sp^2 induite thermiquement, ce qui augmente la fraction sp^2 et conduira à un regroupement sp^2 supplémentaire donc à une éventuelle graphitisation.

De même, les matériaux non hydrogénés font preuve d'une meilleure stabilité thermique que les films a-C:H ou, ta-C:H car la désorption de l'hydrogène facilite la conversion des liaisons sp^3 vers des liaisons sp^2 ⁶⁹.

I.4. Conclusion

Dans ce premier chapitre, il a été montré que les matériaux carbonnés présentent de nombreux intérêts pour la microélectronique. Du fait de la structure électronique particulière lui permettant de faire trois types de liaisons distinctes, le carbone possède plusieurs formes allotropiques possédant chacune des propriétés spécifiques. Le diamant notamment a des propriétés thermiques et mécaniques très intéressantes au dépens de ses propriétés électriques. De plus, l'élaboration de dispositifs utilisant du diamant est longue et coûteuse. C'est pourquoi l'étude des matériaux DLC s'est développée ces dernières décennies. Leur utilisation d'abord cantonnée à des applications de protection se basant sur les propriétés mécaniques proches du diamant des ta-Cs massifs évolue vers une utilisation en microélectronique de tous les types de DLC à des épaisseurs plus faibles. En effet, du fait de leur structure où cohabitent des atomes de carbone hybridés sp^3 et sp^2 , les propriétés de ces films sont modulables, ce qui permet d'aller de la dureté du diamant à la conductivité électrique du graphite en passant par des matériaux

proposant des propriétés intermédiaires, en fonction des conditions choisies pour leurs élaborations. L'étude de l'état de l'art sur les matériaux DLC montre que leurs propriétés sont pour la plupart dépendantes du rapport des hybridations des atomes de carbone. Ce rapport est lié à l'énergie des ions permettant la croissance du film et peut donc être modulé par la méthode utilisée pour dépôt ainsi que de différents paramètres comme la polarisation du substrat. L'étude des différents procédés d'élaboration des films de carbone amorphe a montré que, selon l'objectif visé en termes de propriétés physico-chimiques, un panel de techniques de dépôts différentes existait. Au sein des techniques de PVD la pulvérisation cathodique assistée par magnétron présente une grande flexibilité au niveau du réglage des paramètres et donc permet un contrôle important des propriétés de sortie. Cependant, la plupart de ces études ont été effectuées sur des films de plusieurs microns d'épaisseur. Maintenant que l'utilisation des matériaux DLC a atteint le domaine de la micro et nano électronique, il est important de s'assurer que les relations utilisées sont encore valides à l'échelle de la dizaine de nanomètres, voire moins.

Bibliographie

- 1 SCHMELLENMEIER, H. « Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierte Gasatmosphäre ». In : *Experimentelle Technik der Physik 1* (1953), p. 49. [Voir pp. 1, 12].
- 2 AISENBERG, S. et CHABOT, R. « Ion Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon ». In : *Journal of Applied Physics* 42.7 (1971), p. 2953-2958. DOI : [10.1063/1.1660654](https://doi.org/10.1063/1.1660654). [Voir pp. 1, 12, 20].
- 3 ROBERTSON, J. « Diamond-like amorphous carbon ». In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4 (2002), p. 129-281. DOI : [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). [Voir pp. 1, 8, 13, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 49, 59, 78, 89, 95, 101, 129].
- 4 GRILL, A. « Diamond-like carbon : state of the art ». In : *Diamond and Related Materials* 8.2 (1999), p. 428-434. DOI : [10.1016/S0925-9635\(98\)00262-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00262-3). [Voir pp. 1, 13, 28, 78].
- 15 ARNOLD, J. R. et LIBBY, W. F. « Age Determinations by Radiocarbon Content : Checks with Samples of Known Age ». In : *Science* 110.2869 (1949), p. 678-680. [Voir p. 6].
- 16 UMEZAWA, H. et al. « High temperature application of diamond power device ». In : *Diamond and Related Materials* 24 (2012), p. 201-205. DOI : [10.1016/j.diamond.2012.01.011](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.01.011). [Voir p. 7].
- 17 *Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology*. U.S. Geological Survey. 2002. URL : <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/> (visité le 26/01/2018). [Voir p. 7].
- 18 PAULING, L. « The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules ». In : *Journal of the American Chemical Society* 53.4 (1931), p. 1367-1400. [Voir p. 8].
- 19 FALCAO, E. H. et WUDL, F. « Carbon allotropes : beyond graphite and diamond ». In : *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82.6 (2007), p. 524-531. [Voir p. 8].
- 20 EHRENFREUND, P. et FOING, B. H. « Fullerenes and Cosmic Carbon ». In : *Science* 329.5996 (2010), p. 1159-1160. DOI : [10.1126/science.1194855](https://doi.org/10.1126/science.1194855). eprint : <https://science.sciencemag.org/content/329/5996/1159.full.pdf>. [Voir pp. 9-12].
- 21 NOVOSELOV, K. S. et al. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». In : *Science* 306.5696 (2004), p. 666-669. DOI : [10.1126/science.1102896](https://doi.org/10.1126/science.1102896). eprint : <https://science.sciencemag.org/content/306/5696/666.full.pdf>. [Voir p. 10].
- 22 KROTO, H. W. et al. « C60 : Buckminsterfullerene ». In : *nature* 318.6042 (1985), p. 162-163. DOI : [10.1038/318162a0](https://doi.org/10.1038/318162a0). [Voir p. 11].
- 23 SPENCER, E. G. et al. « Ion-beam-deposited polycrystalline diamondlike films ». In : *Applied Physics Letters* 29.2 (1976), p. 118-120. DOI : [10.1063/1.88963](https://doi.org/10.1063/1.88963). [Voir pp. 12, 15].

- 24 ANDERSON, D. A. « The electrical and optical properties of amorphous carbon prepared by the glow discharge technique ». In : *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 35.1 (1977), p. 17-26. doi : [10.1080/14786437708235968](https://doi.org/10.1080/14786437708235968). eprint : <https://doi.org/10.1080/14786437708235968>. [Voir p. 12].
- 25 ROBERTSON, J. « Properties of diamond-like carbon ». In : *Surface and Coatings Technology* 50.3 (1992), p. 185-203. doi : [10.1016/0257-8972\(92\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90001-0). [Voir pp. 12, 13, 26].
- 26 BEWILOGUA, K. et HOFMANN, D. « History of diamond-like carbon films » From first experiments to worldwide applications ». In : *Surface and Coatings Technology* 242.Supplement C (2014), p. 214-225. doi : [10.1016/j.surfcoat.2014.01.031](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031). [Voir p. 13].
- 27 RODIL, S. et MUHL, S. « Bonding in amorphous carbon nitride ». In : *Diamond and Related Materials* 13.4 (2004). 14th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, p. 1521-1531. doi : [10.1016/j.diamond.2003.11.008](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.008). [Voir p. 14].
- 28 LIFSHITZ, Y., KASI, S. R. et RABALAIS, J. W. « Subplantation model for film growth from hyperthermal species : Application to diamond ». In : *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), p. 1290-1293. doi : [10.1103/PhysRevLett.62.1290](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1290). [Voir p. 15].
- 29 MÖLLER, W. « Modeling of the sp^3/sp^2 ratio in ion beam and plasma deposited carbon films ». In : *Applied Physics Letters* 59.19 (1991), p. 2391-2393. doi : [10.1063/1.106026](https://doi.org/10.1063/1.106026). [Voir p. 15].
- 30 WEISSMANTEL, C. « Ion-based growth of special films : Techniques and mechanisms ». In : *Thin Solid Films* 92.1 (1982), p. 55-63. doi : [10.1016/0040-6090\(82\)90187-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90187-0). [Voir p. 15].
- 31 MCKENZIE, D. R., MULLER, D. et PAILTHORPE, B. A. « Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), p. 773-776. doi : [10.1103/PhysRevLett.67.773](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.773). [Voir pp. 16, 84].
- 32 ROBERTSON, J. « Deposition mechanisms for promoting sp^3 bonding in diamond-like carbon ». In : *Diamond and Related Materials* 2.5 (1993). Diamond 1992, p. 984-989. doi : [10.1016/0925-9635\(93\)90262-Z](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90262-Z). [Voir p. 16].
- 33 ROBERTSON, J. « The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C : H ». In : *Diamond and Related Materials* 3.4 (1994). Proceedings of the 4th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials, p. 361-368. doi : [10.1016/0925-9635\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90186-4). [Voir p. 16].
- 34 ROBERTSON, J. « Deposition mechanism of diamond-like carbon and cubic boron nitride ». In : *Radiation Effects and Defects in Solids* 142.1-4 (1997), p. 63-90. doi : [10.1080/10420159708211597](https://doi.org/10.1080/10420159708211597). [Voir p. 16].
- 35 HOFSSÄSS, H. et al. « Cylindrical spike model for the formation of diamondlike thin films by ion deposition ». In : *Applied Physics A* 66.2 (1998), p. 153-181. doi : [10.1007/s003390050652](https://doi.org/10.1007/s003390050652). [Voir p. 18].

- 36 CHHOWALLA, M. *et al.* « Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films ». In : *Journal of Applied Physics* 81.1 (1997), p. 139-145. doi : [10.1063/1.364000](https://doi.org/10.1063/1.364000). [Voir pp. 19, 26, 98].
- 37 MICHLER, T. *et al.* « Mechanical properties of DLC films prepared by bipolar pulsed DC PACVD ». In : *Diamond and Related Materials* 7.9 (1998), p. 1333-1337. doi : [10.1016/S0925-9635\(98\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00203-9). [Voir p. 20].
- 38 KIM, Y. *et al.* « Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method ». In : *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003). Proceedings of Frontiers of Surface Engineering, p. 291-294. doi : [10.1016/S0257-8972\(03\)00069-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00069-0). [Voir p. 20].
- 39 BABA, K. *et al.* « Deposition of silicon-containing diamond-like carbon films by plasma-enhanced chemical vapour deposition ». In : *Surface and Coatings Technology* 203.17 (2009). SMMIB-15, p. 2747-2750. doi : [10.1016/j.surfcoat.2009.02.117](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.117). [Voir p. 20].
- 40 HOLLAND, L. *et* OJHA, S. « Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an r.f. target in a butane plasma ». In : *Thin Solid Films* 38.2 (1976), p. L17-L19. doi : [10.1016/0040-6090\(76\)90214-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(76)90214-5). [Voir p. 20].
- 41 BABA, K. *et* HATADA, R. « Preparation of amorphous carbon thin films by ion beam assisted ECR-plasma CVD ». In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 121.1 (1997). Materials Synthesis and Modification by Ion and/or Laser Beams, p. 129-132. doi : [10.1016/S0168-583X\(96\)00438-7](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(96)00438-7). [Voir p. 20].
- 42 VOEVODIN, A. *et* DONLEY, M. « Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review ». In : *Surface and Coatings Technology* 82.3 (1996), p. 199-213. doi : [10.1016/0257-8972\(95\)02734-3](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02734-3). [Voir p. 21].
- 43 VETTER, J. « 60 years of DLC coatings : Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications ». In : *Surface and Coatings Technology* 257.Suppement C (2014). 25 years of TiAlN hard coatings in research and industry, p. 213-240. doi : [10.1016/j.surfcoat.2014.08.017](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.017). [Voir pp. 22, 24, 26-29].
- 44 PENG, X., BARBER, Z. *et* CLYNE, T. « Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques ». In : *Surface and Coatings Technology* 138.1 (2001), p. 23-32. doi : [10.1016/S0257-8972\(00\)01139-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01139-7). [Voir p. 22].
- 45 COŞKUN, Ö. D. *et* ZERRIN, T. « Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering ». In : *Diamond and Related Materials* 56 (2015), p. 29-35. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.04.004>. [Voir pp. 22, 67].
- 46 MUNZ, W. D. *et al.* « Industrial applications of HIPIMS ». In : *Journal of Physics : Conference Series* 100.8 (2008), p. 082001. [Voir p. 23].

- 47 NAKAO, S. *et al.* « Conductive diamond-like carbon films prepared by high power pulsed magnetron sputtering with bipolar type plasma based ion implantation system ». In : *Diamond and Related Materials* 77 (2017), p. 122-130. DOI : [10.1016/j.diamond.2017.06.011](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.011). [Voir pp. 23, 67].
- 48 KUMAR, P. *et al.* « Density and microstructure of a-C thin films ». In : *Diamond and Related Materials* 84 (2018), p. 71-76. DOI : [10.1016/j.diamond.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.008). [Voir pp. 23, 49, 67].
- 49 KAMIYA, M. *et al.* « Preparation of various DLC films by T-shaped filtered arc deposition and the effect of heat treatment on film properties ». In : *Vacuum* 83.3 (2008). Selected Papers revised from the Proceedings of the Ninth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2007), 6-8 June 2007, Kanazawa, Japan, p. 510-514. DOI : [10.1016/j.vacuum.2008.04.016](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.04.016). [Voir p. 24].
- 50 LIFSHITZ, Y., LEMPERT, G. D. *et* GROSSMAN, E. « Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy ». In : *Phys. Rev. Lett.* 72 (1994), p. 2753-2756. DOI : [10.1103/PhysRevLett.72.2753](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2753). [Voir p. 25].
- 51 ROUHANI, M., HONG, F. C.-N. *et* JENG, Y.-R. « In-situ thermal stability analysis of amorphous carbon films with different sp³ content ». In : *Carbon* 130 (2018), p. 401-409. DOI : [10.1016/j.carbon.2018.01.034](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.034). [Voir pp. 25, 28].
- 52 GRILL, A. « Electrical and optical properties of diamond-like carbon ». In : *Thin Solid Films* 355-356 (1999), p. 189-193. DOI : [10.1016/S0040-6090\(99\)00516-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00516-7). [Voir pp. 26, 27].
- 53 TAKENO, T. *et al.* « Electrically conductive properties of tungsten-containing diamond-like carbon films ». In : *Diamond and Related Materials* 15.11 (2006). Proceedings of the joint 11th International Conference on New Diamond Science and Technology and the 9th Applied Diamond Conference 2006, p. 1902-1905. DOI : [10.1016/j.diamond.2006.06.020](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.06.020). [Voir p. 26].
- 54 DERRADJI, N. *et al.* « Nitrogen effect on the electrical properties of CN_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 482.1 (2005), p. 258-263. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.137>. [Voir pp. 26, 102].
- 55 SHAMSA, M. *et al.* « Thermal conductivity of diamond-like carbon films ». In : *Applied Physics Letters* 89 (2006), p. 161921. DOI : [10.1063/1.2362601](https://doi.org/10.1063/1.2362601). [Voir p. 28].
- 56 BULLEN, A. J. *et al.* « Thermal conductivity of amorphous carbon thin films ». In : *Journal of Applied Physics* 88.11 (2000), p. 6317-6320. DOI : [10.1063/1.1314301](https://doi.org/10.1063/1.1314301). [Voir p. 28].
- 57 CHEN, G., HUI, P. *et* XU, S. « Thermal conduction in metalized tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films on silicon ». In : *Thin Solid Films* 366.1 (2000), p. 95-99. DOI : [10.1016/S0040-6090\(99\)01097-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01097-4). [Voir p. 28].
- 58 MORATH, C. J. *et al.* « Picosecond optical studies of amorphous diamond and diamondlike carbon : Thermal conductivity and longitudinal sound velocity ». In : *Journal of Applied Physics* 76.5 (1994), p. 2636-2640. DOI : [10.1063/1.357560](https://doi.org/10.1063/1.357560). [Voir p. 28].

- 59 HURLER, W., PIETRALLA, M. et HAMMERSCHMIDT, A. « Determination of thermal properties of hydrogenated amorphous carbon films via mirage effect measurements ». In : *Diamond and Related Materials* 4.7 (1995), p. 954-957. doi : [10.1016/0925-9635\(94\)00259-2](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)00259-2). [Voir p. 28].
- 60 FALABELLA, S., BOERCKER, D. et SANDERS, D. « Fabrication of amorphous diamond films ». In : *Thin Solid Films* 236.1 (1993), p. 82-86. doi : [10.1016/0040-6090\(93\)90647-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90647-8). [Voir p. 28].
- 61 ZHANG, Z. J. *et al.* « Diamondlike properties in a single phase carbon nitride solid ». In : *Applied Physics Letters* 68.19 (1996), p. 2639-2641. doi : [10.1063/1.116317](https://doi.org/10.1063/1.116317). [Voir p. 28].
- 62 BALANDIN, A. A. « Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials ». In : *Nature materials* 10.8 (2011), p. 569. doi : [10.1038/nmat3064](https://doi.org/10.1038/nmat3064). [Voir p. 28].
- 63 AHMED, S. *et al.* « Extending the 3ω -method to the MHz range for thermal conductivity measurements of diamond thin films ». In : *Diamond and Related Materials* 15.2 (2006). Proceedings of the Applied Diamond Conference/NanoCarbon 2005, p. 389-393. doi : [10.1016/j.diamond.2005.08.041](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.08.041). [Voir p. 28].
- 64 BERLOTTI, M. *et al.* « Measurements of thermal conductivity of diamond films by photothermal deflection technique ». In : *Journal of Applied Physics* 75.12 (1994), p. 7795-7798. doi : [10.1063/1.356585](https://doi.org/10.1063/1.356585). [Voir p. 28].
- 65 KALISH, R. *et al.* « Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-C to a-C) ». In : *Applied Physics Letters* 74.20 (1999), p. 2936-2938. doi : [10.1063/1.123971](https://doi.org/10.1063/1.123971). [Voir pp. 28, 29].
- 66 ANDERS, S. *et al.* « Heat treatment of cathodic arc deposited amorphous hard carbon films ». In : *Thin Solid Films* 308-309 (1997), p. 186-190. doi : [10.1016/S0040-6090\(97\)00385-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00385-4). [Voir p. 28].
- 67 CALLIARI, L. *et al.* « An electron spectroscopy study of a-C:H under thermal annealing ». In : *Surface and Interface Analysis* 38.4 (2006), p. 761-764. doi : [10.1002/sia.2296](https://doi.org/10.1002/sia.2296). [Voir pp. 28, 67].
- 68 CHEN, X. *et al.* « Fluctuation microscopy studies of medium-range ordering in amorphous diamond-like carbon films ». In : *Applied Physics Letters* 84.15 (2004), p. 2823-2825. doi : [10.1063/1.1713048](https://doi.org/10.1063/1.1713048). [Voir p. 28].
- 69 TALLANT, D. *et al.* « The thermal stability of diamond-like carbon ». In : *Diamond and Related Materials* 4.3 (1995), p. 191-199. doi : [10.1016/0925-9635\(94\)00243-6](https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)00243-6). [Voir p. 29].

Chapitre II.

Méthodes expérimentales

A PRÈS un premier chapitre où l'état de l'art relatif aux matériaux DLCs a été présenté, le chapitre actuel aborde les méthodes expérimentales qui ont été utilisées durant cette thèse. Dans un premier temps, la pulvérisation cathodique, qui a servi de méthode de dépôt pour cette étude, sera expliquée. Pour cela un rappel théorique sur les étapes de création du plasma, pulvérisation de la cible et dépôt au niveau du substrat sera fait. De plus, les améliorations à la technique de pulvérisation cathodique qui ont été utilisées dans cette thèse, comme la cathode magnétron, seront présentées. Ensuite, les paramètres de dépôt accessibles seront décrits. Puis, les équipements utilisés lors des études effectuées dans le cadre de cette thèse seront détaillés. La seconde partie de ce chapitre présentera, elle, les principales techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés des films de carbone, à savoir la XRR, la spectroscopie Raman et la XPS. Pour chacune d'entre elles, les principes de fonctionnement, les équipements de mesures et le traitement des données seront détaillés, ainsi que leurs principales limitations. Les autres techniques de caractérisation utilisées pendant la thèse seront décrites en annexe.

II.1. Élaboration par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt par PVD parmi les plus utilisées. Elle a pour avantages principaux sa simplicité, sa fiabilité et son faible coût. Elle est employée aussi bien pour déposer des revêtements sur de larges surfaces que pour fabriquer des puces dans le domaine de la microélectronique. Cette technique est très versatile, car il suffit de changer la cible fixée à la cathode pour changer de matériau déposé.

La pulvérisation cathodique est une technique de PVD qui consiste en l'enlèvement de matière d'une surface solide par des particules énergétiques et son dépôt sur un substrat. Le principe de la pulvérisation cathodique repose sur la création d'un plasma énergétique, à partir d'une atmosphère raréfiée de gaz, dans une enceinte à très basse pression (vide secondaire de l'ordre de 10^{-3} Pa).

L'application d'une différence de potentiel entre la cible et les parois du réacteur au sein d'une atmosphère raréfiée permet la création d'un plasma froid, composé d'électrons, d'ions, de photons et de neutres dans un état fondamental ou excité. Sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible) et entrent en collision avec cette dernière. Elles communiquent alors leur énergie cinétique, provoquant ainsi la pulvérisation des atomes sous forme de particules

neutres qui se condensent sur le substrat. La formation du film s'effectue selon plusieurs mécanismes qui dépendent des forces d'interaction entre le substrat et le film.

La Figure II.1 présente le principe de fonctionnement de cette technique de dépôt.

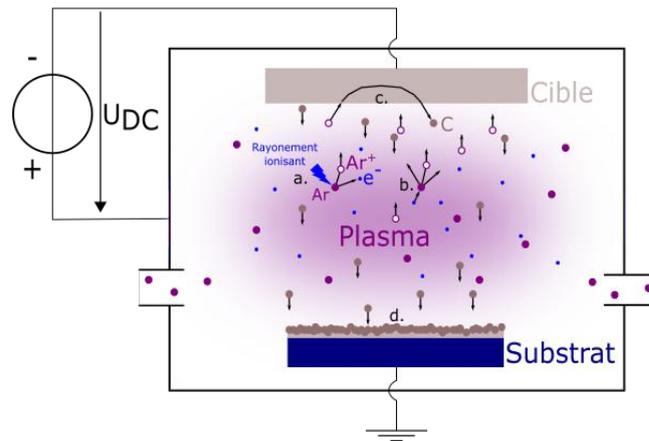


FIGURE II.1. – Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique.

Le plasma se crée suite à une ionisation spontanée d'un atome d'argon (a). Un phénomène de cascade électronique permet son maintien (b). Les ions Ar^+ qui entrent en collision avec la cible entraînent l'éjection d'atomes (c). Ces derniers en se condensant à la surface du substrat permettent le dépôt (d).

II.1.1. Le plasma

Les espèces énergétiques utilisées pour bombarder la cible sont générées à partir d'un plasma. Le plasma, parfois appelé le quatrième état de la matière, n'est pas constitué d'atomes mais d'un mélange d'ions et d'électrons et de neutres. Dans cette section, nous allons voir comment ce plasma est créé et sous quelles conditions il peut se maintenir dans l'enceinte du réacteur de dépôt.

II.1.1.1. Création de la décharge

Pour obtenir un plasma, il faut apporter une énergie supérieure à celle des liaisons présentes dans le milieu. Dans notre cas, la transformation du gaz de l'enceinte de pulvérisation résulte de collisions inélastiques entre des électrons et les atomes du gaz. Dans l'état initial, quelques électrons libres, dit primaires, sont présents du fait d'ionisations spontanées venant notamment des radiations cosmiques.

$$\vec{F} = -e \cdot \vec{E} \quad (II.1)$$

Du fait de leur charge négative et sous l'effet du champ électrique, les électrons sont attirés par l'anode et vont donc se déplacer dans le plasma. Certains vont entrer en collision avec les atomes du gaz et engendrer deux types de réactions :

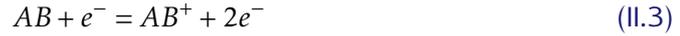
1. Soit l'électron n'est pas suffisamment énergétique pour ioniser l'atome et va donc seulement lui transmettre de l'énergie pour le placer dans un état excité instable. En se relaxant, l'atome émet un photon : c'est la décharge luminescente. La lon-

gueur d'onde du photon émis est caractéristique du gaz. C'est pourquoi les plasmas d'azote sont oranges, ceux d'oxygène jaunes et ceux d'argon violets.

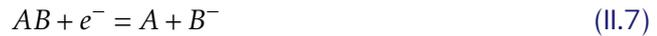
2. Soit l'électron est suffisamment énergétique pour ioniser l'atome, entraînant une dissociation. Dans le cas d'un gaz d'argon, il s'agit d'ionisation simple.



Dans le cas d'un plasma composé de molécules, il y a plusieurs réactions d'ionisation possibles, une simple et deux d'ionisation-dissociation.



De plus, d'autres réactions de dissociation simple sont également possibles.



II.1.1.2. Entretien de la décharge

Les électrons, dits secondaires, issus des réactions de dissociations, vont à leur tour être accélérés par le champ électrique. Ils vont donc, eux aussi, entrer en collision avec des atomes, ce qui va créer un phénomène de cascade dans le plasma. Cela entretient la décharge et permet la formation d'un plasma stable en fournissant suffisamment d'électrons pour remplacer ceux perdus sur les parois. La loi de Paschen présentée dans l'Équation (II.8)⁷⁰ donne la tension minimale $U_{claquage}$ nécessaire pour l'entretien du plasma du gaz à la pression p , confiné entre deux électrodes séparées par la distance d .

$$U_{claquage} = \frac{A \frac{E_I}{e} \cdot p \cdot d}{\ln(A \cdot p \cdot d) - \ln\left(\ln\left[1 + \frac{1}{\gamma_e}\right]\right)} \quad (II.8)$$

Où A est une constante caractéristique du gaz, E_I son énergie d'ionisation, e la charge élémentaire et γ_e le coefficient de génération d'électrons secondaires de la cible.

II.1.1.3. Énergie des ions

Les ions positifs sont accélérés en direction de la cible à cause de la différence de potentiel appliquée entre le plasma et la cathode. Cette différence de potentiel est la somme de la tension de la décharge et du potentiel plasma. Comme la tension de la décharge est de l'ordre de plusieurs centaines de volts alors que le potentiel plasma est de l'ordre de 20 V, on peut l'approximer à U_{DC} , la tension de la décharge uniquement. De fait, l'énergie des ions incidents, E_i , peut être approximée par l'Équation (II.9).

$$E_i \approx e \cdot U_{DC} \quad (II.9)$$

II.1.2. Pulvérisation

Maintenant que les mécanismes de génération des ions ont été expliqués, les interactions menant à la pulvérisation des atomes de carbone au niveau de la cible vont être détaillées.

II.1.2.1. Interactions au niveau de la cible

Les ions en mouvement dans le plasma vont, soit entrer en collision avec les parois, soit finir par heurter la cible montée sur la cathode. La Figure II.2 décrit les différentes interactions qui ont lieu après une collision avec cette dernière.

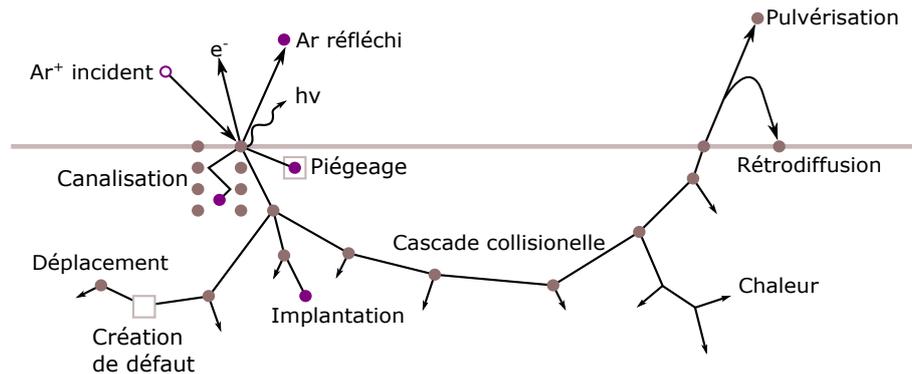


FIGURE II.2. – Schéma des interactions possibles entre un ion argon et la surface de la cible. (Reproduit à partir du Handbook of PVD⁷¹)

Les ions Ar^+ peuvent être réfléchis par la surface, piégés au niveau d'un défaut ou implantés dans le matériau. Ce bombardement d'ions de haute énergie peut aussi causer des défauts dans le matériau de la cible.

Pour que l'interaction participe au processus de pulvérisation, il faut qu'un atome de la cible soit éjecté de façon élastique juste après la collision, ce qui est peu probable, ou de façon inélastique après une suite de collisions en cascade. Dans ce dernier cas, l'énergie des ions Ar^+ est transférée au matériau et rétro diffusée jusqu'à la surface de la cible. Si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison d'un atome, celui-ci est alors éjecté. Dans ce type de processus en cascade, la grande majorité (>95%⁷¹), de l'énergie initiale est convertie en chaleur, c'est pourquoi les cibles de pulvérisation sont généralement refroidies de manière active, ce qui permet d'éviter un échauffement qui pourrait modifier leurs structures et donc le procédé de pulvérisation. De plus, des électrons secondaires, participant aussi au processus d'ionisation du plasma, sont générés lors des collisions. Ils sont la source du terme γ_e dans la loi de Paschen (équation (II.8)).

II.1.2.2. Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation S correspond au nombre d'atomes pulvérisés suite à une collision. C'est donc un marqueur de l'efficacité du processus de pulvérisation.

Il dépend des masses atomiques des ions incidents et des atomes de la cible, noté respectivement M_i et M_c , ainsi que de l'énergie cinétique des ions incidents E_i , l'énergie de liaison E_L et de l'angle d'incidence θ . L'Équation (II.10) est une approximation du rendement de pulvérisation.

$$S \approx \alpha(\theta) \cdot \frac{M_i \cdot M_c}{(M_i + M_c)^2} \cdot \frac{E_i}{E_L} \quad (\text{II.10})$$

Avec α une fonction de l'angle d'incidence.

Pour des ions incidents arrivant de façon perpendiculaire à la surface, il a été déterminé de manière expérimentale que le rendement de pulvérisation pouvait être exprimé par l'Équation (II.11).

$$S_{\theta=0} \approx \eta \cdot \frac{E_i}{\text{eV}} \quad (\text{II.11})$$

Avec $\eta = 2,2 \times 10^{-4}$ pour des ions d'argon bombardant une cible de carbone⁷².

Le rendement de pulvérisation du carbone en fonction de l'énergie des ions a ainsi été déterminé par des simulations et est de l'ordre de 0.18 pour des ions d'argon accélérés à 500 eV⁷³. Ce qui fait du carbone l'élément chimique avec le plus faible rendement de pulvérisation, comme le montre la Figure II.3 où il est visible que pour les éléments métalliques, le rendement de pulvérisation est souvent supérieur d'un ordre de grandeur à celui du carbone.

Ceci est dû à la combinaison d'une énergie de liaison élevée $E_L \approx 5 \text{ eV}$ et d'une faible masse. En effet, les ions incidents ont besoin d'être suffisamment énergétiques pour rompre les liaisons. Cependant comme le carbone est un élément léger, de tels ions pénètrent facilement dans la cible. Ce qui fait que la cascade collisionnelle a lieu en profondeur et donc réduit la probabilité d'éjection d'un atome de la cible.

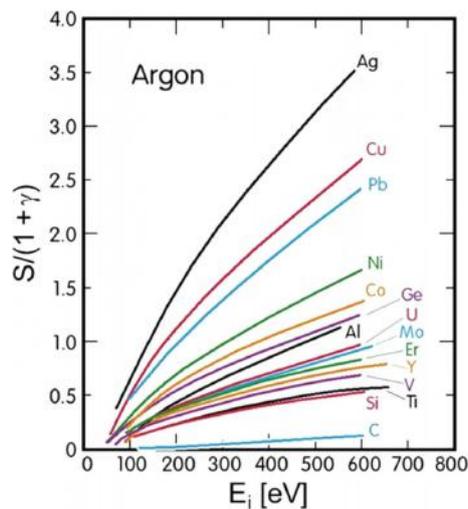


FIGURE II.3. – Évolution du rendement de pulvérisation, corrigé du coefficient de génération d'ions secondaires, de différents éléments en fonction de l'énergie des ions argons incidents. (D'après GREENE⁷⁴)

Il y est bien visible que pour toute énergie des ions le rendement de pulvérisation du carbone est nettement inférieur aux autres.

II.1.2.3. Amélioration de la pulvérisation

La technique de pulvérisation cathodique présentée précédemment a quelques limites. Premièrement, la nécessité d'avoir des électrons secondaires pour maintenir la décharge ainsi que l'impossibilité de neutraliser les charges positives accumulées restreint le choix

des cibles aux éléments métalliques conducteurs. En suite, le maintien du plasma nécessite des pressions de travail relativement élevées, de l'ordre de quelques millibars, ce qui peut entraîner une présence d'impuretés dans les films déposés en plus de réduire le libre parcours moyen et donc la vitesse de dépôt.

Cathode magnétron

Une des solutions les plus utilisées pour répondre aux limites citées plus haut est l'utilisation d'un magnétron au niveau de la cathode. Le dispositif d'une cathode magnétron est illustré par la Figure II.4.

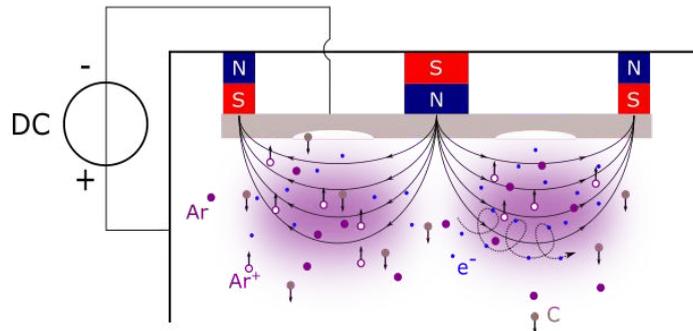


FIGURE II.4. – Schéma d'un dispositif magnétron. Les lignes de champs entraînent un confinement du plasma aux alentours de la cible et donnent aux électrons un mouvement solénoïdale.

L'ajout de deux aimants permanents concentriques de polarité inverse derrière la cathode génère un champ magnétique aux environs de la cible. Cette dernière étant aimantée permet aux lignes de champ de la traverser et de se refermer dans le plasma. Ce champ va piéger les électrons et les confiner près de la cible. De plus, sous l'effet de ce champ magnétique et du fait de la loi de Lorentz, les électrons vont suivre une trajectoire solénoïdale, ce qui augmente la probabilité de collision avec un atome de gaz neutre. Le procédé d'ionisation est donc plus efficace et les ions sont générés dans un volume proche de la cible. Il en résulte une augmentation du bombardement de cette dernière et donc de la vitesse de dépôt. Ce confinement du plasma et sa densification permettent ainsi de diminuer les pressions de travail aux environs du millième de millibar, ce qui va améliorer la qualité des films obtenus en limitant le nombre d'impuretés absorbées et augmenter la vitesse de dépôt du fait d'une augmentation du libre parcours moyen. Cependant, du fait de la forte localisation du plasma l'utilisation d'une cathode magnétron entraîne une usure hétérogène de la cible avec l'apparition d'ornières appelées *racetracks* ce qui peut, à terme, poser des problèmes d'uniformité des dépôts.

Régime DC pulsé

Afin de limiter l'accumulation de charges positives dues au bombardement ionique sur la cible, il est possible d'utiliser le régime DC pulsé. Il s'agit d'établir un cycle alternant des périodes de temps *on* où une forte tension négative est appliquée à la cible pour établir la pulvérisation, avec des périodes de temps *off* où une tension positive est appliquée

dans le but d'évacuer les charges accumulées. Typiquement, la fréquence d'un tel cycle est de l'ordre de la centaine de kHz. La mise en place d'une pulvérisation en régime DC pulsée est particulièrement importante dans le cas d'une cible isolante. Elle n'a pas été nécessaire pour les dépôts effectués durant cette thèse, le carbone étant suffisamment conducteur pour évacuer les charges surfaciques dues au bombardement ionique.

II.1.3. Le dépôt

II.1.3.1. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen λ des espèces correspond à la distance moyenne entre deux collisions. Sachant qu'à chaque collision de l'énergie est dissipée, connaître λ permet d'estimer l'énergie restant aux atomes une fois arrivés au niveau du substrat. Pour une unité de volume λ est donné par l'Équation (II.12).

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \sigma} \quad (\text{II.12})$$

Avec σ la section efficace des collisions et N le nombre de particules dans le gaz.

En prenant la loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT \quad (\text{II.13})$$

Avec R la constante des gaz parfaits.

Sachant que :

$$R = \mathcal{N}_A \cdot k_b \quad (\text{II.14})$$

Et que :

$$N = \mathcal{N}_A \cdot n \quad (\text{II.15})$$

Il est possible d'écrire l'Équation (II.13), en la rapportant à une unité de volume, comme:

$$N = \frac{p}{k_b T} \quad (\text{II.16})$$

Ce qui permet de remarquer que l'équation Équation (II.12) est de la forme :

$$\lambda \propto \frac{1}{p} \quad (\text{II.17})$$

De plus, il est possible d'approximer la section efficace des collisions par la section efficace géométrique :

$$\sigma \approx \pi(r_C + r_{Ar})^2 \quad (\text{II.18})$$

Donc avec $r_C = 0,07 \text{ nm}$ et $r_{Ar} = 0,071 \text{ nm}$, pour une température proche de l'ambiante cela donne :

$$\lambda \approx \frac{6.7}{p/Pa} \text{ cm} \quad (\text{II.19})$$

II.1.3.2. Vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt, V_{dep} , correspond à la variation de l'épaisseur, z , du film durant le temps de dépôt, t , et dépend du nombre d'atomes atteignant la surface du substrat.

$$\dot{V}_{dep} = \frac{dz}{dt} \quad (II.20)$$

Le flux d'atomes atteignant le substrat dépend de leur génération au niveau de la cible et de leur trajet au sein du plasma. Via la génération des atomes, ce flux est donc lié au rendement de pulvérisation, qui dépend de l'énergie des ions incidents, elle-même reliée au potentiel du système U_{DC} . Elle est aussi reliée au taux d'ionisation dans le plasma, donc du courant I . Le trajet dépend du nombre de particules présentes entre la cible et le substrat, il est donc affecté par la distance cible-substrat d et par le libre parcours moyen, qui est proportionnel à la pression p dans l'enceinte.

Donc, la vitesse de dépôt, pour une cible et un gaz donnés, à une température donnée, peut s'exprimer comme il suit :

$$\dot{V}_{dep} \propto \frac{P}{p \cdot d} \quad (II.21)$$

Où $P = U \cdot I$ est la puissance appliquée à la cible.

Re-pulvérisation

Cependant, si les espèces arrivant au contact du substrat sont trop énergétiques, il se crée un phénomène de re-pulvérisation utilisant les mêmes mécanismes que ceux décrits à la [Section II.1.2.1](#) et qui vient entrer en concurrence avec la croissance du film. Dans ce cas-là, les espèces incidentes et éjectées sont du même type et donc équivalentes au niveau du rapport de masse de l'[Équation \(II.10\)](#). Le rendement de pulvérisation au niveau du substrat est déterminé par le rapport entre la croissance et l'érosion du film déposé. Pour qu'il y ait un dépôt, il faut qu'il soit inférieur à 1 et plus il augmente, moins la vitesse de dépôt sera élevée.

II.1.4. Paramètres de dépôt

Comme l'étude des variations des films DLC déposés en fonction de ces paramètres fait partie des objectifs de cette thèse, il est pertinent de les passer en revue.

Géométrie

La géométrie du réacteur de dépôt, notamment la distance entre la cible et le substrat, joue un rôle prépondérant dans l'élaboration du film. En effet, plus le substrat est éloigné de la cible plus les particules de carbone auront de probabilité de heurter une, ou plusieurs, particule(s) du plasma sur leur chemin, ce qui diminuera fortement leur énergie d'impact. De plus, plus la cible a un diamètre important plus la puissance accessible, à densité de puissance constante, sera importante. En outre, il y aura plus d'impacts sur la cible et donc plus de particules émises.

Gaz

La composition du plasma est aussi un paramètre important. En effet, en fonction des espèces présentes il sera plus facile d'atteindre le seuil d'ionisation car, comme le montre la loi de Paschen, [Équation \(II.8\)](#), présentée [page 38](#), la tension minimale pour obtenir un plasma dépend de l'énergie d'ionisation, E_I , du gaz, elle-même dépendante de celles des espèces le composant. À titre d'exemple, celle de l'argon vaut $E_{I-Ar} = 15,76$ eV ce qui est plus élevé que celle de l'azote qui vaut $E_{I-N} = 14,53$ eV. Donc ajouter de l'azote à un plasma majoritairement composé d'argon facilite son allumage et son maintien. De plus, si la densité des espèces présentes dans le plasma augmente, il y en aura plus d'ionisées, ce qui permettra d'extraire plus de particules de la cible. De plus, ce paramètre est aussi relié au libre parcours par la pression, [Équation \(II.12\)](#), car plus il y aura de particules de gaz dans l'enceinte plus la probabilité de collisions sera importante et plus le libre parcours moyen va diminuer. Cela va donc aussi influencer sur l'énergie des atomes de carbone au moment de leur arrivée sur le substrat.

Puissance

La puissance du plasma et donc la densité de puissance de la cible contrôle l'énergie des ions, [Équation \(II.9\)](#) et la vitesse de dépôt, [Équation \(II.21\)](#).

Post-ionisation

Il est aussi possible d'augmenter l'énergie des espèces arrivant sur le substrat en lui appliquant une polarisation RF. Cette polarisation va générer un champ électrique proche du substrat, ce qui va permettre d'augmenter le nombre d'ions et accélérer les espèces ionisées. Cependant, ce montage entraîne la génération d'une puissance réfléchie, qui vient parasiter le dépôt, comme l'illustre la [Figure II.5](#). Pour éviter cela, une boîte d'accord est utilisée pour ajuster les paramètres de polarisation et limiter cette puissance réfléchie en l'ajustant à la puissance incidente.

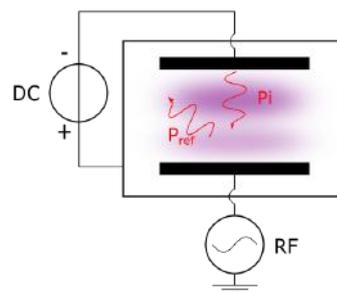


FIGURE II.5. – Schéma de principe de la polarisation du substrat. Du fait de la puissance réfléchie par le plasma secondaire, la connaissance de la puissance réelle du système n'est pas garantie.

De plus, la post-ionisation a aussi comme effet de diminuer la vitesse de dépôt en diminuant le rendement de pulvérisation du fait d'une plus forte abrasion de la couche déposée.

Température

La température de dépôt est un paramètre important, car elle a une nette influence sur les propriétés du matériau obtenu du fait de l'augmentation de la mobilité des espèces en surface du substrat, ce qui modifie fortement les mécanismes de croissance. Comme vu dans le chapitre précédent, une augmentation de la température de dépôt se traduit par une augmentation du taux d'hybridation sp^2 ainsi que de la taille des regroupements des cycles graphitiques. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la température du substrat fournit suffisamment d'énergie à des liaisons sp^3 pour qu'elles se stabilisent en liaisons sp^2 .

II.1.5. Équipements utilisés

Cette section s'applique à décrire les différents équipements qui ont servi durant cette thèse. Les paramètres de dépôt y seront détaillés. Puis les possibilités des différents équipements seront comparées.

II.1.5.1. Fonctionnement d'un équipement en salle blanche

Les équipements utilisés lors de cette thèse suivent le schéma présenté sur la Figure II.6.

Tout d'abord, les échantillons sont chargés dans des sas puis mis sous vide. Les plaques sont ensuite manipulées par un robot qui occupe la chambre au cœur de la machine. Elles peuvent ensuite transiter par des chambres de pré-traitement pour y être, par exemple, nettoyées ou désoxydées. Puis vient le (ou les) dépôt(s) à proprement parler. Enfin, il y a, éventuellement, une, ou plusieurs, étape(s) de post-traitement, comme un potentiel refroidissement des plaques.

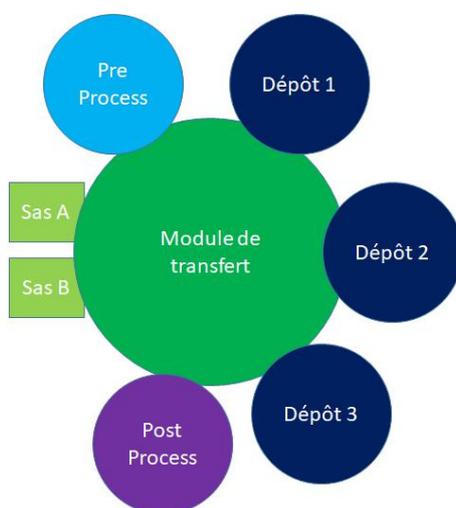


FIGURE II.6. – Schéma type d'un équipement de dépôt en salle blanche standard.

Les différents modules sont sous vide.

Un bras robotique articulé est présent dans le module de transfert et se charge du déplacement des plaques entre les différentes chambres de l'équipement.

II.1.5.2. Alliance Concept Cluster Tool 200

La CT 200 d'Alliance Concept est un bâti de PVD multi-chambres utilisé pour déposer une grande variété de matériaux sur des plaques 200 mm.

Elle est composée de plusieurs modules visibles sur la Figure II.7.

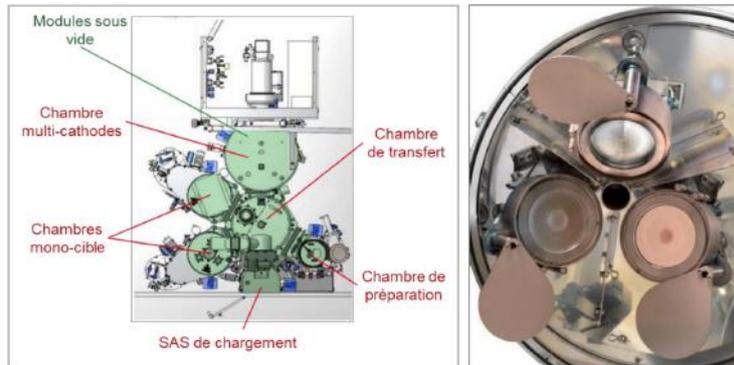


FIGURE II.7. – Schéma des modules de la CT 200 et photographie de la chambre de dépôt en co-pulvérisation où ont été réalisés les échantillons de DLC.

La CT 200 dispose d'une chambre de co-pulvérisation comportant trois emplacement pouvant accueillir des cibles de 10 cm. Les cibles sont placées à 30 cm et sont de plus inclinées de 22° de façon à obtenir un dépôt le plus homogène possible sur la totalité de la plaque. Pour la même raison le porte substrat en rotation sur lui même en plus de balayer un arc de cercle sous les cibles. Dans le cadre de cette thèse seule la cible de carbone a été utilisée durant les dépôts.

Paramètres de dépôt

- Gaz :

La CT 200 a des lignes d'argon, d'azote et d'oxygène disponibles, ce dernier n'a cependant pas été utilisé dans le cadre de cette thèse. Lors d'un dépôt, 50 centimètres cube standard par minute (sccm, *Standard Cubic Centimeters per Minute*) d'argon sont injectés dans la chambre. La présence d'une vanne papillon reliée à la cryo-pompe permet une gestion de la pression indépendamment du flux des gaz. La pression résiduelle dans la CT 200 est de l'ordre de 10×10^{-8} mbar et celle durant un dépôt standard est de 5×10^{-5} mbar.

- Puissance :

Du fait de la limite d'efficacité du système de refroidissement de la cible, la puissance maximale possible est utilisée, soit 200 W pour éviter un échauffement pouvant modifier la structure de la cible voire l'endommager elle ou le reste du bâti de dépôt. Cette puissance permet d'atteindre, avec une cible de 100 mm de diamètre, $2,5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ de densité de puissance et une vitesse de pulvérisation du carbone aux alentours de $0,03 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Post-ionisation :

Il est possible d'appliquer une polarisation au porte substrat de la CT200. Cependant la distance importante, 30 cm, entre la cible et le porte substrat en limite l'effet, car il n'y aura pratiquement pas d'espèces ionisées dans la zone proche du

substrat. La polarisation du substrat se fait via un générateur RF piloté en puissance et ayant la réponse en tension, le paramètre physique de la post-ionisation. Une boîte d'accord comportant un circuit RLC motorisé qui permet de régler l'impédance du système afin de limiter la puissance réfléchie.

- **Température :**

La CT 200 dispose d'une résistance placée sous le porte substrat permettant de chauffer ce dernier. Il est possible d'aller jusqu'à 600 °C de consigne. Cependant, un écart approchant 150 °C pour les valeurs élevées de consigne a été observé. De plus l'utilisation du chauffe substrat a entraîné des problèmes de répétabilité pour cet équipement. Il a donc été choisi de le démonter ce qui a eu pour conséquence l'abandon des études sur la CT 200

II.1.5.3. Evatec Clusterline 200

Du fait des limitations de la CT200 (faible puissance, dérive de la température), un autre équipement a été utilisé pour la majorité des études réalisées dans le cadre de ce travail de thèse.

Il s'agit de la CLN 200 dont les modules sont visibles sur la [Figure II.8](#).

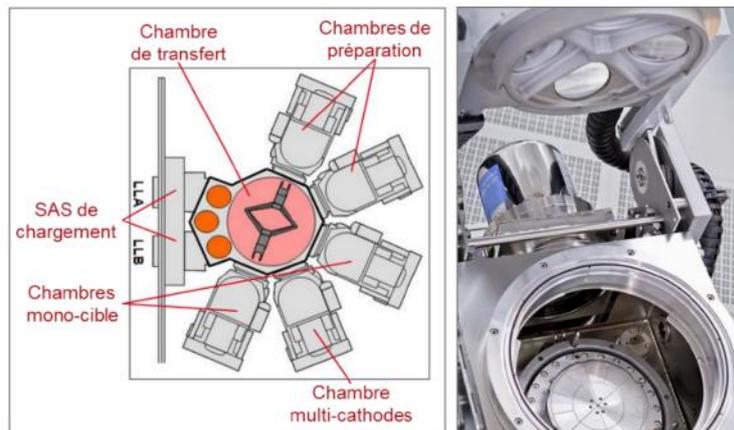


FIGURE II.8. – Schéma des modules de la CLN 200 et photographie d'une chambre de dépôt.

La CLN 200 d'Evatec est un autre bâti de PVD multi-chambres utilisé pour déposer une grande variété de matériaux sur des plaques 200 mm dans un environnement salle blanche. Contrairement à la CT 200 il s'agit d'un équipement utilisé dans l'industrie.

Pour ces études, la chambre utilisée est PM4 où une cible carbone est montée en configuration *planar*, c'est-à-dire avec une unique cible proche du substrat et parallèle à ce dernier. La cible utilisée fait 300 mm de diamètre et la distance cible-substrat peut être variée entre 85 et 100 mm. L'homogénéité du dépôt est garantie par la rotation des aimants du magnétron et non par celle du porte substrat.

Paramètres de dépôt

- **Gaz :**

La CLN 200 a des lignes d'argon et d'azote disponibles. Lors d'un dépôt standard 40 sccm d'argon sont injectés dans la chambre. Contrairement à la CT 200, il n'y a pas de vanne mobile à l'entrée du circuit de pompage, donc la pression est directe-

ment régulée par l'injection des gaz dans la chambre. La pression résiduelle de la chambre avant dépôt est de l'ordre de 10×10^{-8} mbar et monte à 10×10^{-3} mbar pour un débit standard d'argon.

- Puissance :

Les dépôts standard se font à 1 kW, ce qui correspond à une densité de puissance de $1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une vitesse de pulvérisation de $0,2 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$, soit environ un ordre de grandeur de plus que la CT 200. Le diamètre important de la cible, 300 mm, et le fait qu'elle dispose d'un système de refroidissement efficace permet de travailler à des densités de puissance variées. Des études ont été effectuées à différentes puissances, allant de 200 W à 4 kW.

- Polarisation du substrat :

Il est aussi possible de polariser le substrat dans la CLN 200. De plus, comme la cible est proche du substrat et que les puissances utilisées sont plus importantes, la probabilité d'avoir des espèces ionisées proches du substrat est plus importante. L'efficacité de la polarisation s'en trouve améliorée. La polarisation est pilotée en puissance via une boîte d'accord fixe.

- Température :

La CLN 200 dispose d'une résistance placée sous le porte substrat, permettant de chauffer ce dernier. Cette résistance permet de monter jusqu'à des températures de 500 °C avec une calibration garantissant un écart de 5 °C au maximum.

II.1.5.4. Comparaison

Le Tableau II.1 récapitule les différents paramètres accessibles sur les deux principaux équipements de dépôt utilisés lors de la rédaction de ce manuscrit.

TABLEAU II.1. – Tableau comparatif des paramètres de dépôt de la CT 200 et de la CLN 200

		Equipement de dépôt	
		CT 200	CLN 200
Géométrie	Distance cible-substrat	300 mm	85 – 100mm
	Diamètre de la cible	100 mm	300 mm
	Angle de la cible	22°	0°
Puissance	Puissance de travail	200 W	200 W – 4000 W
	Densité de puissance std	$2,5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	$0,28 – 5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
Gaz	Débit d'argon	50 sccm	20-100 sccm, 40sccm std
	Débit d'azote		1-15 sccm, 0sccm std
Pression	Pression résiduelle	1×10^{-8} mbar	1×10^{-8} mbar
	Pression de travail	5×10^{-3} mbar	9×10^{-4} mbar
Chauffe	Température du substrat	Chauffe substrat non fonctionnel	max 500°
	Calibration		écart de 5° max
Polarisation	Puissance de polarisation	0 – 100W	0 – 80W
	Tension de polarisation	10 – 450V	20 – 120V

II.2. Principales techniques de caractérisation

Dans cette partie sont détaillées la XRR, la spectroscopie Raman et la XPS. Il s'agit des techniques de caractérisation utilisées de manière systématique lors des études présentées dans le chapitre suivant. Pour chacune un rappel théorique sera fait sur leur fonctionnement. Puis les spécificités et limites liées à leur utilisation pour analyser des matériaux DLC seront expliquées. Enfin, les équipements utilisés ainsi que les conditions de mesures seront décrits.

II.2.1. Réflectométrie des rayons X

II.2.1.1. Principe

Technique rapide et d'interprétation simple, la XRR est largement utilisée pour l'analyse des films DLC^{3,48,75-77}. Cette technique utilise la réflexion de rayons X en incidence rasante sur une surface. Un balayage angulaire permet de mesurer l'épaisseur ainsi que d'évaluer la rugosité et la densité des films minces analysés, comme illustré par la Figure II.9.

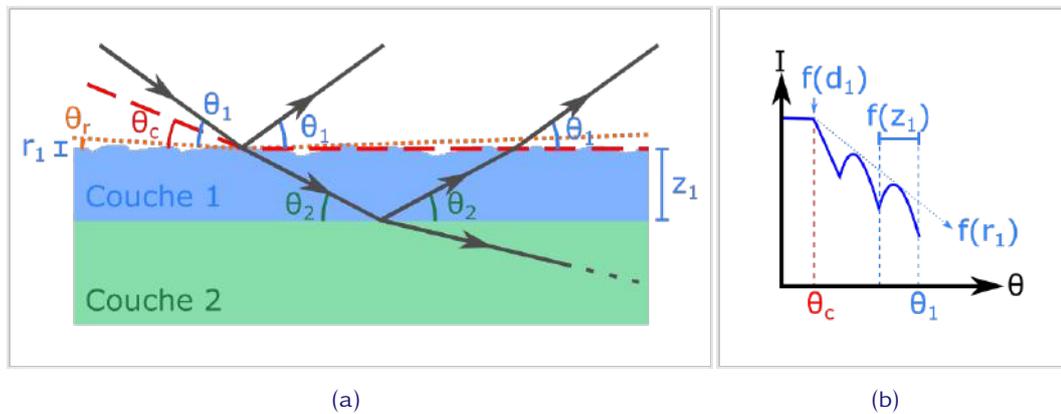


FIGURE II.9. – Schéma de principe d'une mesure par XRR. À gauche sont représentées les interactions entre l'échantillon et les rayons-X. À droite il est mis en avant comment l'analyse de l'intensité réfléchie en fonction de l'angle du faisceau incident renseigne sur la densité, l'épaisseur et la rugosité du film.

Il est visible sur la Figure II.9a que pour des angles inférieurs à un certain angle d'incidence, dénommé angle critique et noté θ_c , les rayons X ne pénètrent pas dans le matériau et une réflexion totale est observée. Cet angle est dépendant de la densité électronique du film, elle-même reliée à sa masse volumique. Lorsque l'incidence augmente au-delà de θ_c , le faisceau commence à pénétrer dans le matériau, ce qui produit des franges d'interférences dites de Kiessig, comme le montre la Figure II.9b. Ces franges sont dues aux interférences entre les réflexions à la surface du substrat et celle à la surface du film et peuvent donc servir à déterminer l'épaisseur de ce dernier.

Détermination de la densité

La XRR utilise le fait que la plupart des matériaux denses ont un indice de réfraction inférieur à 1. Sous des incidences très faibles (0.5 à 2° en 2θ), il y a donc possibilité d'avoir une réflexion totale d'un faisceau de rayons X incidents. L'indice de réfraction

dépend de la densité d , du numéro atomique Z et de la masse atomique M des différents types d'atomes qui constituent le film, le tout influant sur l'absorption β et la dispersion δ du matériau comme le montrent les Équations (II.22) à (II.24) :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (II.22)$$

Avec,

$$\beta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_i \frac{d_i}{M_i} (Z_i + f'_i) \quad (II.23)$$

Et,

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_i \frac{d_i}{M_i} f''_i = \mu \frac{\lambda}{4\pi} \quad (II.24)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, μ le coefficient d'absorption linéaire, r_0 le rayon électronique, f' et f'' les corrections de l'absorption et de la dispersion propre à chaque élément.

L'application de la loi de Snell à l'interface entre l'air et le film nous permet de calculer l'angle critique θ_c :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{N_A}{\pi} r_0 \sum_i \frac{d_i}{M_i} (Z_i + f'_i)} \quad (II.25)$$

L'Équation (II.25) permet de déduire la densité d'un film DLC à partir de son angle critique.

Détermination de l'épaisseur

La période des franges de Kiessig est reliée directement à l'épaisseur du film par la relation suivante :

$$e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta} \quad (II.26)$$

Où e est l'épaisseur de la couche mince analysée, λ la longueur d'onde du rayonnement et $\Delta\theta$ la période des franges de Kiessig.

II.2.1.2. Équipement

Un réflectomètre de rayons X *Bruker D8 Fabline* est utilisé pour mesurer l'épaisseur et la densité des films déposés. Cet appareil est situé à l'intérieur de la salle blanche et prend en charge des plaques entières. Le chargement et l'alignement des plaques 200 mm est automatisé. Dans le cas du carbone cette méthode permet de mesurer des plaques avec des épaisseurs allant de 2 nm à 200 nm.

L'ajustement paramétrique se fait via le logiciel *Leptos* fourni par le fabricant. Le logiciel calcule le modèle à comparer aux données brutes d'après les indications entrées par l'utilisateur sur les différentes couches composant l'échantillon analysé. Dans le cadre de cette thèse, le modèle est calculé à partir d'un substrat et d'une couche de carbone donc les paramètres d'épaisseur, de rugosité et de densité sont laissés libres. Un premier calcul est effectué via un algorithme utilisant la méthode de Monte Carlo pour trouver

la meilleure modélisation des données en ne prenant en compte qu'un point sur cinq. La modélisation est ensuite affinée en utilisant une méthode des moindres carrés sur l'ensemble des points, en partant par la valeur trouvée avec la méthode Monte Carlo.

Les valeurs données par le D8 ont, dans le cas des films de carbone, une précision de 0,1 nm pour l'épaisseur et de 0,5 pour la densité. Ces erreurs ont été évaluées en modifiant la valeur du paramètre étudié et en vérifiant à partir de quel écart la modélisation commence à dévier des données brutes.

Nous avons essayé d'affiner le modèle en modélisant la présence de couches d'accroche Si-C ou une différence de densité dans la proche surface plus riche en liaisons sp^2 . Les résultats ne différant pas du modèle simple, c'est donc ce dernier que nous avons utilisé par la suite. De même, pour des films dont la densité est proche de celle du substrat (étude sur CT 200 avec post-ionisation) le logiciel a du mal à trouver un modèle correct. Pour pallier cela, certains films ont été déposés sur une sous-couche de SiN présentant une densité plus importante.

En résumé :

- La XRR est une technique de caractérisation rapide et non destructive qui est effectuée en salle blanche sur des échantillons pleine plaque.
- Elle permet de connaître l'épaisseur des films déposés et d'estimer leur densité et leur rugosité.
- l'appareil utilisé permet de mesurer des films de carbone, dans la gamme d'épaisseur de 1 à 200 nm, avec une précision de 0,1 nm
- L'incertitude sur la densité, pour le carbone, est de 0,5 dans le cas où le film a une épaisseur d'au moins 10 nm et que le contraste de densité avec le substrat est suffisant.
- Du fait des faibles différences de densité, il n'est pas possible de discriminer la sur-couche riche en liaisons sp^2 du reste du dépôt. De même, l'utilisation de cette technique n'est pas adaptée pour l'étude de films DLC possédant une densité proche de leur substrat.

II.2.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation optique, non destructive, largement utilisée dans les études chimiques, donnant des informations sur la composition chimique et la cristallinité de l'échantillon. Cette technique analyse les vibrations de l'échantillon induites par une diffusion inélastique d'un faisceau laser incident. L'effet Raman est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière, a été découvert dans les années 20 par Sir Chandrasekhara Venkata RAMAN⁷⁸ qui a obtenu le prix Nobel de physique en 1930 pour cela.

II.2.2.1. Principe

Interaction lumière-matière au niveau quantique

L'approche quantique de l'effet Raman peut être détaillée comme il suit :

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique, comme un laser, de fréquence ν_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i , frappe la surface d'un échantillon plusieurs interactions ont lieu simultanément. Une partie de la lumière incidente va être réfléchiée par la surface, une autre absorbée par l'échantillon, une partie va réussir à traverser l'échantillon et une fraction va être diffusée au sein de la matière. C'est cette dernière qui participe à l'effet Raman.

La diffusion de la lumière est un processus à deux photons : le photon incident et celui réémis. En fonction de la différence d'énergie entre ses photons, deux types de diffusions existent :

- La diffusion élastique, dite de Rayleigh, où l'énergie du photon émis est égale à celle du photon incident, c'est-à-dire où la lumière conserve sa fréquence initiale.
- La diffusion inélastique, l'effet Raman où l'énergie du photon émis est différente de celle du photon incident, c'est-à-dire où un échange d'énergie a lieu entre la lumière et la matière résultant en une variation de la fréquence. Cette variation dépend des propriétés du matériau.

Cependant comme seulement un photon sur 10×10^8 est diffusé inélastiquement, le signal Raman est significativement plus faible que celui issu de la diffusion Rayleigh.

Cet échange d'énergie se traduit par la création ou l'absorption d'un phonon d'énergie $h\nu_p$ et de vecteur d'onde \vec{q}_p comme le montre la [Figure II.10](#). Suite à cette excitation le matériau va se relaxer pour revenir à son état d'équilibre via l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_d$ et de vecteur d'onde \vec{k}_d . Pour respecter les principes de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement le photon diffusé devra satisfaire :

- $\nu_d = \nu_i - \nu_p$ et $\vec{k}_d = \vec{k}_i - \vec{q}_p$, qui correspond à l'absorption d'énergie par la matière, via la création d'un phonon. Ce qui donne un photon diffusé de plus basse énergie que le photon incident. C'est la diffusion Raman Stoke.
- $\nu_d = \nu_i + \nu_p$ et $\vec{k}_d = \vec{k}_i + \vec{q}_p$, qui correspond à une perte d'énergie de la matière, via la destruction d'un phonon. Ce qui donne un photon diffusé de plus haute énergie que le photon incident. C'est la diffusion Raman Anti-Stoke.

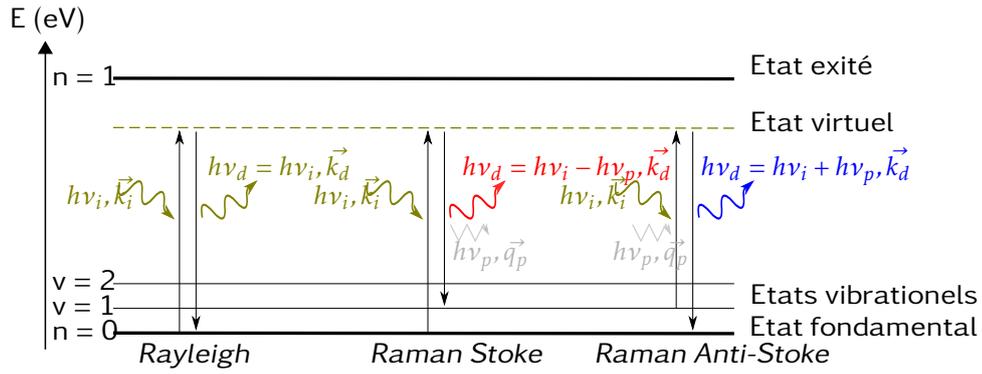


FIGURE II.10. – Schéma des processus de diffusion de la lumière, sous forme de diagramme d'énergie. Avec $n=0$ l'état fondamental (maximum de la bande de valence); $n = 1$ le minimum de la bande de conduction; $v = 1,2$ des états intermédiaires (vibrationnels); L'état d'énergie virtuel correspond à l'énergie des photons du laser. L'énergie du photon absorbé ou émis à chaque transition est égale à $h\nu_x$ qui correspond à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie E_x et le minimum de la bande de conduction E_c . Il devient visible que la diffusion Rayleigh est un processus élastique, car $\nu_i = \nu_d = \nu$, au contraire des processus Raman Stoke où $\nu_d < \nu_i$ et Raman Anti-Stoke où $\nu_d > \nu_i$ qui sont des processus inélastiques.

Approche classique

Le phénomène de diffusion inélastique de la lumière vient de la polarisabilité des liaisons, α . Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique induit, \vec{P} , sous l'effet du champ électrique, \vec{E} , comme exprimé dans l'Équation (II.27)

$$\vec{P} = \bar{\alpha} \vec{E} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \vec{E} \quad (II.27)$$

Avec l'amplitude du champ électrique exprimé par sa fréquence ν et son amplitude \vec{E}_0 :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (II.28)$$

Avec le développement au premier ordre des coefficients du tenseur de polarisabilité donné par⁷⁹ :

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij0} + \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \right|_0 u \quad (II.29)$$

Avec u l'amplitude de \vec{u} , le champ de déplacement induit, donnée par :

$$u(t) = u_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (II.30)$$

Donc l'Équation (II.27) peut être réécrite comme il suit :

$$\begin{aligned}
\vec{P} &= \left(\alpha_{ij0} + \frac{\partial \alpha}{\partial u} \Big|_0 \right) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \alpha_{ij0} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \Big|_0 u_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \alpha_{ij0} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \Big|_0 u_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \cos(2\pi\nu_0 t) \\
&= \underbrace{\alpha_{ij0} \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)}_{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \Big|_0 u_0 \vec{E}_0 \left[\underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})t)}_{\text{Raman Stokes}} + \underbrace{\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})t)}_{\text{Raman Anti Stokes}} \right]
\end{aligned} \tag{II.31}$$

L'Équation (II.31) est clairement séparée en trois termes indépendants. Le terme de premier ordre en $\cos(2\pi\nu_0 t)$ correspond à la diffusion Rayleigh, diffusion élastique, et ceux du second ordre décrivent les diffusions Raman-Stokes et Raman anti-Stokes respectivement.

L'Équation (II.31) montre que l'effet Raman n'est activé que quand la dérivée partielle du tenseur de polarisabilité $\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u} \Big|_0$ est non-nulle. Physiquement cette condition est vérifiée quand les déplacements atomiques causent une variation de la polarisabilité du matériau. Les déplacements actifs du carbone sont représentés sur la Figure II.11.

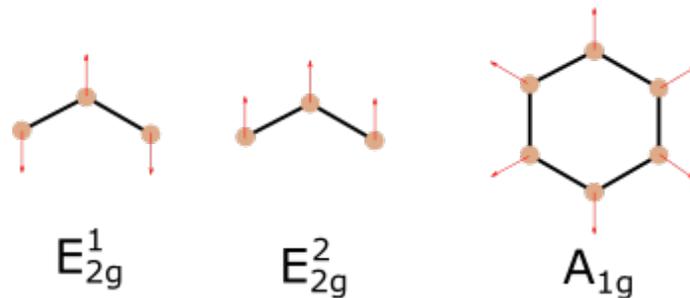


FIGURE II.11. – Schéma des modes actifs du carbone en spectroscopie Raman.

Le mode doublement dégénéré E_{2g} est dû à l'étirement de la totalité des liaisons. E_{2g}^1 est visible au alentours de 40 cm^{-1} et ne sera donc pas étudié, E_{2g}^2 apparaît vers $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ et correspond à la bande G. Le mode A_{1g} est visible autour de 1350 cm^{-1} et correspond à la bande D. C'est un mode de respiration et il n'est présent que pour les structures carbonées comportant des cycles, lorsqu'il y a présence de désordre dans le matériau.

Le mode G est une symétrie E_{2g} . Il correspond aux vibrations dans le plan des atomes de carbone suivant un étirement des liaisons. Il est présent pour toutes les structures carbonées, pas seulement les cycles. Le mode D est, lui, une symétrie A_{1g} et correspond à la respiration des cycles graphitiques. Ce mode n'est pas présent dans un cristal de graphite parfait et est rendu possible par le désordre structurel.

II.2.2.2. Équipement

Dans le cadre des études présentées dans ce manuscrit, un spectromètre *inVia* fabriqué par *Renishaw* a été utilisé. Son fonctionnement est décrit sur la Figure II.12. Cet

équipement est situé hors de la salle blanche et les échantillons analysés sont préparés sous forme de coupons d'environ 2 cm de façon à tenir sur une lame de microscope.

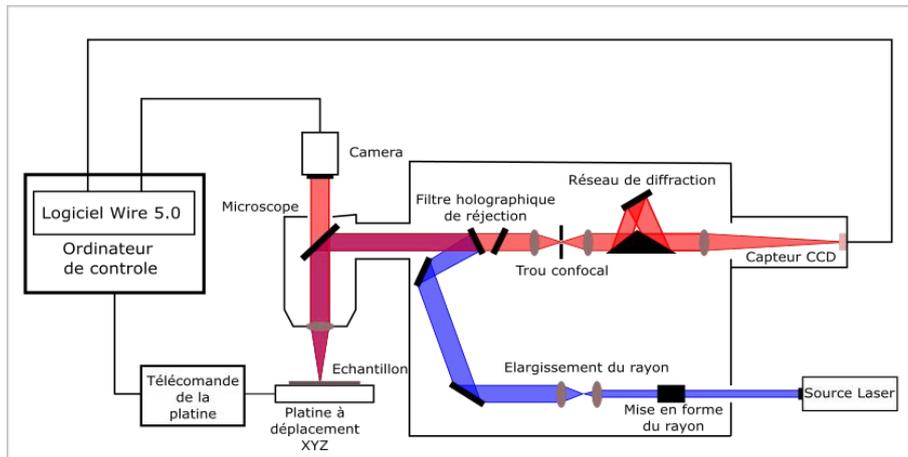


FIGURE II.12. – Schéma de principe du spectromètre Raman *inVia*.

1. La source utilisée est un laser avec une longueur d'onde de 532 nm possédant une puissance maximale de 500 mW.
2. Le rayon lumineux est aligné par un jeu de miroirs puis un microscope avec un grossissement x100 et une ouverture numérique de 0,9 est utilisé pour focaliser la lumière sur l'échantillon disposé sur une platine mobile contrôlée par ordinateur.
3. Après l'interaction lumière-matière dans l'échantillon, les photons réémis sont collectés au travers du même objectif et sont filtrés pour retirer la raie d'excitation du laser et la réponse due à la diffusion Rayleigh.
4. Les rayons traversent un trou confocal et un réseau est ensuite utilisé pour diffracter la lumière collectée sur un capteur CCD relié à l'ordinateur où le logiciel *Wire 5.0* permet le traitement des données.

Précaution de mesure

Si la puissance du laser est trop forte un échauffement du film DLC se produit et le laser marque l'échantillon. Cela vient du fait que l'énergie du laser peut être suffisante pour modifier la structure de l'échantillon, en fournissant suffisamment d'énergie pour convertir des liaisons sp^3 en liaisons sp^2 comme vu à la [Section I.3.3.2](#) à la page 28 du [Chapitre I](#), voir l'endommager et faire disparaître la couche de DLC par endroit. Pour éviter cela, les spectres Raman sont effectués avec une puissance laser de 2,5 mW (0,5% de la puissance du laser).

De plus, les analyses sont faites en additionnant les contributions de 3 acquisitions de 20s chacune, ce qui permet d'obtenir un rapport signal-sur-bruit ainsi qu'une intensité du signal satisfaisant et ce même pour des films de très faibles épaisseurs comme on peut le voir sur la [Figure II.13](#).

De plus, avant et après chaque session de mesure, un échantillon de référence en silicium est mesuré pour vérifier qu'il n'y a pas eu de dérive au niveau du laser.

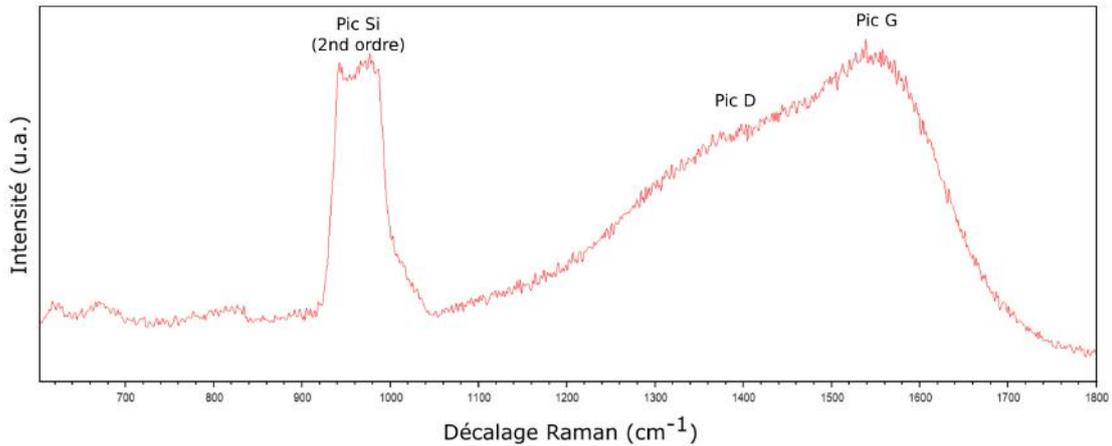


FIGURE II.13. – Spectres Raman d’un film DLC de 1 nm, obtenu après 3 acquisition de 20 s à 0,5 % de la puissance du laser
L’intensité et le rapport signal sur bruit sont très satisfaisant. Cela valide l’utilisation de la spectrométrie Raman pour les dépôts les plus fins réalisés dans le cadre de cette thèse.

Résolutions

La résolution spatiale est définie par deux composantes, une latérale et une axiale. La résolution latérale correspond à la capacité du microscope à discerner les signaux de deux points différents de l’échantillon. Elle est donnée par le critère de Rayleigh qui stipule que pour séparer deux signaux il faut qu’ils soient suffisamment éloignés pour que le maximum de l’un corresponde au premier minimum de l’autre ce qui est traduit par :

$$r_{spatiale} \approx \frac{1.22\lambda}{D} \quad (II.32)$$

Avec D le diamètre de l’objectif et λ la longueur d’onde utilisé. Cela correspond à :

$$r_{spatiale} \approx \frac{0.61\lambda}{ON} \quad (II.33)$$

Avec ON l’ouverture numérique de l’objectif.

Pour $\lambda = 532$ nm la longueur d’onde du laser et $ON = 0.9$ l’ouverture numérique de l’objectif. Ce qui donne une résolution spatiale proche de 360 nm cependant comme la rugosité de la surface vient diminuer la résolution la résolution effective est de 500 nm.

La résolution axiale est, elle, calculée à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot z} \quad (II.34)$$

Avec $I(z)$ l’intensité de l’onde diffusée à la profondeur z (qui correspond à la distance parcourue), I_0 l’intensité de l’onde incidente et α le coefficient d’absorption du matériau analysé qui est lié au coefficient d’extinction, k , par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (II.35)$$

La profondeur d'analyse maximale est atteinte quand $I(z) = 0.1I_0$.

Comme le coefficient d'extinction des films DLC est dépendant de la microstructure et donc des paramètres de dépôt, la résolution verticale n'a pas été calculé pour chaque film étudié. Il a simplement été vérifié que le signal du substrat de silicium reste visible, ce qui signifie que la totalité du film de carbone a été sondée.

La position en fréquence d'une raie est déterminée par la recherche de son maximum d'intensité. Ce maximum d'intensité est d'autant plus précisément déterminé que la résolution spectrale est importante. Cette dernière dépend de la longueur d'onde et du réseau de diffraction utilisé. Pour une longueur d'onde de 532 nm et un réseau de 1800 traits par millimètre, elle est de $0,6 \text{ cm}^{-1}$. Cependant, elle est affinée par l'ajustement entre la raie du signal et une fonction mathématique.

II.2.2.3. Analyse des spectres

La spectroscopie Raman est un moyen couramment utilisé pour étudier dans le détail la structure des liaisons des films DLC, c'est pourquoi elle est utilisée dans de nombreuses études^{14,80-82}.

La Figure II.14 montre des spectres Raman de plusieurs échantillons de carbone, allant du graphite parfait aux DLCs désordonnés.

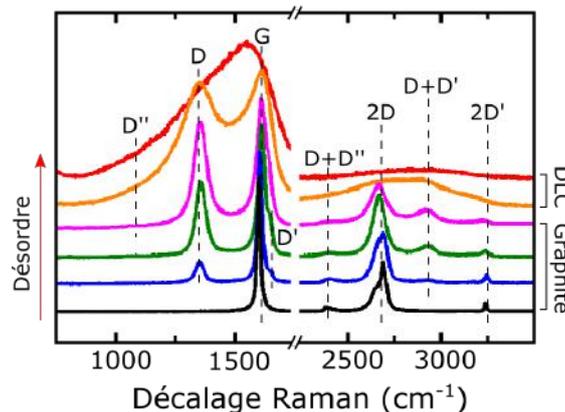


FIGURE II.14. – Spectres Raman de plusieurs types de carbone à 514 nm. (D'après MERLEN et al.⁸³) Les spectres sont représentés de bas en haut en fonction du désordre structural des échantillons. Les différentes bandes y sont indiquées. Celles aux hauts nombres d'onde sont dues à des mécanismes à deux phonons.

L'ajustement paramétrique des spectres Raman des matériaux carbonés peut se faire de différentes façons¹⁴.

Dans le cas du graphite, des fonctions Lorentziennes¹ sont utilisées pour représenter la durée de vie finie des phonons dans les matériaux cristallins. Pour les DLCs, des fonctions Gaussiennes² sont utilisées pour prendre en compte la durée de vie aléatoire des phonons dans les matériaux amorphes. Les ajustements les plus simples ne prennent

1. $L(x; x_0; \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(x-x_0)^2 + (\gamma)^2}$ Avec γ la demi-largeur à mi-hauteur et x_0 la position du sommet.

2. $G(x; \sigma; \mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ Avec σ l'écart-type et μ l'espérance mathématique.

en compte que les contributions des pics principaux G et D . Cependant, il est fréquent de trouver aussi des contributions vers 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} qui sont moins aisées à interpréter⁸³.

L'alternative est d'utiliser une fonction de Breit-Wiger-Fano³ (BWF) pour le pic G et une lorentzienne pour le pic D car l'asymétrie de la BWF permet de prendre en compte les contributions présentes vers 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sans ajouter de pics⁸⁴.

Dans le cadre de cette thèse, ce sont des fonctions gaussiennes qui ont été utilisées. Pour chaque ajustement paramétrique utilisé dans ce travail de thèse il a été vérifié que $\chi^2 \approx 1$, ce qui garantit un ajustement paramétrique correct.

L'ajustement paramétrique d'un spectre Raman à 532 nm d'un échantillon de DLC est visible sur la Figure II.15.

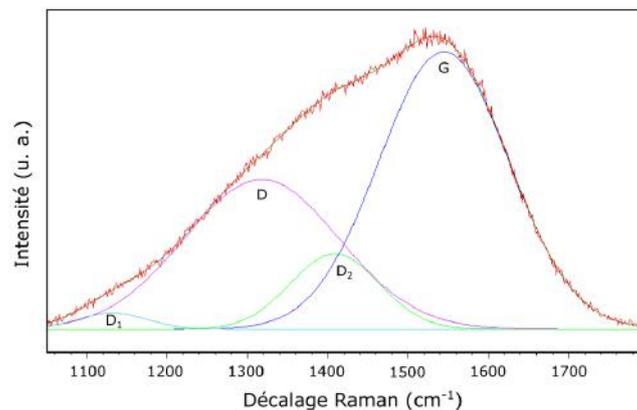


FIGURE II.15. – Spectre Raman, avec ajustement paramétrique, d'un film DLC de 10 nm , déposé à température ambiante avec une densité de puissance de $1,4\text{ W cm}^{-2}$. L'ajustement paramétrique des contributions est réalisé aux moyen de quatre fonctions gaussiennes.

- Le pic G autour de $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, habituellement assigné aux phonons du centre de la zone de Brillouin (avec une symétrie E_{2g}) de la structure graphite, qui ne concerne que le mouvement relatif des atomes de carbone hybridés sp^2 .
- Le pic D autour de 1350 cm^{-1} , qui correspond à un *breathing-mode* (de symétrie A_{1g}) des cycles aromatiques et n'est pas présent dans une structure graphitique parfaite.
- Les contributions vers 1100 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sont présentes dans les ajustements paramétriques de matériaux carbonés amorphes comportant de l'ordre à courte distance. Elles sont difficilement interprétables, mais nécessaires à l'ajustement paramétrique.

La réponse Raman du carbone amorphe dans le visible dépend donc fondamentalement de l'ordre des sites sp^2 et indirectement de la fraction des sp^3 ³⁸⁰. L'analyse des pics D et G en termes de position, de largeur à mi-hauteur (FWHM, *Full Width Half Maximum*)

3. $I(x; x_0; \Gamma; Q) = \frac{I_0 [1 + 2(x - x_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(x - x_0)/\Gamma]^2}$ Avec I_0 l'intensité du pic, x_0 sa position, Γ la largeur à mi-hauteur et Q le coefficient d'asymétrie (La courbe est une lorentzienne si $Q = \infty$).

et du rapport d'intensité I_D/I_G donne une idée détaillée de la structure des liaisons des films de carbone, la figure Figure II.16 présente les interprétations des différentes variations des paramètres Raman des matériaux carbonés.

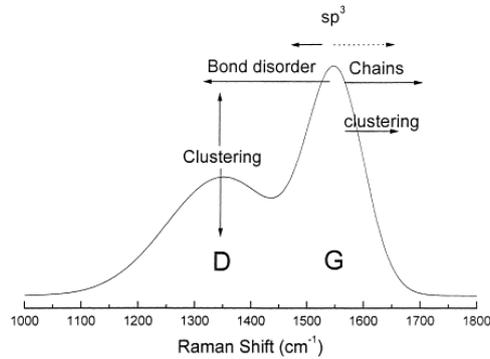


FIGURE II.16. – Schéma d'un spectre Raman typique d'un film carboné ainsi que des facteurs affectant les pics caractéristiques D et G . (D'après ROBERTSON³)

Trajectoire d'amorphisation du carbone

La relation entre ces pics caractéristiques et la microstructure des films carbonés est décrite précisément par FERRARI *et al.*^{14,80} suivant le modèle présenté dans la Figure II.17.

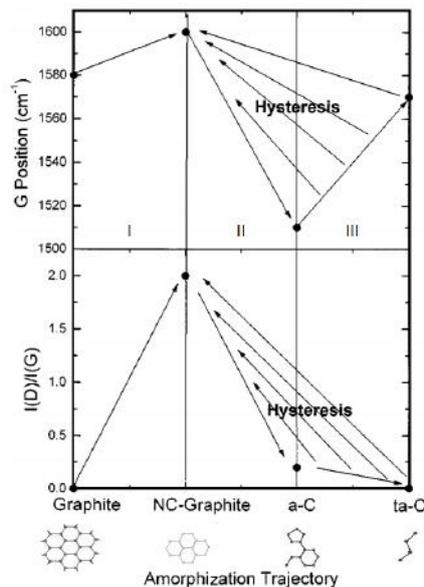


FIGURE II.17. – Trajectoire d'amorphisation du carbone. (D'après FERRARI *et al.*¹⁴)

La position du pic G et rapport I_D/I_G sont des marqueurs de la structure des films DLC.

Les hystérésis apparaissent dans le cas où les deux paramètres peuvent varier de manière indépendante, par exemple dans le cas d'un dépôt en température.

1. Du graphite au graphite nanocristallin, le pic D apparaît d'intensité maximale et le rapport I_D/I_G varie inversement avec le diamètre des regroupements des cycles aromatiques. Les pics D et G sont tous deux bien visibles.

2. Du graphite nanocristallin au carbone amorphe, l'introduction de désordre topologique et la diminution du nombre de cycles aromatiques réduit l'intensité du pic D , qui devient seulement un épaulement basse fréquence du pic G , jusqu'à sa disparition totale.
3. Du carbone amorphe au carbone amorphe tétraédrique, l'augmentation du nombre de liaisons hybridées sp^3 force les liaisons sp^2 restantes à s'organiser en courtes chaînes ce qui décale le pic G vers les hautes valeurs de nombre d'onde.

Cela permet donc d'utiliser le rapport d'intensités couplé avec la position des pics pour obtenir une idée du taux de liaisons sp^3 ainsi que de la structure interne du matériau.

- Dans la zone 2 une variation de $Pos(G)$ est relié au relâchement des modes des phonons due à la variation du nombre de défauts dans le film. Dans la zone 3, $Pos(G)$ renseigne sur l'organisation des sites sp^2 imposée par les liaisons sp^3 . Un décalage de ce pic vers les hautes longueurs d'onde est une signature d'une augmentation du nombre de liaisons sp^2 de type chaîne car ces dernières ont une fréquence de vibration plus élevée que celle des cycles de graphique.
- L'augmentation de $\Gamma(G)$ est liée à l'amorphisation du matériau et donc au désordre structural. Pour les DLCs l'ordre est apporté par l'organisation des liaisons sp^2 en regroupement de cycles graphitiques et à la plus ou moins grande distorsion des longueurs et des angles de ces cycles. Si $\Gamma(G)$ augmente cela veut dire que l'apparition de liaisons sp^3 vient désordonner ses regroupements. L'étude de $\Gamma(G)$ permet donc d'avoir une idée de la répartition des liaisons dans les matériaux DLC.
- $Pos(D)$ est relié à la taille des amas graphitiques, plus ils sont petits, plus le pic sera décalé aux hauts nombres d'ondes.
- Comme le pic D correspond aux vibrations des atomes de carbone sp^2 formant des cycles graphitiques et que le pic G est relié à l'ensemble des atomes hybridés sp^2 , le rapport I_D/I_G permet donc d'obtenir des informations sur l'organisation structurale des liaisons sp^2 dans les DLC. Plus ce rapport augmente, plus ces liaisons seront regroupées en cycles graphitiques.

La [Figure II.17](#) permet donc d'obtenir des informations sur l'organisation des liaisons sp^2 dans les films DLC. Cependant le couplage de la position du pic G et du rapport I_D/I_G n'est vrai que lorsque la formation des regroupements de cycle ne dépend que du désordre introduit par les liaisons sp^3 . Pour le cas où ces deux paramètres sont décorrélés, il n'y a plus unicité de la trajectoire et un phénomène d'hysteresis apparait. C'est ce qui arrive pendant un dépôt en température ou à trop haute énergie. Dans ces cas-là, les atomes hybridés sp^2 reçoivent de l'énergie ce qui leur permet d'être mobile dans la phase amorphe et de se regrouper en amas graphitiques indépendamment de l'évolution du nombre de liaisons sp^3 .

Comme on l'a vu à la [Section II.2.2.3](#), il existe différentes méthodes d'ajustement paramétrique pour les spectres Raman du carbone. Ces différentes méthodes peuvent faire varier les caractéristiques Raman et donc avant de comparer les résultats de différentes études, il faut donc prendre soin de vérifier les ajustements paramétriques utilisés par les différents auteurs.

Détermination de la taille des amas graphitiques

TUINSTRAN et KOENIG⁸⁵ ont montré que le ratio I_D/I_G est un bon indicateur du nombre de cycles aromatiques car il est inversement proportionnel à la longueur de corrélation dans le plan, L_a . Cette dépendance est illustrée par l'Équation (II.36) :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C}{L_a} \quad (\text{II.36})$$

Avec C un paramètre constant.

KNIGHT *et al.*⁸¹ ont étudié en détail les matériaux à base de carbone par spectroscopie Raman à 514 nm et ont déterminé que $C = 4,4$. Cependant il a été montré par MERNAGH *et al.*⁸⁶ que l'Équation (II.37) est dépendante de la longueur d'onde, λ , du laser utilisé et donc que la valeur de 4,4 n'est valide que pour un laser de 514 nm. Du coup, en se basant sur les deux études précédentes, CANÇADO *et al.*⁸⁷ ont déterminé que :

$$C_\lambda = 2,4 \times 10^{-10} \cdot \lambda^4 \quad (\text{II.37})$$

Ce qui, pour une longueur d'onde de 514 nm donne $C_{514} = 13,5$. Les auteurs attribuent l'écart avec la valeur trouvée par KNIGHT *et al.*⁸¹ à une différence dans l'analyse des spectres avec $\frac{I_D}{I_G}$ étudiée en termes de surface et non d'amplitude, comme c'est le cas dans le travail de KNIGHT *et al.*⁸¹, ainsi qu'à une possible différence due aux appareils de mesure.

Avec l'Équation (II.37) il apparaît que pour une longueur d'onde de 532 nm, $C_{532} = 19,2$.

D'autre part il a été montré que la relation de Tuinstra et Koenig décrite ci-dessus n'est valide que pour des échantillons avec L_a supérieur à 2 nm¹⁴. Dans ce cas il faut utiliser l'Équation (II.38), appelée relation de Ferrari :

$$\frac{I_D}{I_G} = C'_\lambda \cdot L_a^2 \quad (\text{II.38})$$

Avec C_λ une constante qui dépend de la longueur d'onde du laser. Des images effectuées par microscope électronique en transmission (TEM, *Transmission Electron Microscope*) réalisées par ТОН *et al.*⁸⁸, dont une est visible sur la Figure II.18, ont montré que même dans le cas de DLC complètement hybridées sp^2 , les regroupements de cycles graphitiques ne dépassaient pas une taille de 2 nm.

Donc en appliquant une continuité aux Équations (II.37) et (II.38) pour $L_a = 2$ nm et $\lambda = 532$ nm, cela donne :

$$\frac{19,2}{2} = C'_{532} \cdot 2^2 \quad (\text{II.39})$$

Soit, $C'_{532} = 2,4$.

Du coup, lors des études effectuées dans le cadre de ce travail de thèse, l'Équation (II.38) utilisée pour calculer L_a devient :

$$L_a = \sqrt{\frac{I_D/I_G}{2,4}} \quad (\text{II.40})$$

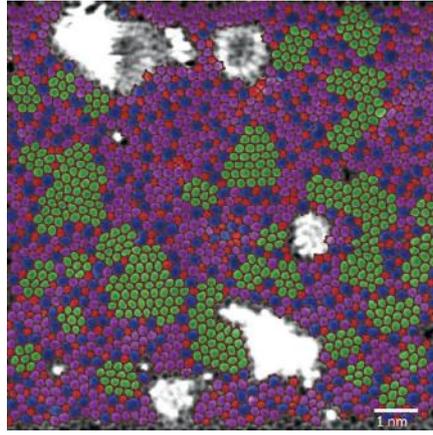


FIGURE II.18. – Image TEM d'une monocouche de DLC. (D'après ToH *et al.*⁸⁸)

La surimpression en fausses couleurs correspond à la coordination des atomes de carbone : pentagones (rouge), heptagones et octogones (bleu), hexagones (violet), agrégats graphitiques (vert). Chacun des agrégats de cycles graphitiques a une longueur de cohérence inférieure à 2 nm.

Détermination de la fraction de liaisons sp^3

Bien que les liaisons hybridées sp^3 ne soient pas directement visibles sur les spectres Raman, Cui *et al.*⁸⁹ proposent une méthode pour dériver empiriquement la fraction de liaisons sp^3 d'un film DLC à partir d'une analyse Raman. Pour les films a-C, la FWHM, Γ , est corrélée avec le taux de liaisons sp^3 d'après l'expression empirique suivante, validée par les données présentées par la Figure II.19 :

$$x_{sp^3} = -2,5 + 1,9 \times 10^{-2}\Gamma - 3,01 \times 10^{-5}\Gamma^2 \pm 0,08 \quad (\text{II.41})$$

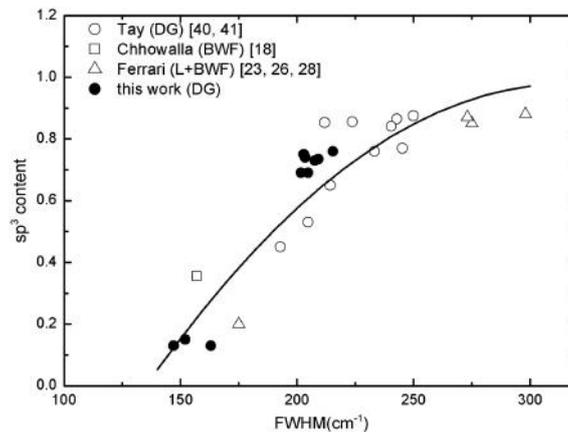


FIGURE II.19. – Corrélation entre le taux de liaisons sp^3 et FWHM de plusieurs films DLC. (D'après Cui *et al.*⁸⁹)

Les données proviennent de différentes études et les méthodes d'ajustement paramétriques sont précisées dans l'encart en haut à gauche de la figure.

BWF pour Breit-Wiger-Fano, DG pour double gaussienne, L pour Lorentzienne.

La ligne correspond à l'ajustement paramétrique décrit par l'Équation (II.41)

Cependant, comme la réponse Raman des échantillons de DLC dépend majoritaire-

ment de l'organisation des sites sp^2 , ces relations ne sont plus valables dans le cas où ces sites sp^2 sont modifiés sans que le taux de liaisons sp^3 ne soit fortement affecté^{14,89}. Cela limite l'utilisation de l'Équation (II.41) au cas où les échantillons ont été déposés à température ambiante et n'ont pas subi de recuit, car les dépôts en température et les éventuels recuits causent un regroupement des liaisons sp^2 en plus de diminuer la fraction de liaisons sp^3 . De plus, cette étude utilise des grandeurs caractéristiques provenant de différents ajustements paramétriques de spectres Raman, ce qui peut venir en fausser la loi empirique dérivée (Équation (II.41)). C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, l'utilisation de la spectrométrie par XPS a été privilégiée pour la détermination des hybridations de manière quantitative.

En résumé :

- La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation rapide et non destructive qui est effectuée hors salle blanche sur des coupons.
- la sensibilité de mesure permet d'analyser les échantillons de DLC d'épaisseur nanométrique et de sonder toute l'épaisseur du film jusqu'à 50 nm pour les longueurs d'onde utilisées dans notre étude.
- La réponse Raman des échantillons de DLC dépend majoritairement de l'organisation des sites sp^2
- Elle permet d'obtenir des informations sur la structure des films DLC notamment sur l'organisation des liaisons hybridées sp^2 via l'étude des pics D et G .
 - Pos_G et Γ_G renseignent sur l'ordre dans la phase amorphe
 - I_D/I_G donne une indication sur L_a qui est reliée à la taille des regroupement de cycles graphitiques.
- Les méthodes de mesure empiriques du taux de liaisons sp^3 existant dans la littérature ne sont pas valables pour certaines études effectuées durant cette thèse.

II.2.3. Spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X

L'XPS est une technique de caractérisation non destructive, visant à déterminer l'énergie de liaison des atomes de l'échantillon analysé à partir de la mesure des spectres d'énergie cinétique de photoélectrons générés par l'exposition de l'échantillon à un faisceau de rayonnements X.

Cette technique est basée sur les travaux d'EINSTEIN sur la lumière⁹⁰. Celle-ci est décrite comme un ensemble de photons, ayant chacun une énergie discrète reliée à leur fréquence, ν et à h , la constante de Planck. C'est la relation de Plank-Einstein définie par l'Équation (II.42).

$$E = h \cdot \nu \tag{II.42}$$

Il explique par conséquent que l'effet photoélectrique consiste en l'interaction entre un matériau et un photon dont la fréquence est supérieure à un seuil. Ce photon possède alors une énergie suffisante pour arracher un électron du matériau irradié.

C'est sur cette base que l'équipe de K. SEIGBAHN développe le premier appareil de spectroscopie de photoémission X permettant d'étudier le niveau d'énergie des électrons de cœur⁹¹. Ces travaux permettront à ce dernier d'obtenir le prix Nobel de physique en 1981.

II.2.3.1. Principe

Le principe de fonctionnement de la spectroscopie de photo-électrons induits par rayons X est le suivant :

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Cela consiste en l'éjection d'un électron de cœur d'un atome du solide suite à une interaction avec un photon d'énergie supérieure au seuil d'ionisation de l'atome. L'atome se retrouve alors sous forme ionisée avec une énergie cinétique caractéristique de l'énergie de la liaison rompue comme le montre l'Équation (II.43)

$$E_L = h \cdot \nu - E_c - \phi_{ech} \quad (II.43)$$

Où $h \cdot \nu$ correspond à un quanta d'énergie d'un photon avec h la constante de Planck, ν la fréquence de radiation, E_L l'énergie de liaison, E_c l'énergie cinétique du photoélectron émis et ϕ_{ech} le travail de sortie de l'échantillon. Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot \nu$ car le faisceau est monochromatique. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; Le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique qui est détectée par le spectromètre. La Figure II.20 permet d'illustrer ce phénomène.

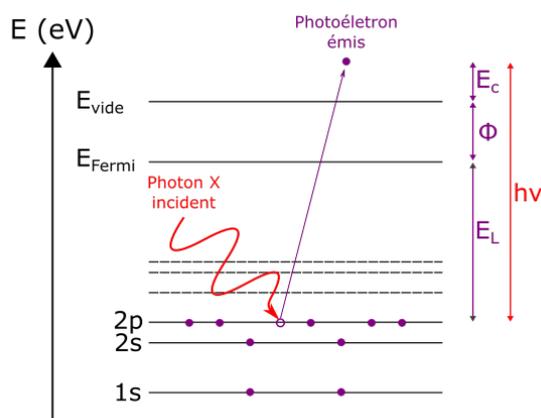


FIGURE II.20. – Représentation schématique de l'effet photoélectrique.

D'après la loi de conservation de l'énergie, l'énergie du photon incident est égale à la somme de l'énergie cinétique du photoélectron émis, du travail de sortie et de l'énergie de liaison.

De fait une caractérisation par XPS revient donc à une mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons ce qui permet de déduire les énergies de liaisons correspondantes, car les travaux de sortie et l'énergie des photons X incidents sont connus.

Comme l'énergie de liaison augmente lorsque l'orbitale atomique considérée est loin de la bande de valence, il est nécessaire de bien choisir la source de photons afin de son-

der préférentiellement les orbitales souhaitées. Avec une énergie de 1486,6 eV, la raie $K\alpha$ de l'aluminium fait partie des sources de rayons X généralement utilisées. Les états profonds pourront être sondés grâce à l'utilisation de ces photoélectrons très énergétiques. Enfin, chaque atome possède ses énergies de liaison propres, ce qui permet ainsi à cette technique de caractérisation de déterminer les espèces chimiques présentes dans l'échantillon. Il est important de noter que le libre parcours moyen d'un photoélectron est très faible (max 3 nm) ce qui fait de l'XPS une méthode d'analyse d'extrême surface car les épaisseurs sondées, qui correspondent à environ trois fois le libre parcours moyen, ne dépassent pas la dizaine de nanomètres.

Dans la pratique, il faut prendre en compte certains phénomènes qui viennent influencer le résultat de la mesure XPS.

Tout d'abord l'Équation (II.43) et la Figure II.20 ne sont que des représentations simplifiées de la réalité. Dans les faits le travail de sortie du spectromètre n'est pas le même que celui de l'échantillon, comme le montre la Figure II.21. Il faut donc introduire une variable $\phi_{décalage}$ qui dépend du travail de sortie du spectromètre, ce qui donne l'Équation (II.44).

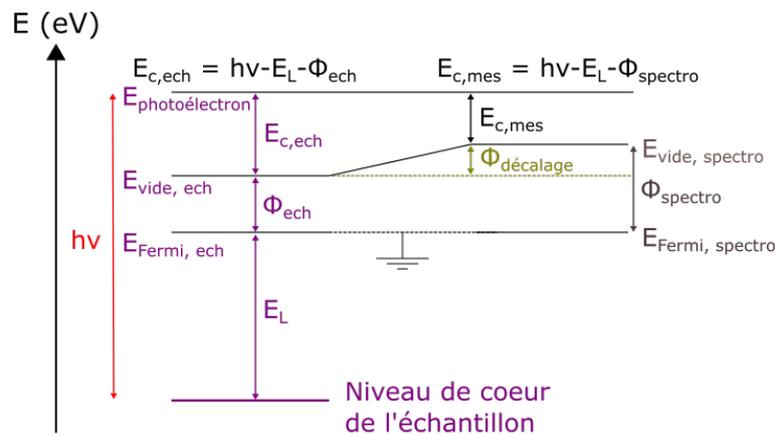


FIGURE II.21. – Représentation schématique d'une mesure XPS.

L'alignement des niveaux de Fermi et la différence des travaux de sortie entre le spectromètre et l'échantillon induit un décalage $\phi_{décalage}$ à prendre en compte.

$$E_c = E_{c,mes} + \phi_{spectro} - \phi_{ech} = E_{c,mes} + \phi_{décalage} \quad (II.44)$$

De plus, les énergies de liaisons mesurées par XPS ne correspondent pas aux valeurs théoriques. Cela vient du fait que l'électron est très sensible aux modifications de l'environnement de l'atome. Cet écart entre l'énergie de liaison théorique et celle de l'atome non isolé se notent ΔE_L , avec :

$$\Delta E_L = \Delta \varepsilon_L + \Delta E_{Relax} + \Delta E_{Fermi} + \Delta E_{Charge} \quad (II.45)$$

Avec $\Delta \varepsilon_L$ le déplacement chimique, ΔE_{Relax} la relaxation post-photoémission, ΔE_{Fermi} la variation de l'énergie de Fermi et ΔE_{Charge} l'effet de charge. Ces différents termes vont être explicités dans les paragraphes qui suivent.

Tout d'abord, il y a le déplacement chimique, $\Delta \varepsilon_L$ qui est une modification de l'énergie de l'orbitale sondée liée aux interactions de l'environnement chimique de l'atome,

notamment la modification du potentiel exercé sur l'électron lors de la création d'une liaison chimique avec d'autres atomes. L'énergie de liaison d'un électron de cœur correspond à l'interaction électrostatique entre le noyau et l'électron (à ne pas confondre avec une liaison chimique). C'est pourquoi plus l'électron est près du noyau plus il sera difficile de l'extraire de l'atome, car son énergie de liaison sera plus importante. Cette énergie peut se voir modifiée en fonction de l'environnement électronique de l'électron, ou de la modification du nombre de charges proches de l'électron, ce qui va influencer sur la force de l'interaction électrostatique entre ce dernier et le noyau. Par exemple dans le cas d'une oxydation, le nuage électronique va légèrement se contracter autour du noyau, car la répulsion entre électrons, moins nombreux, diminue. Cela augmente l'énergie de liaison. À l'inverse, la réduction d'un élément, équivalente à l'ajout d'un électron de valence, va dilater le nuage électronique, diminuant ainsi l'énergie de liaison d'un électron de cœur. Les liaisons chimiques entre deux atomes différents, ne possédant par conséquent pas la même électronégativité, engendrent également un déplacement chimique qui va modifier l'énergie de liaison mesurée, comme illustré dans la Figure II.22.

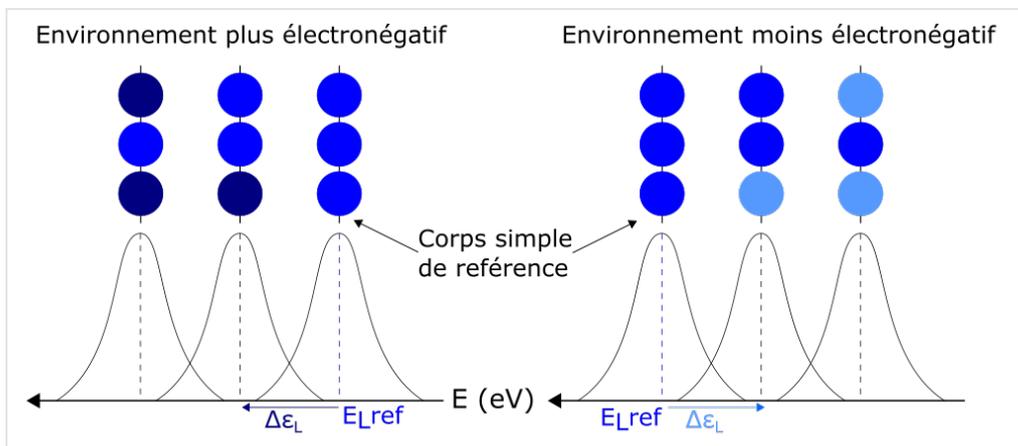


FIGURE II.22. – Influence du déplacement chimique en XPS.

Plus l'environnement est électronégatif (représenté par un bleu plus foncé), plus l'énergie de liaison mesurée sera décalée vers les hautes énergies et inversement pour un environnement moins électronégatif (représenté par un bleu plus clair). Ce décalage correspond au déplacement chimique $\Delta\varepsilon_L$.

La relaxation post-photoémission est un autre phénomène qui tend à modifier l'énergie de liaison d'un électron de cœur par rapport à sa valeur théorique. En effet, après l'émission d'un photoélectron, ses voisins restants sur l'atome vont se relaxer, ce qui conduit à une contraction des orbitales autour du trou créé. La charge positive est alors écrantée, partiellement ou totalement, ce qui va diminuer d'un facteur Δ_{Relax} l'énergie de liaison mesurée.

Le terme Δ_{Fermi} correspond quant à lui à une variation de l'énergie de Fermi par rapport à celle du corps simple de référence, comme c'est le cas pour les matériaux dopés. En pratique, cela se traduit par un déplacement de toutes les orbitales atomiques dans une même direction. Les énergies de liaison de tous les électrons de cœur sont modifiées, indépendamment de l'atome considéré.

L'effet de charge est dû à l'irradiation par les rayons X de l'échantillon pendant la mesure. Dans le cas d'un matériau isolant, l'émission des photoélectrons entraîne une accumulation de charges positives non neutralisées en surface. Ces charges surfaciques vont donc de plus en plus écranter les photoélectrons, ce qui va les ralentir et ainsi diminuer leur énergie cinétique. Cela se traduit par des énergies de liaison mesurées qui se retrouvent décalées, d'un facteur ΔE_{Charge} , vers les hautes énergies.

Cet effet est généralement compensé en translatant le spectre XPS expérimental relativement à l'énergie d'un pic de référence, qui se trouve être celui du carbone à 284,9 eV dans la majorité des cas. Dans le cadre de cette thèse, cette méthode n'est pas envisageable, car elle reviendrait directement à modifier les résultats des études XPS.

Une autre solution, à savoir l'emploi d'un canon à électrons *Flood Gun*, a été utilisée. Son but est d'envoyer des électrons de faibles énergies sur la surface de l'échantillon qui vont se recombinaison avec les charges positives.

Dans le cadre de cette thèse l'XPS est utilisée pour caractériser le rapport sp^2/sp^3 des films DLC car les deux hybridations du carbone n'ont pas la même énergie de liaison, celle des sp^2 se situe vers 284 eV et celle des sp^3 autour de 285 eV^{13,45,47,48,67,76,92,93}.

II.2.3.2. Équipement

Un schéma de principe de l'équipement XPS Versaprobe II, construit par la société Ulvac Φ , qui a été utilisé durant cette thèse est présenté sur la Figure II.23. Cet équipement est situé hors de la salle blanche et les échantillons analysés sont préparés sous forme de coupons d'environ 0,5 cm de façon à tenir à plusieurs sur un porte-échantillon de 2,5 cm de diamètre.

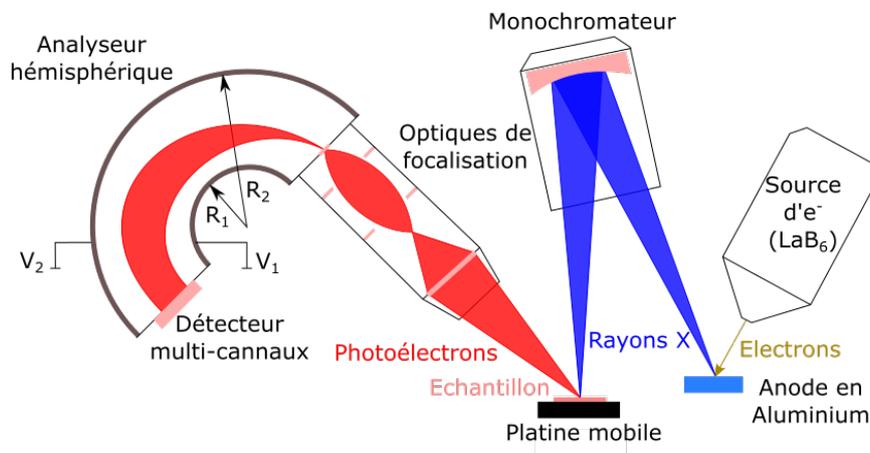


FIGURE II.23. – Schéma de principe du spectromètre XPS Versaprobe. Adapté d'après le manuel d'utilisation.

Son fonctionnement est le suivant :

1. Un filament de LaB_6 sert de source d'électrons. Le passage d'un courant à l'intérieur de ce filament va générer des électrons par thermo-ionisation. Ces derniers sont accélérés en direction d'une anode en aluminium.
2. Les collisions entre les électrons et l'anode génèrent des rayons X. Deux processus de rayonnement se produisent simultanément. Il y a le spectre d'émission de

raies caractéristiques de l'élément de l'anode causé par la relaxation radiative des atomes composant cette dernière, ainsi que le spectre de fond continu aussi appelé rayonnement de freinage ou *bremsstrahlung* qui est dû au ralentissement des électrons.

3. Les rayons X sont ensuite dirigés vers un monochromateur qui sert à sélectionner une unique raie du doublet $K\alpha_{1,2}$ de l'aluminium.
4. Les rayons X monochromatiques, $h\nu = 1486,6$ eV irradient l'échantillon ce qui va causer l'émission de photoélectrons comme décrit dans la [Section II.2.3.1](#).
5. Ces photoélectrons traversent des lentilles magnétiques et sont collectés par un analyseur hémisphérique. L'analyseur est constitué de deux électrodes hémisphériques concentriques de rayon R_1 pour l'électrode interne et R_2 pour l'externe. Chaque électrode est reliée à un potentiel fixe, V_1 pour l'interne et V_2 pour l'externe. Cette différence de potentiel, ΔV , va générer un champ électrique qui va guider les photoélectrons à l'intérieur de l'analyseur. De fait, la trajectoire des photoélectrons va dépendre de leur énergie cinétique, par rapport à une énergie caractéristique de l'analyseur, E_p appelée énergie de passage et définie comme :

$$E_p = e \cdot \Delta V \cdot \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (\text{II.46})$$

Les photoélectrons d'énergie inférieure à E_p vont donc être fortement déviés par le champ électrique et percuter l'électrode interne. Ceux d'énergie supérieure à E_p ne seront pas suffisamment déviés par le champ électrique pour traverser l'analyseur et iront percuter l'électrode externe. Par conséquent, seuls les photoélectrons possédant une énergie cinétique proche de l'énergie de passage de l'analyseur pourront le traverser et être détectés. Comme tous les photoélectrons n'ont pas la même énergie cinétique, un potentiel électrique de retard est appliqué en entrée de l'analyseur de façon à ce que l'énergie cinétique des photoélectrons devienne égale à l'énergie de passage. C'est la variation de ce potentiel qui permet la construction des spectres XPS correspondant au matériau analysé. Cette méthode permet, en outre, de travailler à résolution constante, cette dernière étant reliée à l'énergie de passage d'après l'Équation (II.48) décrite dans le paragraphe suivant.

Résolution en énergie

Afin de pouvoir déconvoluer correctement les contributions des liaisons C-C sp^2 et sp^3 il faut que la résolution en énergie de la mesure soit inférieure à 0,7 eV qui est la plus faible différence d'énergie de liaison entre les hybridations sp^2 et sp^3 ⁹⁴⁻⁹⁶.

La résolution est donnée par la convolution suivante:

$$\Delta E^2 = \Delta E_X^2 + \Delta E_a^2 \quad (\text{II.47})$$

Avec ΔE_X^2 la résolution en énergie des rayons X monochromatiques, 0,26 pour ceux de la raie $K\alpha$ de l'aluminium, et ΔE_a^2 la résolution de l'analyseur qui dépend de l'énergie de passage, E_p sélectionnée et de, d , la taille du faisceau, suivant la relation :

$$\Delta E_a = E_p \cdot \left(\frac{d}{2R_0} + \alpha^2 \right) \quad (\text{II.48})$$

Où R_0 est le rayon de courbure médian de l'analyseur et α le demi-angle (en radian) d'entrée des photoélectrons.

Les abaques du constructeur permettent de déterminer que pour un faisceau de $100 \mu\text{m}$ et une énergie de passage de $11,75 \text{ eV}$, la résolution de l'analyseur est de $0,52 \text{ eV}$, ce qui donne :

$$\Delta E = \sqrt{0,26^2 + 0,52^2} \quad (\text{II.49})$$

Il est donc possible de différencier les contributions des hybridations du carbone avec une résolution d'environ $0,6 \text{ eV}$.

II.2.3.3. Analyse des spectres

Spectres de survol

Les spectres de survol, sont obtenus via des balayages de basse résolution des échantillons et permettent d'effectuer des analyses qualitatives.

Dans cette configuration, des électrons peu ralentis sont utilisés ce qui permet de diminuer le temps de mesure et donc de balayer la plage des énergies allant du niveau de Fermi aux bandes d'émissions des électrons Auger en quelques minutes, à mettre en parallèle des acquisitions de plusieurs dizaines de minutes pour les spectres haute résolution, au prix d'une baisse de la résolution.

Ces acquisitions permettent de visualiser les éléments chimiques présents dans la surface de l'échantillon à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium qui ne sont pas détectables faute d'électrons de cœur.

Le spectre de survol d'un échantillon de DLC réalisé durant cette thèse est visible sur la Figure II.24.

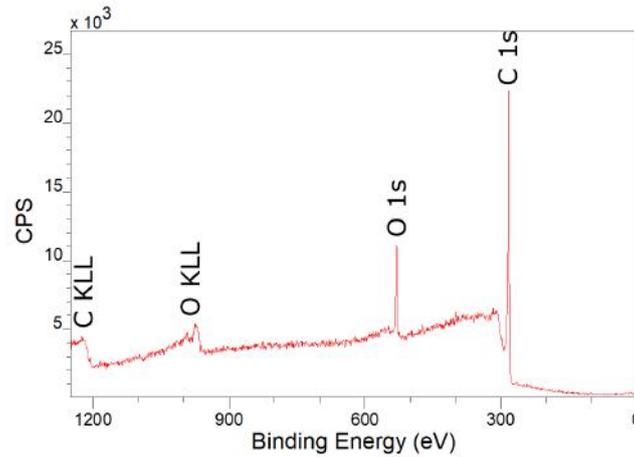


FIGURE II.24. – Spectre XPS de survol d'un échantillon de DLC de 10 nm, déposé à température ambiante avec une densité de puissance de $1,4 \text{ W cm}^{-2}$. Les pics du carbone ainsi que de l'oxygène sont visibles. L'oxygène peut provenir d'une contamination résiduelle du réacteur de dépôt ou être dû à une contamination de surface suite à la remise à l'air de l'échantillon.

La détermination de manière semi-quantitative des concentrations des éléments détectés est possible. Elles sont obtenues d'après l'Équation (II.50)

$$n = \frac{I}{\Phi \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \gamma \cdot \lambda \cdot A \cdot T} \quad (\text{II.50})$$

Avec :

- n , le nombre d'atomes de l'élément étudié par centimètres cubes de l'échantillon.
- I , le nombre de photoélectrons par secondes du pic étudié.
- Φ , le flux de rayon X ($\text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)
- σ , section efficace photoélectrique de l'atome considéré (cm^2)
- θ , facteur d'efficacité angulaire pour l'angle entre la trajectoire du photon et celle du photoélectron détecté.
- γ , rendement du processus photoélectrique.
- λ , libre parcours moyen des photoélectrons dans l'échantillon.
- A , Surface de l'échantillon pour laquelle des photoélectrons sont détectés.
- T , rendement de la détection des photoélectrons émis par l'échantillon.

De fait, comme Φ et A sont identiques quel que soit le pic étudié et que les autres termes sont tabulés dans des abaques l'Équation (II.50) peut être simplifiée comme il suit :

$$n = \frac{I}{S} \quad (\text{II.51})$$

Où S est le facteur de sensibilité relative du spectromètre à l'élément étudié, aussi appelé facteur ou coefficient de Scofield. Cela permet de calculer les concentrations relatives de chaque élément en utilisant l'intensité du pic et le coefficient de sensibilité adapté :

$$C_x = \frac{I_x}{\sum I_i} \times 100 \quad (\text{II.52})$$

Avec C_x la concentration atomique en pour-cent de l'élément étudié.

Pour ce qui est du calcul des concentrations en éléments la sensibilité est de 1% atomique. C'est pourquoi l'inclusion d'argon induite par la pulvérisation cathodique, estimée à 0,6% atomique, n'est pas détectée.

Spectres haute résolution

Une seconde série d'analyses est effectuée sur les pics relatifs aux éléments d'intérêt. Dans cette configuration une diminution de l'énergie de passage permet une meilleure résolution des pics, en contrepartie de nécessiter un temps d'acquisition plus important. Cependant une telle résolution permet d'obtenir suffisamment d'informations pour déterminer les différentes liaisons des éléments étudiés ce qui permet de quantifier la proportion de liaisons sp^2 et sp^3 dans les échantillons de DLC.

Comme les sections efficaces d'ionisation dans les niveaux de cœur dépendent exclusivement des facteurs atomiques, l'intensité des pics du niveau de base est donc directement proportionnelle au nombre d'atomes correspondant dans le volume sondé⁹². Comme les énergies de liaison au niveau du cœur C1s des hybridations sp^2 et sp^3 dans les DLC sont différentes, le pic C1 s peut être déconvolué en deux sous-pics, permettant de déterminer le rapport sp^2/sp^3 .

DÍAZ *et al.*⁹² proposent la méthode suivante pour extraire les proportions de liaison de chaque hybridation :

L'ajustement paramétrique des spectres C1s se fait via deux composantes, une pour les carbones sp^2 et une autre pour les carbones sp^3 . Celle de plus haute énergie est associée aux liaisons sp^3 car l'énergie de liaison des électrons de cœur du diamant est plus haute que celle de ceux du graphite. La composante sp^3 est modélisée par une fonction de Voigt qui est la convolution de fonctions gaussienne⁴ et lorentzienne⁵.

La gaussienne prend en compte l'élargissement dû à l'instrumentation, le désordre chimique et les interactions avec les phonons. La lorentzienne prend en compte quant à elle la durée de vie finie du phénomène de photoémission. Pour la composante sp^2 , une fonction dite de Doniach-Sunjic⁹⁷ est utilisée. Il s'agit de la convolution d'une fonction gaussienne avec une fonction lorentzienne qui possède un paramètre additionnel de type $1/E_L^{1-\alpha}$ où α est un paramètre appelé l'index de singularité. Cette fonction correspond à l'écrantage dû aux excitations de paires électron-trou créées au niveau de Fermi, l'indice de singularité est lié à la densité électronique des états au niveau de Fermi et permet de prendre en compte l'asymétrie que cela cause sur les courbes.

Ensuite le calcul rapport de l'aire de la contribution de l'une des hybridations sur la somme des deux contributions des liaisons C-C permet de trouver proportion, de cette hybridation, dans l'échantillon analysé.

La Figure II.25 montre ces ajustements paramétriques sur un échantillon de DLC réalisé

4. $G(x; \sigma; \mu) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$ Avec σ l'écart-type et μ l'espérance mathématique.

5. $L(x; x_0; \gamma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(x-x_0)^2 + (\gamma)^2}$ Avec γ la demi-largeur à mi-hauteur et x_0 la position du sommet.

durant cette thèse.

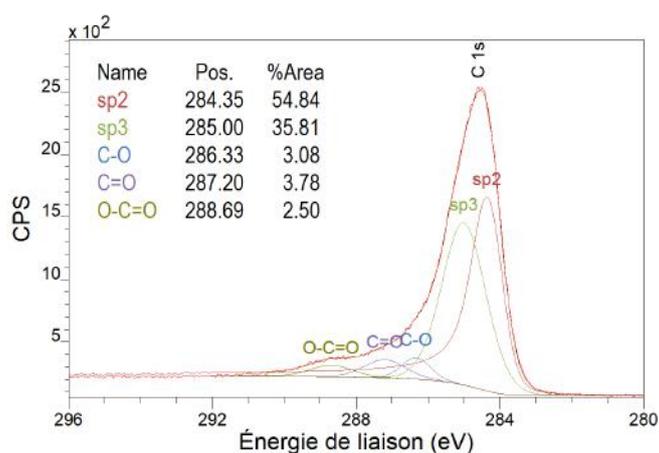


FIGURE II.25. – Spectre XPS haute résolution, avec ajustement paramétrique, d’un film DLC de 10 nm, déposé à température ambiante avec une densité de puissance de $1,4 \text{ W cm}^{-2}$. Les positions et aires des différentes contributions sont visibles en haut à gauche. L’ajustement paramétrique des contributions permet de calculer que 39,5% des liaisons C-C sont hybridées sp^3 .

La méthodologie suivante a été utilisée pour procéder à l’ajustement des différentes contributions. Comme expliqué précédemment, des gaussiennes convoluées à des lorentziennes sont utilisées, hormis pour la contribution des liaisons C-C hybridées sp^2 où une fonction de Doniach-Sunjic est utilisée. Les différentes contributions sont établies par rapport à leur écart d’énergie en comparaison de celles des liaisons C-C hybridées sp^3 . Cette dernière est laissée libre car à cause de la compensation des effets de charge elle peut être légèrement décalée par rapport à sa position habituelle à 284,9 eV, le spectre est ensuite recalé par rapport à cette énergie. Les valeurs utilisées pour le pic C 1s, ainsi que les contraintes en position fixées, sont répertoriées dans le Tableau II.2.

TABLEAU II.2. – Contributions présentes dans les spectres C 1s. Pour chaque contribution est rappelée sa position usuelle, sa position par rapport au pic des liaisons sp^3 (valeur utilisée comme contrainte dans CasaXPS) ainsi que sa FWHM.

Liaison	Contrainte (eV)	Position attendue (eV)	FWHM (eV)
sp^3	Libre	284.9	0.9
sp^2	$sp^3 - 0.65$	284.3	1.2
C-O	$sp^3 + 1.5$	286.4	1.2
C=O	$sp^3 + 3$	287.7	1.1
O-C=O	$sp^3 + 4$	288.7	1.0

Le calcul du taux de liaisons hybridées sp^3 à partir du spectre présenté sur la Figure II.25 est le suivant :

$$sp^3 = \frac{A_{sp^3}}{A_{sp^3} + A_{sp^2}} = \frac{35,81}{35,81 + 54,84} = 0,395 \quad (\text{II.53})$$

Ce qui donne un taux de liaison sp^3 dans le film d’environ 40%.

Contamination carbonée de la surface

Lors de l'analyse des spectres XPS, il est important de prendre en compte que seule l'extrême surface des matériaux est analysée. Cela rend cette technique sensible à la contamination due aux composés carbonés physisorbés à la surface. Ces hydrocarbures ont des liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène qui sont prises en compte dans la contribution des liaisons hybridées sp^3 ainsi que différents types de liaisons carbone-oxygène. Il est possible de se débarrasser de ces contaminants en chauffant l'échantillon ou en l'abrasant légèrement au moyen de *clusters* d'ions d'argon peu énergétiques. Cependant, comme la structure du carbone est sensible à la température et que les liaisons hybridées sp^3 sont métastables il y a un risque que l'utilisation de ces méthodes influe sur le résultat de la mesure. Il faudra donc bien vérifier les conditions d'expérimentation à chaque fois que les résultats seront comparés avec ceux de la littérature.

En résumé :

- La spectroscopie XPS est une technique de caractérisation lente et non destructive qui est effectuée hors salle blanche sur des coupons.
- C'est une technique de caractérisation d'extrême surface (moins de 10 nm).
- Elle permet de connaître la composition chimique relative des échantillons.
- Les acquisitions des spectres haute résolution effectuées avec une énergie de passage de 11,75 eV et une taille de faisceau de 100 μm ont une résolution en énergie de 0,6 eV. Cela est suffisant pour permettre à l'équipement utilisé de distinguer les deux contributions des liaisons C-C.
 - Les liaisons sp^3 sont visible vers 285 eV et leur ajustement paramétrique se fait au moyen d'une fonction de Voigt.
 - Les liaisons sp^2 sont visible vers 284,4 eV et leur ajustement paramétrique se fait au moyen d'une fonction de Doniach-Sunjic.
 - Le calcul du rapport de l'aire d'une contribution sur l'aire totale des liaisons C-C permet d'en connaître la proportion dans l'échantillon de DLC par rapport à la proportion totale de carbone.
- Comme il n'est pas possible d'utiliser le pic C 1s pour recalibrer les spectres dans le cas où il y a un effet de charge un *flood gun* a été utilisé.
- Le signal est légèrement modifié par la contamination en surface due à la remise à l'aire des échantillons.
 - Les alternatives comme un recuit ou une légère abrasion de la surface de l'échantillon ont plus de chances de modifier significativement la structure des DLC et donc les résultats des analyses par XPS.

II.3. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a présenté la pulvérisation cathodique magnétron et les équipements de dépôt utilisés au cours de ce travail de thèse. La pulvérisation cathodique magnétron a été choisie car c'est une méthode adaptée au dépôt de films DLC d'épaisseur manométrique et courante dans l'industrie microélectronique de par sa fiabilité, versatilité et ses faibles coûts. De plus, un autre intérêt est que plusieurs paramètres de dépôt peuvent être variés ce qui permet d'étudier leur influence sur la structure et les propriétés des films DLC élaborés.

L'effet de la puissance du dépôt, de la polarisation du substrat et de la température du dépôt sur la croissance des films a été présenté. Ce sont l'influence de ces paramètres sur la structure et les propriétés des films qui seront étudié en détails dans le chapitre suivant.

Pour cela, les méthodes de caractérisation principales qui seront utilisées ont ensuite été détaillées :

L'XRR permet d'obtenir l'épaisseur et la densité des films en comparant une modélisation aux données brutes. La modélisation est d'abord effectuée via un algorithme de Monte Carlo puis affinée par une méthode des moindres carrés.

L'XPS permet, via la mesure de l'énergie de liaison, de déterminer la proportion de chaque hybridation, les liaisons sp^3 étant plus énergétiques que celle hybridées sp^2 . Il a été vérifié que la résolution de l'appareil est bien suffisante pour décoller les deux contributions des liaisons carbone.

L'analyse des paramètres Raman caractéristiques du carbone, les pics D et G , permet quant à elle d'obtenir des informations sur l'organisation des liaisons sp^2 . La position et la largeur du pic G permet d'avoir des informations sur l'ordre à courte distance dans les films carbonés. Le rapport I_D/I_G permet quant à lui d'obtenir des informations sur les atomes organisés en cycle, notamment la taille des regroupements graphitiques via le calcul de la longueur de cohérence L_a .

Les paramètres d'intérêt de chaque technique de caractérisation sont rappelés dans le Tableau II.3.

TABLEAU II.3. – Synthèse des principales techniques de caractérisation utilisées.

	XRR	Raman	XPS
Observation	densité, épaisseur	Organisation des liaison sp^2	Répartition des hybridations
Fonctionnement	Comparaison d'une courbe modélisée aux données brutes et extraction des paramètres de la meilleure modélisation.	L'extraction des caractéristiques du carbone des spectres Raman permet d'obtenir des informations sur les liaisons sp^2	la différence d'énergie de liaison entre les hybridations permet de déconvoluer le spectre C1s en deux contributions Le rapport des aires permet de calculer la fraction de chaque hybridation $\Delta E = 0,6 \text{ eV}$
Résolution	0,1 pour la densité 0,1 nm pour l'épaisseur	Profondeur de mesure : >50 nm Latérale : 0,5 μm Spectrale : 0,5 cm^{-1}	Ce qui est inférieur à la différence d'énergie des contributions sp^2 et sp^3
Limitations	Perte de sensibilité quand la densité du film est proche de celle du substrat	Ajustement paramétrique parfois complexe	Profondeur de mesure inférieure à 10 nm

Bibliographie

- 3 ROBERTSON, J. « Diamond-like amorphous carbon ». In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4 (2002), p. 129-281. doi : [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). [Voir pp. 1, 8, 13, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 49, 59, 78, 89, 95, 101, 129].
- 13 HAERLE, R. et al. « sp^2/sp^3 hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts : X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation ». In : *Phys. Rev. B* 65 (2001), p. 045101. doi : [10.1103/PhysRevB.65.045101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045101). [Voir pp. 2, 67].
- 14 FERRARI, A. C. et ROBERTSON, J. « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 61 (2000), p. 14095-14107. doi : [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095). [Voir pp. 2, 57, 59, 61, 63, 84, 88, 92, 97, 108, 147].
- 45 COŞKUN, Ö. D. et ZERRIN, T. « Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering ». In : *Diamond and Related Materials* 56 (2015), p. 29-35. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.04.004>. [Voir pp. 22, 67].
- 47 NAKAO, S. et al. « Conductive diamond-like carbon films prepared by high power pulsed magnetron sputtering with bipolar type plasma based ion implantation system ». In : *Diamond and Related Materials* 77 (2017), p. 122-130. doi : [10.1016/j.diamond.2017.06.011](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.06.011). [Voir pp. 23, 67].
- 48 KUMAR, P. et al. « Density and microstructure of a-C thin films ». In : *Diamond and Related Materials* 84 (2018), p. 71-76. doi : [10.1016/j.diamond.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.008). [Voir pp. 23, 49, 67].
- 67 CALLIARI, L. et al. « An electron spectroscopy study of a-C:H under thermal annealing ». In : *Surface and Interface Analysis* 38.4 (2006), p. 761-764. doi : [10.1002/sia.2296](https://doi.org/10.1002/sia.2296). [Voir pp. 28, 67].
- 70 PASCHEN, F. « Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz ». In : *Annalen der Physik* 273.5 (1889), p. 69-96. doi : [10.1002/andp.18892730505](https://doi.org/10.1002/andp.18892730505). [Voir p. 38].
- 71 MATTOX, D. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., 2010. [Voir pp. 39, 90, 144].
- 72 SARAĶINOS, K. et al. « A semi-quantitative model for the deposition rate in non-reactive high power pulsed magnetron sputtering ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 41.21 (2008), p. 215301. doi : [10.1088/0022-3727/41/21/215301](https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/21/215301). [Voir p. 40].
- 73 SCHULTRICH, B. *Tetrahedrally bonded amorphous carbon films I : basics, structure and preparation*. T. 263. Springer, 2018. doi : [10.1007/978-3-662-55927-7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-55927-7). [Voir p. 40].
- 74 GREENE, J. « Review Article : Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition : From the 1800s to 2017 ». In : *Journal of Vacuum Science and Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films* 35 (2017), p. 05C204. doi : [10.1116/1.4998940](https://doi.org/10.1116/1.4998940). [Voir p. 40].

- 75 FERRARI, A. C. *et al.* « Density, sp^3 fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy ». In : *Phys. Rev. B* 62 (2000), p. 11089-11103. doi : [10.1103/PhysRevB.62.11089](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11089). [Voir p. 49].
- 76 CHU, P. K. et LI, L. « Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films ». In : *Materials Chemistry and Physics* 96.2 (2006), p. 253-277. doi : [10.1016/j.matchemphys.2005.07.048](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048). [Voir pp. 49, 67].
- 77 ERMOLIEFF, A. *et al.* « XPS, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, specular X-ray reflectivity, transmission electron microscopy and elastic recoil detection analysis of emissive carbon film characterization ». In : *Surface and Interface Analysis* 31.3 (2001), p. 185-190. doi : [10.1002/sia.955](https://doi.org/10.1002/sia.955). [Voir p. 49].
- 78 RAMAN, C. V. et KRISHNAN, K. S. « A new type of secondary radiation ». In : *Nature* 121.3048 (1928), p. 501-502. doi : [10.1038/121501c0](https://doi.org/10.1038/121501c0). [Voir p. 51].
- 79 CARDONA, M. et GÜNTHERODT, G. « Introduction ». In : *Light Scattering in Solids II : Basic Concepts and Instrumentation*. Sous la dir. de CARDONA, M. et GÜNTHERODT, G. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1982, p. 1-18. doi : [10.1007/3-540-11380-0_13](https://doi.org/10.1007/3-540-11380-0_13). [Voir p. 53].
- 80 FERRARI, A. C. « Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy ». In : *Diamond and Related Materials* 11.3 (2002). 12th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide, p. 1053-1061. doi : [10.1016/S0925-9635\(01\)00730-0](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00730-0). [Voir pp. 57-59].
- 81 KNIGHT, D. S. et WHITE, W. B. « Characterization of diamond films by Raman spectroscopy ». In : *Journal of Materials Research* 4.2 (1989), p. 385-393. doi : [10.1557/JMR.1989.0385](https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385). [Voir pp. 57, 61].
- 82 CASIRAGHI, C., FERRARI, A. C. et ROBERTSON, J. « Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons ». In : *Phys. Rev. B* 72 (2005), p. 085401. doi : [10.1103/PhysRevB.72.085401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085401). [Voir p. 57].
- 83 MERLEN, A., BUIJNSTERS, J. G. et PARDANAUD, C. « A Guide to and Review of the Use of Multiwavelength Raman Spectroscopy for Characterizing Defective Aromatic Carbon Solids : from Graphene to Amorphous Carbons ». In : *Coatings* 7.10 (2017). doi : [10.3390/coatings7100153](https://doi.org/10.3390/coatings7100153). [Voir pp. 57, 58].
- 84 PRAWER, S. *et al.* « Systematic variation of the Raman spectra of DLC films as a function of sp^2 : sp^3 composition ». In : *Diamond and Related Materials* 5.3 (1996). International Journal on the Science and Technology of Diamond and Related Materials, p. 433-438. doi : [10.1016/0925-9635\(95\)00363-0](https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00363-0). [Voir p. 58].
- 85 TUINSTRA, F. et KOENIG, J. L. « Raman Spectrum of Graphite ». In : *The Journal of Chemical Physics* 53.3 (1970), p. 1126-1130. doi : [10.1063/1.1674108](https://doi.org/10.1063/1.1674108). [Voir p. 61].
- 86 MERNAGH, T. P., COONEY, R. P. et JOHNSON, R. A. « Raman spectra of Graphon carbon black ». In : *Carbon* 22.1 (1984), p. 39-42. doi : [10.1016/0008-6223\(84\)90130-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90130-1). [Voir p. 61].

- 87 CANÇADO, L. G. et al. « General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy ». In : *Applied Physics Letters* 88.16 (2006), p. 163106. doi : [10.1063/1.2196057](https://doi.org/10.1063/1.2196057). [Voir p. 61].
- 88 ТОН, С. Т. et al. « Synthesis and properties of free-standing monolayer amorphous carbon ». In : *Nature* 577 (2020), p. 199-203. doi : [10.1038/s41586-019-1871-2](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1871-2). [Voir pp. 61, 62].
- 89 CUI, W. et al. « Quantitative measurements of sp^3 content in DLC films with Raman spectroscopy ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.7 (2010), p. 1995-1999. doi : [10.1016/j.surfcoat.2010.08.093](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.093). [Voir pp. 62, 63, 119].
- 90 EINSTEIN, A. « Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt [AdP 17, 132 (1905)] ». In : *Annalen der Physik* 14.S1 (2005), p. 164-181. doi : [10.1002/andp.200590004](https://doi.org/10.1002/andp.200590004). eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.200590004>. [Voir p. 63].
- 91 NORDLING, C., SOKOLOWSKI, E. et SIEGBAHN, K. « Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies ». In : *Phys. Rev.* 105 (1957), p. 1676-1677. doi : [10.1103/PhysRev.105.1676](https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.1676). [Voir p. 64].
- 92 DÍAZ, J. et al. « Separation of the sp^3 and sp^2 components in the C1s photoemission spectra of amorphous carbon films ». In : *Phys. Rev. B* 54 (1996), p. 8064-8069. doi : [10.1103/PhysRevB.54.8064](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8064). [Voir pp. 67, 71].
- 93 MATSUOKA, M. et al. « X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering ». In : *World Journal of Nano Science and Engineering* 2.2 (2012), p. 92-102. doi : [10.4236/wjnse.2012.22012](https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.22012). [Voir pp. 67, 101].
- 94 CHEN, C. T. et SETTE, F. « High Resolution Soft X-Ray Spectroscopies with the Dragon Beamline ». In : *Physica Scripta* T31 (1990), p. 119-126. doi : [10.1088/0031-8949/1990/t31/016](https://doi.org/10.1088/0031-8949/1990/t31/016). [Voir p. 68].
- 95 MORAR, J. F. et al. « C 1s excitation studies of diamond (111). I. Surface core levels ». In : *Phys. Rev. B* 33 (1986), p. 1340-1345. doi : [10.1103/PhysRevB.33.1340](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.1340). [Voir p. 68].
- 96 MIZOKAWA, Y. et al. « The C KLL first-derivative x-ray photoelectron spectroscopy spectra as a fingerprint of the carbon state and the characterization of diamond-like carbon films ». In : *Journal of Vacuum Science & Technology A* 5.5 (1987), p. 2809-2813. doi : [10.1116/1.574312](https://doi.org/10.1116/1.574312). eprint : <https://doi.org/10.1116/1.574312>. [Voir p. 68].
- 97 DONIACH, S. et SUNJIC, M. « Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals ». In : *Journal of Physics C : Solid State Physics* 3.2 (1970), p. 285. [Voir p. 71].

Chapitre III.

Caractérisation de la structure et des propriétés des films DLC ultraminces

APRÈS avoir décrit la méthode d'élaboration des échantillons ainsi que les principales techniques de caractérisation dans le chapitre précédent, celui-ci est dédié aux résultats des études effectuées avec ces moyens. Le protocole expérimental ainsi que le choix des échantillons de références seront présentés. Puis les études mettant en relation les paramètres de dépôt (puissance, post-ionisation, température du substrat, ajout d'azote et modification du débit d'argon) avec la microstructure (taux de liaison sp^3 et organisation des liaisons sp^2) et les propriétés (densité, résistivité et contraintes résiduelles) des films DLCs obtenus seront détaillées paramètre par paramètre. Puis, les résultats seront comparés ensemble et discutés. Ensuite, quelques études complémentaires effectuées sur seulement certains échantillons au moyen d'autres méthodes de caractérisations seront présentées. Enfin, ce chapitre sera clos par une conclusion sur l'effet des paramètres de dépôt sur les films DLCs d'épaisseur nanométrique ainsi que les intérêts d'une telle modularité.

Comme il a été vu au [Chapitre I](#) les propriétés des films DLC sont sensibles aux variations des paramètres de dépôt tel que la température du substrat ou la puissance de la cible lors du dépôt^{3,4}. Cela rend les DLC intéressants, car il devient possible de répondre à plusieurs types de besoins différents en utilisant le même équipement de dépôt, mais en changeant simplement certains paramètres pour obtenir les propriétés souhaitées. C'est pourquoi plusieurs études utilisant les moyens de dépôt et de caractérisation détaillés dans le chapitre précédent ont été menées pour examiner l'effet des paramètres de dépôt sur la structure et les propriétés pour des films DLC de très faible épaisseur.

III.1. Protocole expérimental

Les échantillons sont élaborés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron, méthode qui a été détaillée dans la [Section II.1](#) du chapitre précédent. Sauf précisions supplémentaires, les films sont déposés sur des substrats de silicium recyclé (l'épaisseur de la plaque n'est donc pas connue) de 200 mm de diamètre sur lesquels ont été déposés 500 nm de SiO₂, pour permettre les caractérisations électriques.

III.1.1. Descriptions des études réalisées

Les variations des propriétés suivantes ont été étudiées lors de ce travail de thèse :

- La vitesse de dépôt a été évaluée à partir des temps de dépôt et des épaisseurs

obtenues par réflectométrie des rayons-X (XRR, *X-Ray Reflectometry*).

- la microstructure du matériau, *i.e.* la répartition des hybridations et le type, cycle ou chaîne, de liaison hybridée sp^2 .
 - La proportion des hybridations est calculée à partir des résultats des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectrometry*).
 - Les informations sur la structure des liaisons sp^2 sont données par les caractérisations par spectrométrie Raman.
- La densité est obtenue via des modélisations effectuées à partir des spectres XRR.
- La résistivité électrique est calculée à partir des résistances carrées des films, qui sont obtenues par des mesures 4-pointes, et de leurs épaisseurs, obtenues par XRR.
- Les contraintes résiduelles sont calculées via l'équation de Stoney, à partir du rayon de courbure des plaques obtenu par profilométrie optique. Pour ces mesures, des substrats d'épaisseur de 750 μm de silicium sur lesquels ont été déposés 500 nm de SiO_2 sont utilisés.

Des études systématiques ont porté sur l'analyse de l'effet de l'épaisseur des films, de la puissance de dépôt, de la post-ionisation, de la température du substrat de la pression et de l'adjonction de diazote. Ces études sont dites systématiques, car chaque paramètre est étudié au travers d'une gamme d'échantillons. Lors d'études plus ponctuelles, certains échantillons ont été analysés avec des méthodes comme l'ellipsométrie, la spectrométrie Raman avec un laser proches UV ou microscope à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscope*). Dans ces cas-là, seuls quelques échantillons ont été analysés. Ces analyses ont été effectuées pour apporter des informations complémentaires sur ces échantillons. Les résultats de ces études seront ensuite comparés et discutés dans la Section III.3.

III.1.2. Prise en compte de la variabilité

Le Tableau III.1 récapitule les conditions de mesures pour chaque équipement.

TABLEAU III.1. – Synthèse des conditions de mesure pour principales techniques de caractérisation utilisées.

Équipement	Échantillon	Nombre de mesure par échantillon	Durée de mesure
XPS	Coupon 0,5 cm ²	1	30 min chargement + 40 min par échantillon
XRR	Plaque 200 mm	1	5 min
Raman	Coupon 2 cm ²	3 acquisitions sur un point	1 min
Profilomètre optique	Plaque 200 mm	1	2 min
4-pointes	Plaque 200 mm	49	10 min

Dans l'optique de rendre plus industriels les procédés étudiés durant ce travail de thèse une évaluation de l'incertitude de mesure et de la variabilité des dépôts serait idéale afin de montrer que le procédé choisi est constant sur toute la plaque de silicium et d'une plaque à l'autre. Cependant cela nécessiterait des mesures lourdes en temps telles des mesures XRR, Raman, XPS en plusieurs points par plaque et sur plusieurs plaques pour un même procédé. Comme il n'est raisonnablement pas possible de

faire une telle étude pour chaque paramètre étudiés dans le cadre de cette thèse, nous avons uniquement évalué la répétabilité dans le cas d'un procédé précis, à savoir le procédé de référence, pour lequel de nombreux échantillons ont été déposés puisque ce procédé a servi de référence de stabilité de dépôt et de mesure pour chaque étude.

Tout d'abord pour limiter l'influence d'une variabilité sur une même plaque les mesures par spectroscopie Raman et XPS sont effectuées sur un coupon (voir [Tableau III.1](#)) à l'endroit où la mesure XRR et celle de résistivité sont faites. De plus, comme les mesures de résistivité sont faites en 49 points par plaque elles permettent de vérifier une faible variation de ce paramètre sur l'ensemble de la plaque. Selon le procédé, un écart type sur la mesure de résistance carrée compris entre 2 et 10% a été mesuré. il a alors été extrapolé que les autres paramètres matériaux varient aussi faiblement.

Nous présenterons alors, lors des mises en forme des résultats, une seule barre d'erreur correspondant à l'écart type la mesure sur le procédé de référence pour lequel elle a pu être évaluée. L'équipement étant de type industriel, il est raisonnable de postuler que la variabilité du procédé est constante lorsque on change un paramètre de ce procédé.

Dans le cas d'une intégration ultérieure il faudra bien penser, une fois les paramètres choisis, à mesurer cette variabilité.

III.1.3. Échantillons de référence

Pour pouvoir comparer les résultats des différentes études, il est nécessaire de définir au préalable des échantillons qui serviront par la suite de références. Il a été décidé d'utiliser pour cela des échantillons de DLC déposés avec les paramètres décrits sur le [Tableau III.2](#).

TABLEAU III.2. – Paramètres de dépôt utilisés pour la réalisation des échantillons DLC de référence.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 ou 50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 °C	- 20 V

Les spectres Raman visibles sur la [Figure III.1](#) montrent un pic G aux environs de 1580 cm^{-1} et un pic D qui n'est à peine plus qu'un épaulement du précédent vers 1400 cm^{-1} .

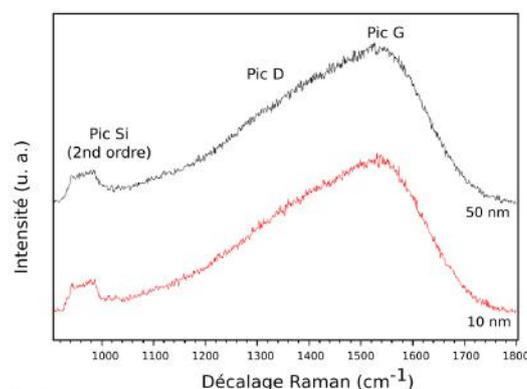


FIGURE III.1. – Spectres Raman de films DLC de 10 et 50 nm déposés dans les conditions de référence.

La Figure III.2 présente les spectres XPS des échantillons de référence. Le calcul des rapports d'aires des contributions sp^2 et sp^3 permettent de calculer un taux de liaisons hybridées sp^3 de l'ordre de 40 % pour les films élaborés dans les conditions de référence.

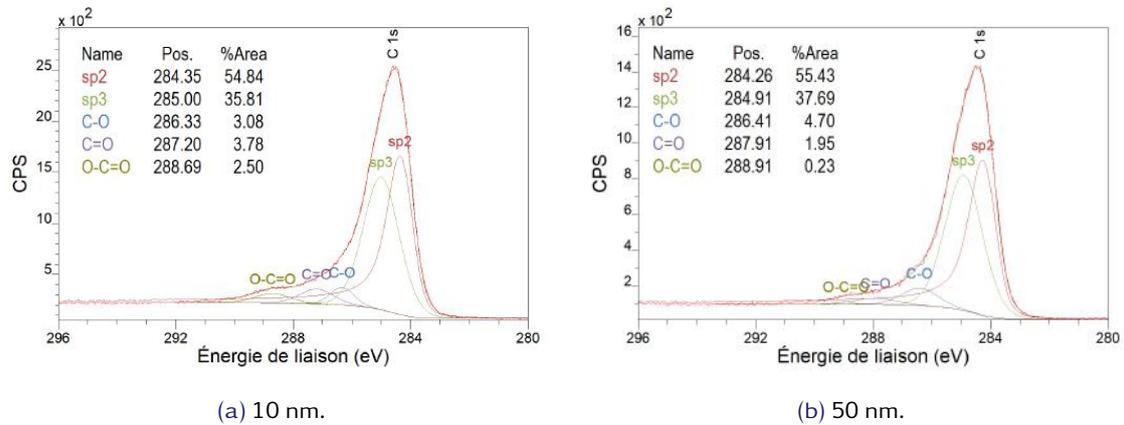


FIGURE III.2. – Spectres XPS des échantillons de référence. Les positions et aires des différentes contributions sont visibles en haut à gauche. Le calcul du taux d'hybridation sp^3 donne 39,5% pour le film de 10 nm et 40,4% pour celui de 50 nm.

Les propriétés des échantillons de référence sont listées dans le Tableau III.3.

TABLEAU III.3. – Propriétés des échantillons de référence. Les valeurs sont données sous la forme *moyenne ± écart-type*. Les nombres entre parenthèses correspondent aux nombres d'échantillons utilisés pour le calcul.

Épaisseur	taux de liaisons sp^3	P_{osG}	Γ_G	I_D/I_G	Densité	Résistivité
50 nm	$39,8 \pm 0,6 \%$ (3)	$1548 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (3)	$191 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (3)	$0,76 \pm 0,04$ (3)	$1,99 \pm 0,05$ (8)	$1,13 \pm 0,11 \Omega \text{ cm}$ (8)
10 nm	$40,2 \pm 0,3 \%$ (3)	$1552 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (6)	$186 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ (6)	$0,79 \pm 0,08$ (6)	$2,00 \pm 0,03$ (12)	$3,98 \pm 0,28 \Omega \text{ cm}$ (12)

III.2. Études systématiques

III.2.1. Effet de l'épaisseur

Comme les demandes des départements applicatifs peuvent porter sur des films de moins de 10 nm pour réaliser des membranes ou des revêtements carbone amorphe (a-C) comme sur des films plus épais 50 – 100 nm destinés à jouer le rôle d'électrodes par exemple. Il faut donc être capable de savoir si une diminution de l'épaisseur pour atteindre ces spécifications aura une influence notable sur la structure et les propriétés de films telles-que trouvées dans la littérature et présentées dans le Chapitre I.

III.2.1.1. Échantillons utilisés

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.4.

TABLEAU III.4. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de l'épaisseur.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
1 nm à 1 μm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 °C	- 20 V

Les épaisseurs des films de plus de 100 nm (qui sont donc trop épais pour être analysé par XRR) ont été déduites du temps de dépôt avec l'hypothèse d'une vitesse de dépôt constante dans cet intervalle de temps.

III.2.1.2. Caractérisation des films de moins de 10 nanomètres

L'analyse des échantillons les plus fins nous permet d'avoir une vision de l'interface avec le substrat. En effet, les mesures XPS ne sondant que l'extrême surface l'analyse de l'interface film – substrat n'est possible que sur des films de moins de 10 nm. Cette étude permet aussi d'obtenir des informations sur la croissance des films. L'ajustement paramétrique du spectre XPS présenté sur la Figure III.3 montre une présence de liaisons Si-C. Les différences entre les spectres Raman de l'échantillon de 10 nm et ceux d'épaisseur moindre, visibles sur la Figure III.4, indiquent aussi qu'il y a une légère carburation du silicium à l'interface.

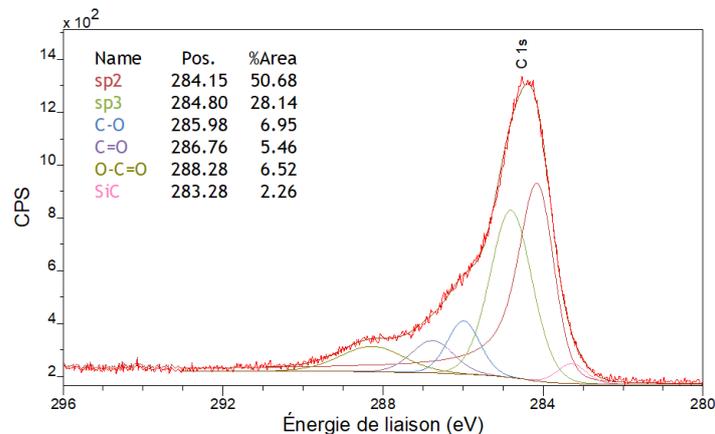


FIGURE III.3. – Spectres XPS d'un échantillon de DLC de 1 nm. La présence de liaisons Si-C est visible vers 283 eV. Les positions et aires des différentes contributions sont visibles haut à gauche.

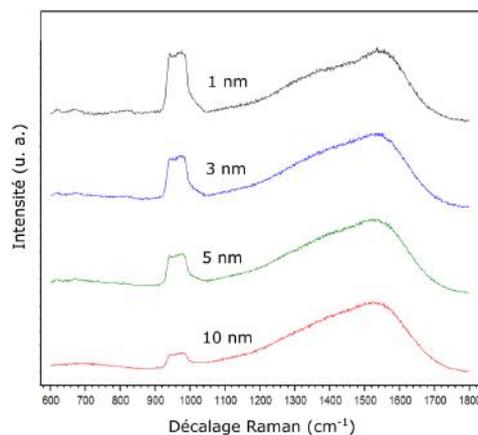


FIGURE III.4. – Spectres Raman de films DLC de 1 nm à 10 nm d'épaisseur. Les irrégularités visibles vers 700 et 800 cm^{-1} peuvent correspondre à la présence de liaisons Si-C. Une diminution du pic D avec l'augmentation de l'épaisseur est visible. Pour ces spectres 5 acquisitions de 1 min ont été réalisées au lieu de 3 acquisitions de 20 s.

Le fait que le signal du SiC ne soit visible que pour des films de moins de 5 nm et seulement avec un temps de comptage multiplié par 3 par rapport aux acquisitions habituelles pour la même fluence laser en spectroscopie Raman indique que ces liaisons ne sont pas nombreuses et majoritairement localisées sur l'interface avec le substrat. Pour des épaisseurs plus importantes, le signal se retrouve noyé dans le signal de toute l'épaisseur du film.

III.2.1.3. Évolution de la structure

Les résultats des calculs du taux d'hybridation sp^3 d'après les analyses XPS sont visibles sur la Figure III.5.

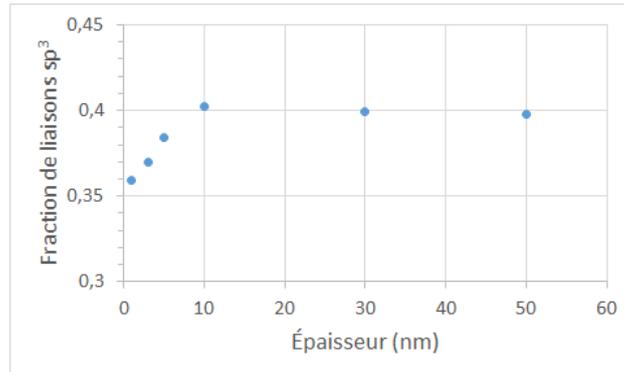


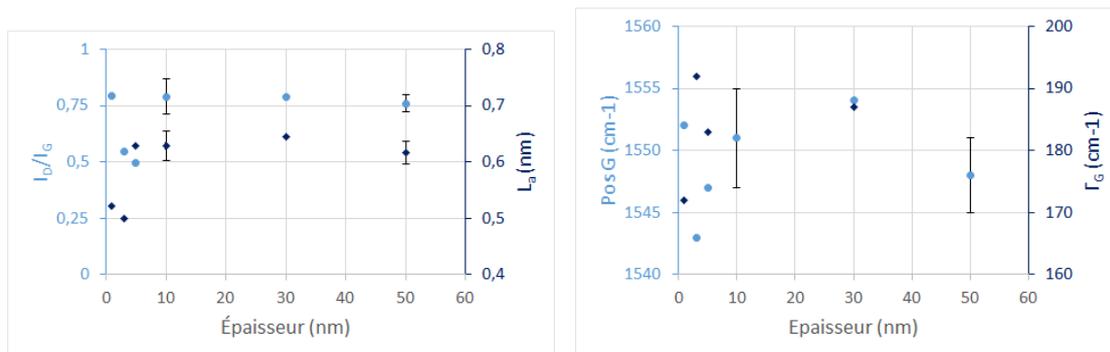
FIGURE III.5. – Évolution de l'hybridation en fonction de l'épaisseur des films DLC.

Ces analyses montrent que pour les faibles épaisseurs, moins de 10 nm, il y a une diminution de liaisons hybridées sp^3 quand l'épaisseur diminue. Elles sont cohérentes avec les observations des spectres Raman présentés sur la Figure III.4 qui montrent un pic *D* plus important pour les films les plus fins. Cependant, comme l' XPS sonde un peu moins de 10 nanomètres elle ne permet pas à elle seule de montrer que l'échantillon de 10 nm a une structure proche de celui de 50 nm. Par conséquent, s'il y a des changements dans l'épaisseur du matériau ils ne seront pas visibles par XPS.

La Figure III.6 présente le rapport des intensités, I_D/I_G , extrait des spectres Raman.

L'étude du rapport d'intensité des pics *G* et *D* des spectres *Raman* de ces films, tel que discuté à la Section II.2.2.3 du chapitre précédent, montre une légère évolution de leur microstructure avec une augmentation du nombre d'amas graphitiques comme illustré dans la Figure III.6a. Le calcul des longueurs de cohérences au moyen de l'Équation (II.40): $L_a = \sqrt{\frac{I_D/I_G}{2,4}}$ (page 61), donne une légère augmentation d'environ 0,5 nm pour les films de 1 et 3 nm à 0,62 - 0,64 nm pour les films d'épaisseurs supérieures. Du fait des valeurs proches et du même ordre de grandeur que les écarts types des échantillons de référence, il est difficile de faire une analyse de l'évolution de la position du pic *G* en fonction de l'épaisseur de dépôt. Comme les analyses Raman montrent la même évolution que celles par XPS et que la spectrométrie Raman analyse l'ensemble de l'épaisseur de l'échantillon de 50 nm, ces deux échantillons ont une structure proche.

Ces résultats peuvent être expliqués par le mécanisme de croissance par subplantation du film DLC. En effet, pour de faibles épaisseurs, les temps de dépôt sont courts et donc le nombre de particules suffisamment énergétiques pour former des liaisons sp^3



(a) Évolution du rapport I_D/I_G (cercles) et de la longueur de cohérence (losanges), en fonction de l'épaisseur. (b) Évolution de la position (cercles) et de la largeur à mi-hauteur (losanges) du pic G, en fonction de l'épaisseur.

FIGURE III.6. – Influence de l'épaisseur de dépôt sur les paramètres Raman de films a-C. Les écarts-types pour les échantillons de références sont représentés.

plus faible. Lorsque l'on augmente l'épaisseur, le plateau s'explique par la probabilité de conversion d'une liaison de l'hybridation sp^3 vers l'hybridation sp^2 ainsi que par le mécanisme d'abrasion dû au plasma qui est en compétition avec le dépôt, ce qui mène à une stabilisation. Ces mécanismes induisent une microstructure différente en proche surface des films DLC. En effet, les premiers nanomètres sont plus riches en atomes de carbone présentant des liaisons hybridées sp^2 que le reste du film³¹, ce qui se traduit par une augmentation de la proportion de liaisons sp^3 avec l'épaisseur pour les échantillons les plus minces.

Pour les films les plus minces, le fait que le rapport $I(D)/I(G)$ augmente avec l'épaisseur indique une augmentation du nombre d'amas graphitiques¹⁴. Cela peut s'expliquer par un processus de nucléation des amas graphitiques. Ces films ayant été déposés avec des temps très courts les liaisons sp^2 n'ont pas le temps de s'organiser en cycles.

III.2.1.4. Évolution des propriétés

La Figure III.7 montre l'évolution de la résistivité pour des films dont l'épaisseur varie de 1 nm à 1 μm . Comme les valeurs de résistance carrée des films de 1 et 3 nm dépassent la limite de la gamme de mesure de l'appareil (5 M Ω) ils n'ont pas pu être mesurés et n'apparaissent donc pas dessus.

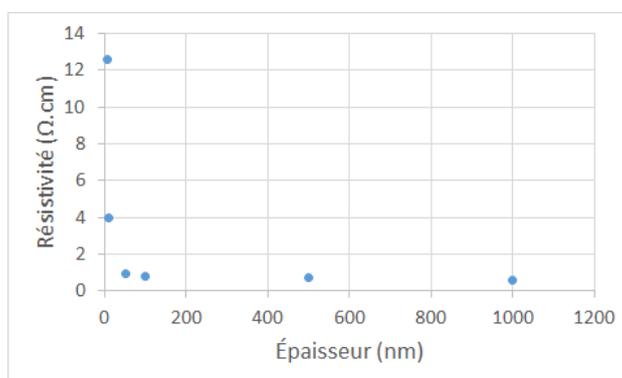


FIGURE III.7. – Résistivité en fonction de l'épaisseur pour des films de 5, 10, 50, 100, 500 et 1000 nm.

La diminution brutale de la résistivité quand l'épaisseur augmente suivie d'un plateau est le signe d'une transition entre un film et un matériau massif. En effet, le ratio surface/volume augmente de manière drastique pour des films de très faibles épaisseurs. De fait, la probabilité qu'un porteur de charge entre en collision avec la surface augmente quand on diminue l'épaisseur, ce qui diminue le libre parcours moyen des porteurs de charges et donc augmente la résistivité⁹⁸.

La Figure III.8 montre l'évolution de la densité de ces films DLC. Comme l'XRR ne permet pas de mesurer des couches de carbone de plusieurs centaines de nanomètres, les films les plus épais n'apparaissent pas dessus.

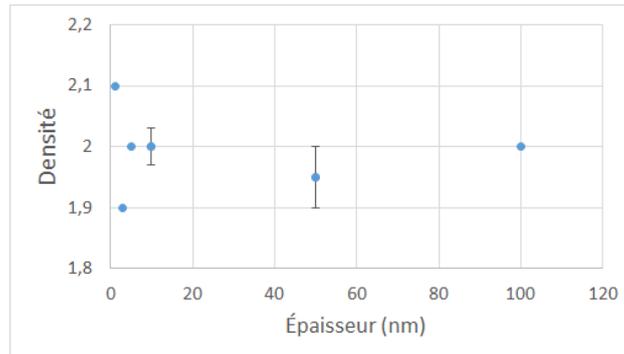


FIGURE III.8. – Densité en fonction de l'épaisseur. Les écart-types pour les échantillons de références sont représentés.

Comme on peut le voir sur la Figure III.8, l'augmentation de l'épaisseur n'a pas d'effet notable sur la densité des films, les variations pour les épaisseurs inférieures à 5 nm s'expliquant par les incertitudes de la mesure.

III.2.2. Effet de la puissance

Faire varier la puissance du dépôt est un des moyens les plus directs de modifier l'énergie des espèces qui vont participer à la croissance du film a-C. Ceci permet de modifier les propriétés des films obtenus, car cette énergie est un critère prépondérant du mécanisme de subplantation.

III.2.2.1. Conditions de dépôt

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.5.

TABLEAU III.5. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la puissance.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 nm ou 50 nm	0,28 à 5,7 W · cm ⁻²	40 sccm	1,1 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 20 V

La Figure III.9 montre que, pour les 3 premiers échantillons, la vitesse de dépôt croît linéairement avec la densité de puissance de la cible. En effet, plus la puissance du dépôt est élevée, plus la tension appliquée à la cible le sera. Cela permet une dissociation plus importante au sein du plasma et donc un plus grand nombre d'électrons accélérés en direction de la cible. Ceci cause ainsi la pulvérisation d'un plus grand nombre d'atomes de carbone ce qui augmente donc la vitesse de dépôt. Le fait que la vitesse de dépôt est

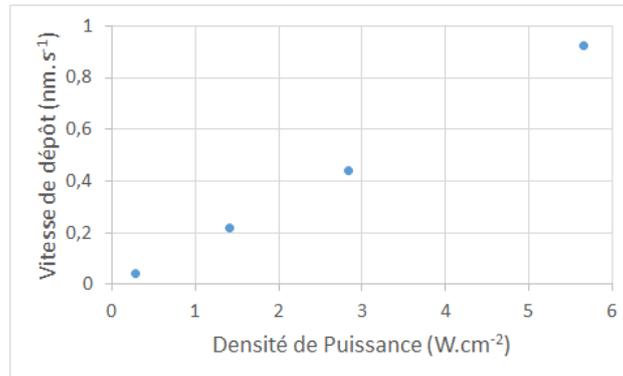


FIGURE III.9. – Effet de la puissance sur la vitesse de dépôt.

en croissance constante indique aussi que, quelle que soit la puissance de dépôt utilisée, dans la gamme étudiée, il n'y a pas de phénomène de repulvérisation du film en cours de croissance. Une repulvérisation aurait entraîné une baisse observable de la vitesse de dépôt. Pour l'échantillon déposé à $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, l'accroissement supplémentaire de la vitesse de dépôt est potentiellement causé par un échauffement dû à la forte puissance. En effet, comme ce sera expliqué à la Section III.2.4, l'augmentation de la température cause une augmentation de la vitesse de dépôt.

III.2.2.2. Évolution de la structure

Les résultats des analyses XPS pour les échantillons déposés à différentes puissances sont présentés dans la Figure III.10.

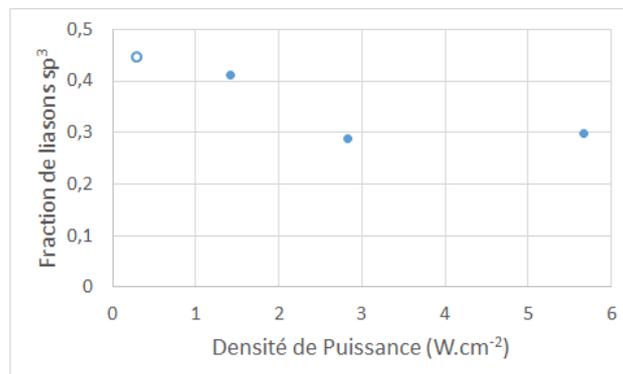


FIGURE III.10. – Évolution de l'hybridation en fonction de la tension de post-ionisation pour des films DLC de 10 nm.

L'échantillon à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ présente des traces de contamination au sodium, la valeur de liaison sp^3 calculée n'est donc pas fiable.

Le taux de liaisons sp^3 diminue pour les échantillons déposés à 2,8 et $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Les échantillons déposés à 2,8 et $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ possèdent des fractions de liaisons sp^3 plus faibles, 28,7 et 29,6% respectivement, que l'échantillon de référence à 40%. Cette diminution du taux de liaisons sp^3 est expliquée par l'effet de l'augmentation de l'énergie des espèces arrivant sur le film, comme cela a été discuté à la Section I.2.1.2 du Chapitre I. De fait, d'après le modèle de subplantation, si l'énergie des atomes de carbone est suffisante, une conversion des liaisons sp^3 métastables vers la configuration sp^2 d'énergie plus basse se produit.

La fraction de liaisons sp^3 calculée pour l'échantillon déposé à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ n'est donc pas fiable. En effet, la Figure III.11 montre que cet échantillon présente une contamination potassium. La présence de cet élément dans le film vient modifier l'environnement chimique des atomes de carbone voisins et donc décaler les valeurs d'énergie de liaison obtenues par XPS.

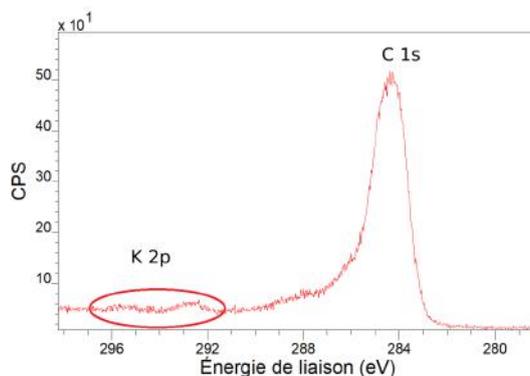


FIGURE III.11. – Sectre XPS C1s d'un échantillon de DLC déposé à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. La présence de traces de contamination au potassium (entouré en rouge) est visible.

Les spectres Raman des échantillons de DLC déposés à différentes puissances sont visibles sur la Figure III.12.

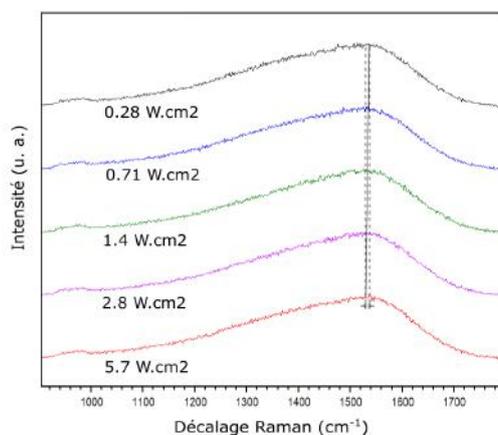
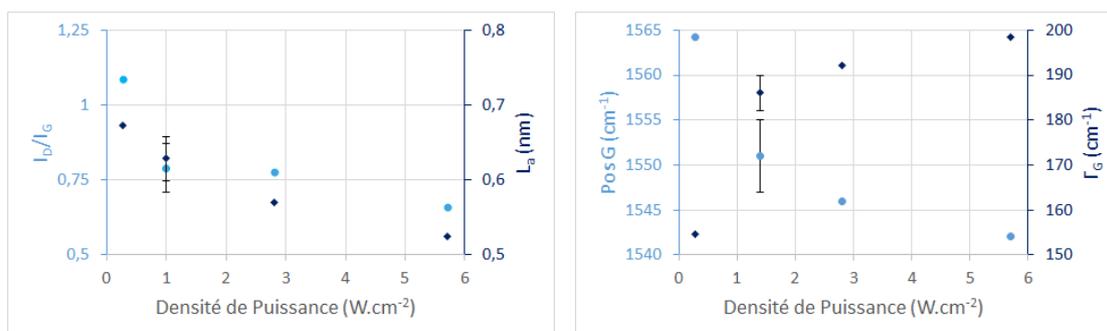


FIGURE III.12. – Spectres Raman de films DLC déposés à différentes puissances. Un faible déplacement du pic G vers les bas nombres d'onde est visible. Il n'y a pas de modification notable du pic D.

Cette figure montre qu'il n'y a pas de modification visible du pic D avec la puissance de dépôt. Pour le pic G il y a une diminution de la position avec l'augmentation de la puissance du dépôt.

Ces spectres permettent l'extraction des caractéristiques Raman présentées sur la Figure III.13.



(a) Évolution du rapport I_D/I_G (cercles) et de la longueur de cohérence (losanges), en fonction de la puissance. (b) Évolution de la position (cercles) et de la largeur à mi-hauteur (losanges) du pic G , en fonction de la puissance.

FIGURE III.13. – Influence de la puissance de dépôt sur les paramètres Raman de films a-C. Les écarts-types pour les échantillons de références sont représentés.

La diminution du rapport I_D/I_G ainsi que l'augmentation de la largeur du pic G indiquent que l'augmentation de la densité de puissance entraîne un plus grand désordre dans les films. Comme la position de pic G diminue également cela signifie que les films DLC se trouvent dans la zone 2 (graphite nanocristallin vers carbone amorphe) de la trajectoire d'amorphisation, présentée sur la Figure II.17 (page 59 du chapitre précédent) et se dirigent vers la zone 3 (carbone amorphe vers carbone amorphe tétraédrique).

Cependant une telle évolution correspond, d'après la littérature¹⁴, à une augmentation du nombre de liaisons sp^3 , ce qui n'est pas le cas d'après les résultats des analyses XPS. Cette différence peut être expliquée par l'apparition du mécanisme de relaxation des liaisons sp^3 qui est un mécanisme suivant une trajectoire d'augmentation de l'ordre et non d'amorphisation. Dans ce cas, l'évolution du rapport I_D/I_G et de la position du pic G ne sont plus dépendantes, il n'y a donc plus unicité de la structure du film en fonction de ces paramètres. Cela signifie qu'à forte puissance deux mécanismes sont en compétition pour modifier la structure des films, ce qui explique que cet échantillon ne trouve pas d'équivalent dans le diagramme de FERRARI¹⁴.

Au vu des résultats, l'hypothèse la plus crédible est celle selon laquelle l'augmentation de la puissance pendant le dépôt génère des films plus riches en liaisons sp^3 avec une diminution des regroupements des cycles, puis une augmentation des liaisons sp^2 , mais sans regroupement en amas de cycles⁹⁹.

III.2.2.3. Évolution des propriétés

La Figure III.14 montre l'effet de cette variation de la puissance sur la densité des films a-C. La diminution de la puissance de dépôt à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ entraîne une légère baisse de la densité. Il y a aussi une faible diminution pour l'échantillon déposé à $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ces diminutions sont cohérentes avec les observations précédentes qui montrent que pour ces deux échantillons la structure évolue vers le graphite.

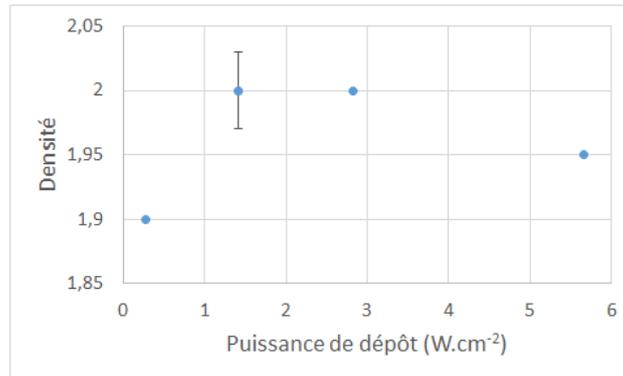


FIGURE III.14. – Évolution de la densité en fonction de la puissance de dépôt. L'écart-type pour les échantillons de références est représenté.

La Figure III.15 montre l'évolution de la résistivité des films a-C en fonction de la variation de la puissance du dépôt.

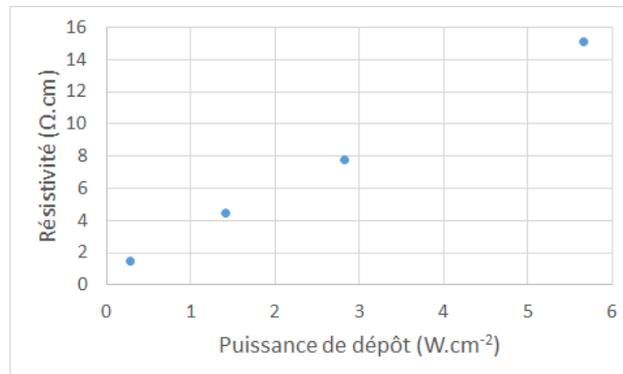


FIGURE III.15. – Évolution de la résistivité en fonction de la puissance de dépôt.

L'augmentation de la résistivité avec la puissance de dépôt est cohérente avec les analyses Raman qui indiquent une augmentation du nombre de défauts dans la couche lors de la pulvérisation. En effet plus la taille des regroupements de cycles et la longueur des chaînes oléofiniques diminuent plus la résistivité augmente.

Les résultats des calculs des contraintes dans les films sont visibles sur la Figure III.16.

Le point à 0,78 GPa pour l'échantillon déposé à $2,8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ est dû à un mauvais alignement de la plaque dans l'appareil de mesure. En effet suite à une panne du robot de chargement des plaques l'équipement fonctionnait en mode manuel et, dans ses conditions, l'alignement est beaucoup moins précis ce qui peut induire une erreur de mesure. Pour les films DLC de 50 nm, les contraintes compressives vont de 2,09 GPa pour l'échantillon déposé à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ jusqu'à 4,01 GPa pour celui déposé à $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. L'augmentation des contraintes compressives dans les films est cohérente avec ce qui est expliqué par le modèle de subplantation³. L'augmentation de l'énergie des atomes de carbone a pour effet d'augmenter la croissance sous la surface ce qui augmente les contraintes compressives. La relaxation des liaisons sp^3 vers sp^2 n'est visiblement pas suffisante pour réduire ces contraintes.

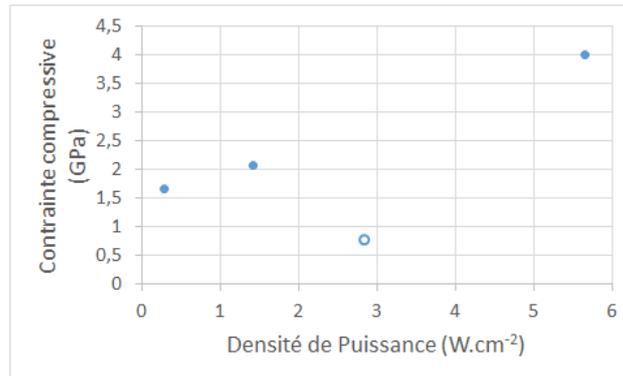


FIGURE III.16. – Évolution de la contrainte résiduelle de film DLC de 10 nm en fonction de la puissance de dépôt.

Le point à 0,78 GPa est un artefact de mesure.

III.2.3. Effet de la post-ionisation

La post-ionisation résulte de l'application, via un générateur radio-fréquence, d'un potentiel négatif sur le porte substrat appelé tension d'autopolarisation, le terme anglais *bias voltage* est aussi utilisé. Cela va donc accélérer les espèces ionisées à proximité du substrat et de fait augmenter leur énergie⁷¹.

III.2.3.1. Conditions de dépôt

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.6.

TABLEAU III.6. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la post-ionisation.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 nm ou 50 nm	1,4 W · cm ⁻²	40 sccm	1,1 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 20 à -115 V

Comme le montre la Figure III.17 l'augmentation de la tension d'autopolarisation entraîne une diminution de la vitesse de dépôt.

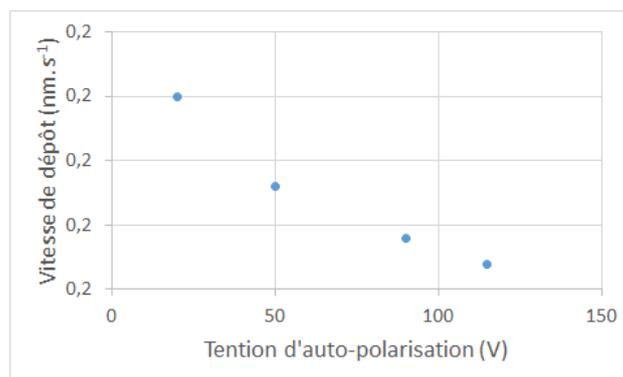


FIGURE III.17. – Effet de la post-ionisation sur la vitesse de dépôt.

Une diminution avec l'augmentation de la tension d'autopolarisation est observée.

Cette diminution s'explique à la fois par une possible repulvérisation du film en croissance et aussi de la densification du film due au bombardement.

III.2.3.2. Évolution de la structure

L'inclusion d'argon dans les films déposés avec polarisation du substrat est suffisamment importante pour être détecté par XPS comme le montre la [Figure III.18](#)

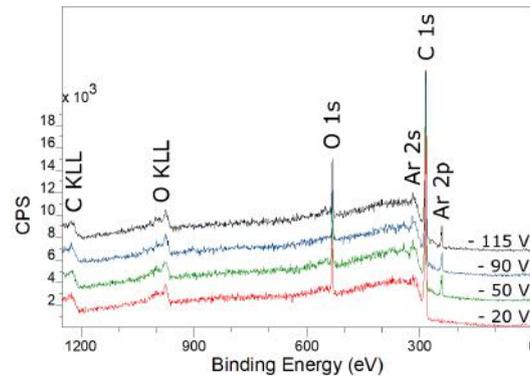


FIGURE III.18. – Spectres XPS de survol de l'échantillon de référence et de ceux déposés avec post-ionisation.

La présence du pic caractéristique de l'argon est visible pour tous les films déposés avec post-ionisation

Cette inclusion est d'environ 2% et est due à la post-ionisation et provient des ions d'argon qui entrent en collision avec le film du fait de la tension qui est appliquée au substrat.

Les mesures XPS présentées sur la [Figure III.19](#) indiquent que l'augmentation de la polarisation du substrat se traduit d'abord par une augmentation de la fraction de liaisons sp^3 dans les films DLC de 42% pour l'échantillon de référence à 47% pour ceux déposés avec une polarisation de -50 et -90 V. Pour l'échantillon déposé avec une polarisation de -115 V la fraction de liaisons sp^3 ne suit plus cette tendance et est même inférieure à celle de l'échantillon de référence sans post-ionisation.

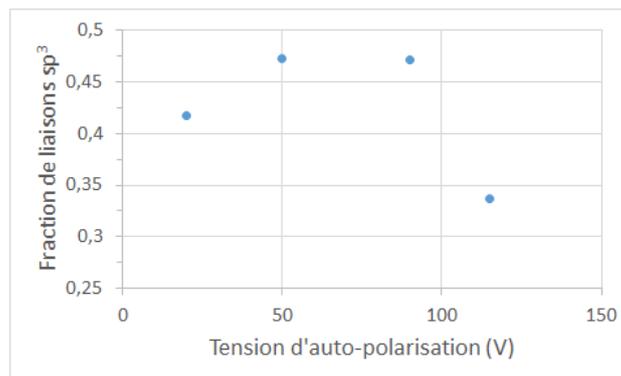


FIGURE III.19. – Évolution de l'hybridation en fonction de la tension de post-ionisation pour des films DLC de 10 nm.

Le taux de liaisons sp^3 augmente avec la tension d'autopolarisation avant de chuter brutalement.

L'analyse des spectres Raman, visibles sur la [Figure III.20](#) donne un résultat similaire. En effet, le pic D est moins visible dans le cas des échantillons déposés avec une polarisation de -50 V et -90 V que dans celui l'échantillon de référence et il est plus visible

pour l'échantillon déposé à -115 V que pour le reste des échantillons étudiés ce qui correspond bien à une diminution puis une augmentation de la proportion de liaisons $sp^{2,14}$.

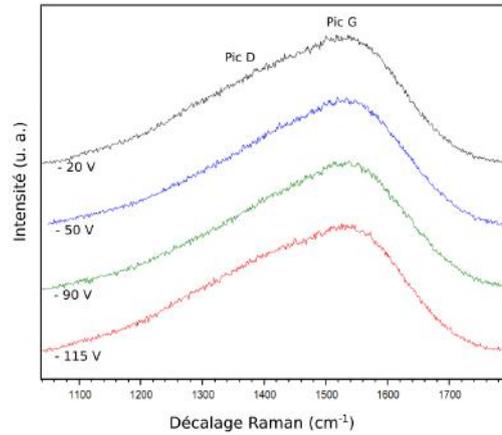


FIGURE III.20. – Spectres Raman de films DLC de 10 nm déposés à différentes tensions de post-ionisation.

Les spectres déposés à -50 V à -90 V sont semblable et leur pic D est moins visible que pour l'échantillon de référence à -20 V , celui déposé à -115 V présente un pic D plus visible.

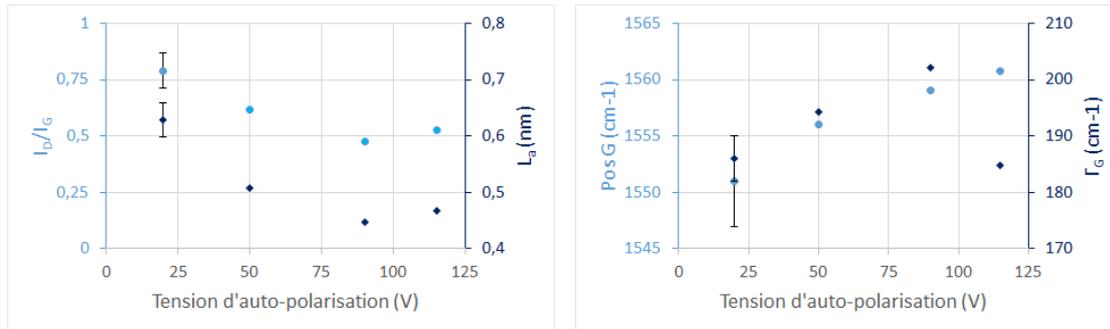
L'augmentation de la fraction de liaisons sp^3 avec la tension d'autopolarisation est cohérente avec le modèle de subplantation du carbone. En effet, dans le cas où une post-ionisation est présente, l'énergie des espèces, E , qui arrivent sur le substrat est directement proportionnelle à U_b , la tension d'autopolarisation comme décrit par l'Équation (III.1):

$$E = k \cdot U_b \cdot p^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Avec p la pression dans la chambre de dépôt et k une constante.

l'Équation (III.1) montre que l'augmentation de la tension d'autopolarisation entraîne celle de l'énergie des espèces. Cela se traduit dans le modèle de subplantation par une augmentation des espèces ayant une énergie suffisante pour pénétrer la surface et donc contribuer à la création de liaisons sp^3 , comme décrit à la Section 1.2.1.2 de ce manuscrit. Cependant, cela n'explique pas directement la diminution des liaisons sp^3 pour l'échantillon déposé à -115 V . Celle-ci peut être expliquée en prenant en compte les transferts d'énergie entre un atome de carbone incident et le film en cours de croissance. Pour une énergie suffisante, cet excès d'énergie peut entraîner un échauffement local du film qui va permettre à des atomes sp^3 métastables de retrouver une configuration sp^2 plus stable. Cette hypothèse se retrouve dans la littérature pour des films déposés par pulvérisation magnétron radio-fréquence¹⁰⁰.

L'analyse détaillée des paramètres Raman extraits des spectres et présentés sur la Figure III.21 permet d'approfondir l'analyse.



(a) Évolution du rapport I_D/I_G (cercles) et de la longueur de cohérence (losanges) des regroupements de cycle graphitiques en fonction de la tension d'autopolarisation. (b) Évolution de la position (cercles) et de la largeur à mi-hauteur (losanges) du pic G.

FIGURE III.21. – Influence de post-ionisation sur les paramètres Raman de films DLC. Les écarts-types pour les échantillons de références sont représentés.

Comme le montre la Figure III.21a, le rapport I_D/I_G diminue avec l'augmentation de la post-ionisation pour les échantillons déposés jusqu'à -90 V d'autopolarisation. Cela indique une diminution du nombre et de la taille des amas graphitiques, ce qui est cohérent avec l'augmentation de liaisons sp^3 visibles par XPS.

De même, l'échantillon déposé à -115 V a un comportement cohérent avec les observations précédentes. L'augmentation de son rapport I_D/I_G indique une plus forte graphitisation, ce qui va dans le même sens que les résultats des analyses XPS où une forte augmentation du taux de liaisons sp^2 est visible. Cependant même si les tendances sont similaires l'évolution du rapport I_D/I_G des films déposés avec post-ionisation ne suit pas exactement les variations des hybridations indiquées par les mesures XPS.

En effet, les films déposés à -50 et -90 V ont des taux de liaisons sp^3 très proches, 47,3% et 47,2%, mais des rapports I_D/I_G de 0,62 et 0,48. De même, pour l'échantillon déposé avec -115 V d'autopolarisation, l'augmentation des liaisons sp^2 est plus marquée que celle du rapport I_D/I_G qui n'est supérieur qu'à celui de l'échantillon déposé à -90 V alors que le taux de liaisons sp^2 est le plus important observé dans cette étude. Cela montre que l'organisation des liaisons sp^2 n'est pas uniquement dictée par les liaisons sp^3 dans le cas des dépôts avec post-ionisation.

Une hypothèse serait que, du fait du bombardement du film par des espèces énergétiques et de sa repulvérisation, les amas de cycles graphitiques restent de petite taille, 0,4 nm et n'arrivent pas à s'ordonner davantage malgré une augmentation des liaisons sp^2 plus importante que pour l'échantillon de référence où la longueur de cohérence est de 0,6 nm.

La Figure III.21b montre une augmentation de la position du pic G avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat. La diminution du rapport I_D/I_G couplée à une augmentation de la position du pic G indique les films se trouvent dans la zone 2 (graphite nanocristallin vers carbone amorphe) de la trajectoire d'amorphisation, présentée sur la Figure II.17 (page 59 du chapitre précédent). Cela correspond à une augmentation du désordre dans le film due à des regroupements graphitiques de plus petite taille et plus de liaisons sp^2 sous forme de chaînes. Ces observations sont corrélées à l'augmentation de la largeur du pic G pour les échantillons déposés de -20 à -90 V. La diminution

de Γ_G entre - 90 V et -115 V de polarisation est cohérente avec les résultats XPS et l'augmentation du rapport I_D/I_G ce qui indique une plus forte graphitisation du film.

III.2.3.3. Évolution des propriétés

L'évolution de la densité avec l'augmentation de la tension de polarisation du substrat sont visibles sur les Figure III.22. Plusieurs phénomènes expliquent l'augmentation, dans

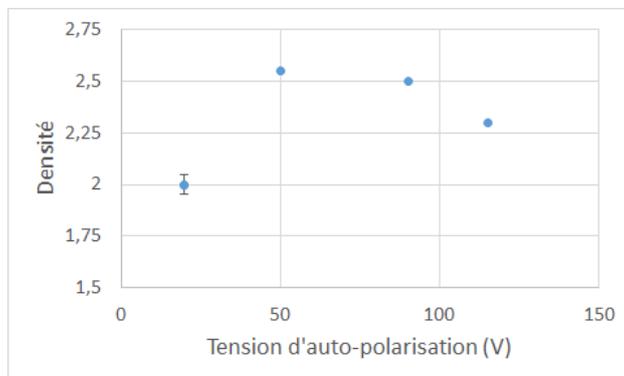


FIGURE III.22. – Évolution de la densité en fonction de la tension de post-ionisation. L'écart-type pour les échantillons de références est représenté.

un premier temps, de la densité en fonction la polarisation du substrat. L'augmentation de la proportion de liaisons sp^3 mise en évidence par les caractérisations XPS est une raison de l'augmentation de la densité, les atomes hybridés sp^3 étant plus denses que ceux hybridés sp^2 . Cette densification est aussi due au mécanisme de dépôt, les espèces accélérées par la polarisation du substrat venant marteler le film en croissance¹⁰¹. La diminution de la densité pour l'échantillon à -115 V s'explique par la modification de la structure indiquée par les résultats des analyses Raman et XPS qui montrent un taux de liaisons sp^2 plus important.

La Figure III.23 montre l'évolution de la résistivité pour les différents films déposés avec post-ionisation. La résistivité augmente pour le film déposé à -50 V, puis les films

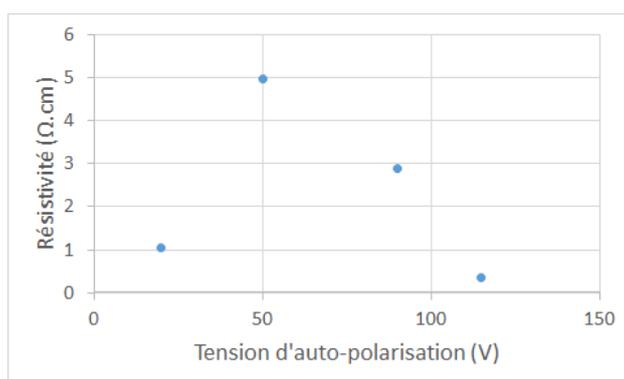


FIGURE III.23. – Évolution de la résistivité en fonction de la tension de post-ionisation.

suivants sont plus conducteurs. Cette évolution se retrouve dans la littérature¹⁰². Cependant dans notre cas, si cela est cohérent avec le reste des observations pour le point à - 115 V, le fait que celui à - 90 V soit plus conducteur que celui à -50 V, alors que le taux

de liaisons sp^3 et la densité et Γ_G ne montrent pas encore de signes de graphitisation, n'est pas facilement explicable. Une possibilité serait la variabilité du procédé de dépôt, la boîte d'accord utilisée n'étant pas spécifiquement conçue pour ce type de dépôt avec post-ionisation.

La Figure III.24 présente l'évolution des contraintes résiduelles suivant la tension de polarisation du substrat.

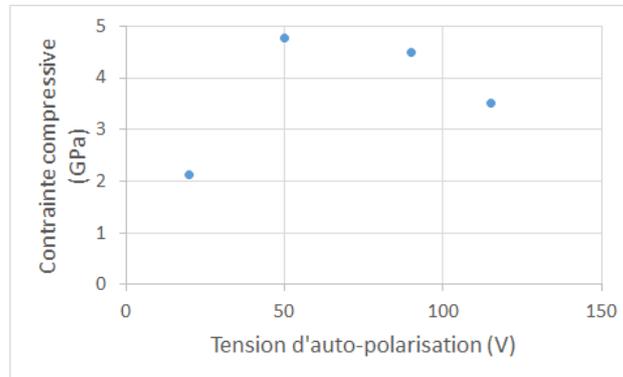


FIGURE III.24. – Évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la tension de post-ionisation.

Pour les films DLC, la contrainte compressive est directement reliée au désordre causé par la croissance sous la surface et la formation de liaisons sp^3 métastables. À l'inverse la reconversion de ces liaisons en liaisons sp^2 et leur réorganisation en cycles permet de réduire les contraintes³. L'augmentation puis la diminution des contraintes sont cohérentes avec les analyses de la structure des films et l'évolution des autres propriétés.

III.2.4. Effet de la température

III.2.4.1. Conditions de dépôt

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.7.

TABLEAU III.7. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la température de dépôt.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 nm ou 50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 à 450 °C	- 20 V

La Figure III.25 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de dépôt. L'augmentation de la vitesse de dépôt avec la température est due à une augmentation de la porosité du film, car le flux d'atomes de carbone arrivant sur le film en croissance reste constant¹⁰³. Cela est confirmé par la diminution de la densité avec l'augmentation de la température présentée plus bas (Section III.2.4.3, page 98).

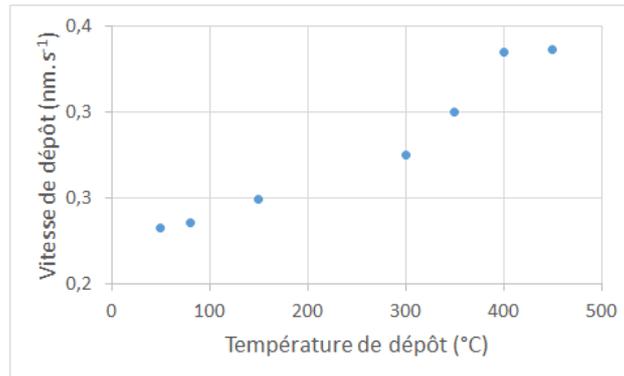


FIGURE III.25. – Effet de la température du substrat sur la vitesse de dépôt.
La vitesse de dépôt augmente avec la température du substrat.

III.2.4.2. Évolution de la structure

La Figure III.26 présente les spectres Raman d'échantillons déposés à différentes températures.

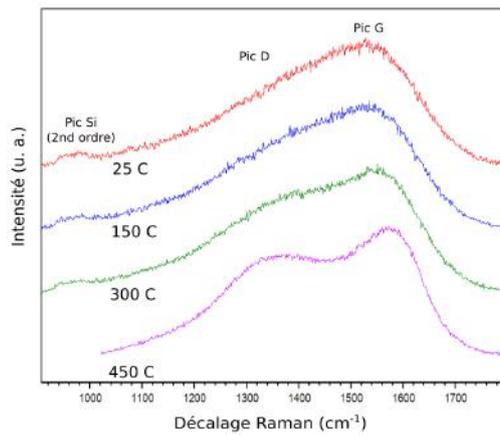


FIGURE III.26. – Spectres Raman de films DLC déposés à différentes températures.

Les modifications des spectres Raman montrent que la température a un effet sur la structure des films DLC. Il est visible que plus la température de dépôt augmente plus le pic *D* prend de l'importance, ce qui est une indication d'une structure plus graphitique, le pic *D* correspondant aux vibrations des liaisons des cycles de carbone.

L'analyse XPS des spectres *C1s* présentée Figure III.27 confirme l'augmentation de la proportion d'atomes de carbone effectuant des liaisons hybridées sp^2 avec l'augmentation de la température.

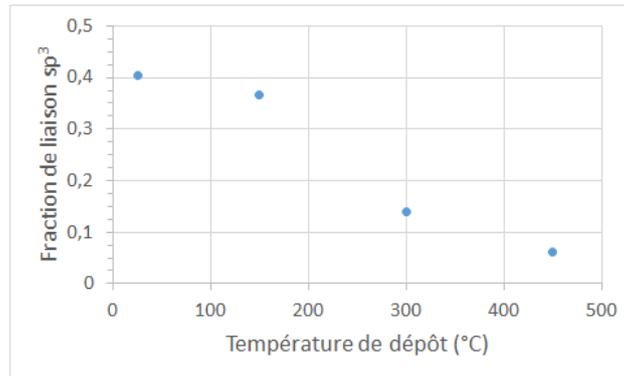
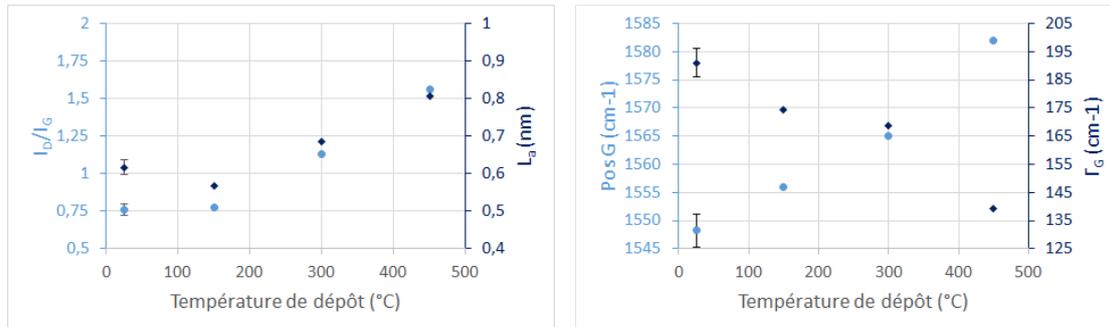


FIGURE III.27. – Évolution de l'hybridation en fonction de la température de dépôt de films DLC.

La Figure III.28 présente l'évolution des paramètres Raman des films DLC avec l'augmentation de la température lors du dépôt.

Une augmentation de la position du pic G couplée à une diminution de sa largeur est visible sur la Figure III.28b. La Figure III.28a montre une augmentation du rapport I_D/I_G pour les dépôts effectués à plus de 150 °C.



(a) Évolution du rapport I_D/I_G et de la longueur de cohérence, L_a des regroupements de cycles graphitiques en fonction de la température. (b) Évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur, Γ , du pic G .

FIGURE III.28. – Influence de la température sur les paramètres Raman de films DLC. Les écarts-types pour les échantillons de références sont représentés.

L'évolution de I_D/I_G et Γ_G , indique une organisation de la phase amorphe à courte distance due au regroupement des liaisons sp^2 en cycles. Comme la température augmente l'ordre dans les films a-C, le fait que la position du pic G augmente en même temps que le rapport I_D/I_G signifie que l'on doit se placer dans la zone 2 (graphite nanocristallin vers carbone amorphe) de la Figure II.17 présenté à la page 59 du chapitre précédent. Dans ce cas l'augmentation de la position du pic G n'est pas due à une structure des liaisons sp^2 en chaîne imposée par une fraction croissante de liaisons sp^3 , dont les analyses XPS montrent une nette diminution, mais à une modification des modes de vibration liés à une réduction de l'amorphisation¹⁴. Cela correspond à une transformation de la microstructure des films a-C causée par une augmentation de la taille des regroupements graphitiques, comme l'indique l'augmentation de la longueur de corrélation avec la température, de $L_a = 0,6$ nm à 25 °C jusqu'à $L_a = 0,8$ nm pour 450 °C.

III.2.4.3. Évolution des propriétés

L'évolution de la densité et de la résistivité des films a-C due à l'augmentation de la température de dépôt sont visibles Figures III.29 et III.30.

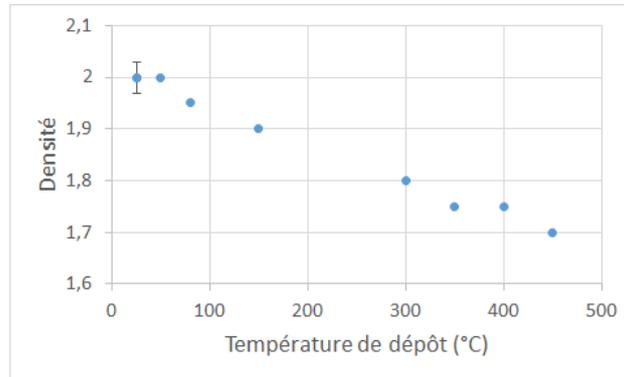


FIGURE III.29. – Évolution de la densité en fonction de la température. L'écart-type pour les échantillons de référence est représenté.

En ce qui concerne la densité, cela s'explique par l'encombrement stérique généré par l'apparition des amas graphitiques qui diminuent la masse volumique des films, ceci est illustré sur la Figure III.29 où l'on observe une diminution de la densité des films pour des températures supérieures à celle où les amas graphitiques commencent à se former. Cette diminution de la densité avec l'augmentation de la température permet d'expliquer l'augmentation de vitesse de dépôt visible sur la Figure III.25 présentée 96.

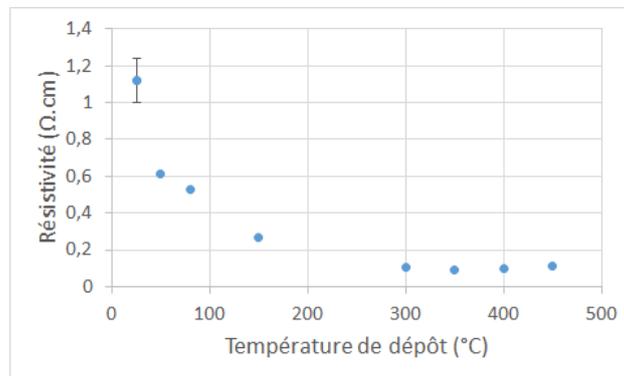


FIGURE III.30. – Évolution de la résistivité en fonction de la température. L'écart-type pour les échantillons de références est représenté.

La diminution de la résistivité est due, elle, à l'augmentation du nombre de liaisons sp^2 qui possèdent des électrons π contribuant à la conduction électrique. Ces comportements sont cohérents avec ceux décrits par la littérature pour des films DLC plus épais³⁶.

La figure Figure III.31 présente l'évolution de la contrainte pour des dépôts effectués à températures croissantes.

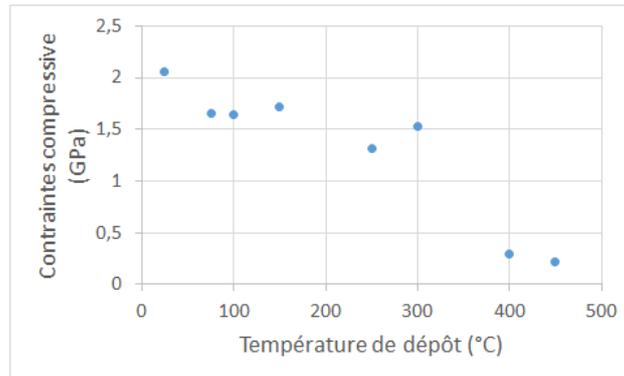


FIGURE III.31. – Évolution de la contrainte résiduelle en fonction de la température de dépôt. Effectuer les dépôts avec une température de substrat élevée permet de diminuer les contraintes.

Plus la température du substrat est élevée moins les contraintes résiduelles sont importantes. L'augmentation de la fraction de liaisons sp^2 permet ainsi de relaxer les contraintes compressives. En effet, ces contraintes sont dues à la subplantation des atomes hybridés sp^3 qui amène un surplus d'atomes de carbone pour un volume donné, les liaisons sp^2 étant plus courtes, 1,34 Å au lieu de 1,54 Å, cela permet de relaxer les contraintes.

III.2.5. Effet d'un plasma azoté

III.2.5.1. Conditions de dépôt

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.8.

TABLEAU III.8. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la puissance.

Épaisseur	Puissance	Débit d'azote	Débit argon + azote	Pression	Température	Polarisation
10 nm ou 50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	0 à 16 sccm	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	- 20 V

Le premier effet notable de l'ajout d'azote est une augmentation de la vitesse de dépôt, comme le montre la Figure III.32.

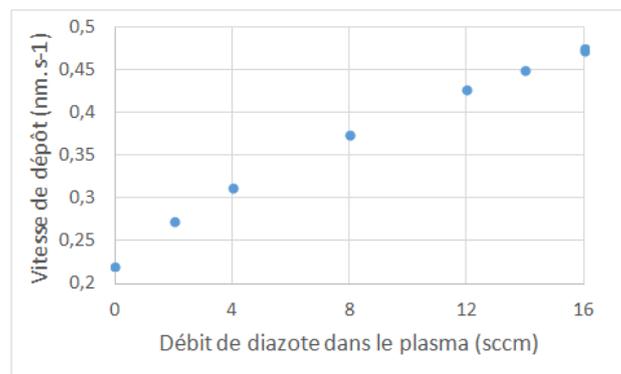


FIGURE III.32. – Effet de l'ajout d'azote sur la vitesse de dépôt.

L'adjonction d'azote permet de faire augmenter la vitesse de dépôt.

Cette augmentation de la vitesse de dépôt s'explique du fait d'une densification du

plasma due à l'ajout d'azote. En effet ce dernier s'ionise plus facilement que l'argon ce qui va venir magnifier l'effet de la cascade de la décharge et donc engendrer plus de collisions avec la cible de carbone. Cette augmentation du nombre de collisions signifie aussi une augmentation du rendement de pulvérisation et donc un plus grand nombre d'atomes de carbone qui atteint le film en croissance durant un temps donné d'où une augmentation du rendement de pulvérisation.

III.2.5.2. Évolution de la structure

Les spectres de survol présentés sur la Figure III.33 montrent que la présence d'azote incorporé dans les films est détectable dès un débit de 2 sccm dans le plasma.

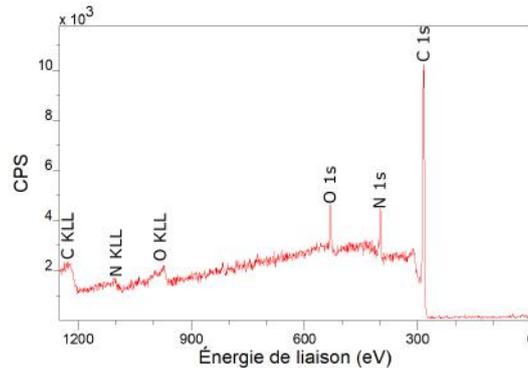


FIGURE III.33. – Spectre XPS de survol d'un échantillon déposé avec un plasma réactif d'azote.

Les analyses XPS utilisant la méthode des coefficients de *Scofield* des films de carbone azoté montrent que pour un débit de N_2 de 2 sccm, il y a une incorporation d'azote dans le film à hauteur de 11%.

L'analyse du spectre XPS $C1s$ d'un film a-C:N, visible sur la Figure III.34, montre une augmentation de la proportion de liaisons sp^3 par rapport à un film déposé dans les mêmes conditions, mais sans azote. Dans le cas d'un film a-C standard, la fraction de liaisons sp^3 est de 40% alors qu'elle monte à 49% pour un film azoté.

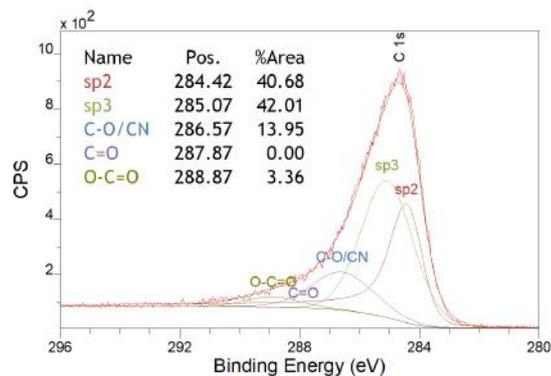


FIGURE III.34. – Spectre XPS haute résolution du pic $C1s$ d'un film a-C:N déposé avec 2 sccm de diazote dans le plasma.

Cela s'explique cela par le fait que la substitution d'un atome de carbone hybridé sp^2

par un atome d'azote rompt une liaison π et laisse un électron non apparié sur l'autre atome de carbone de la liaison. Cela permet de créer une liaison σ avec un atome similaire adjacent et donc d'augmenter le nombre de liaisons hybridées $sp^{3.3}$, comme le montre le schéma de la Figure III.35.

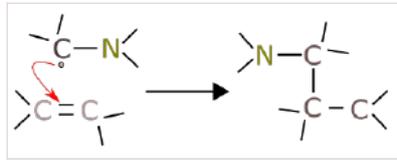


FIGURE III.35. – Modification de la microstructure par adjonction d'azote augmentant le nombre de liaisons sp^3 . Redessiner d'après ROBERTSON³.

L'analyse du pic N 1s de l'azote est présentée sur la Figure III.36.

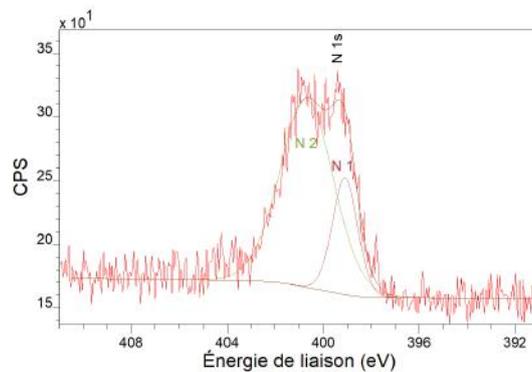


FIGURE III.36. – Spectre XPS haute résolution du pic N 1s d'un film a-C:N déposé suivant les conditions de référence avec ajout de 2 sccm de diazote dans le plasma.

L'étude de cette figure montre deux contributions des liaisons C-N dans le spectre des électrons de cœur de l'azote : Une première, N1, vers 399,1 eV et une autre, N2, proche de 400,8 eV. Ces deux contributions montrent qu'il y a deux types de liaisons C-N dans le matériau. N1 est attribué aux liaisons nitriles $C\equiv N$ et pyridinique ($C=N$) alors que N2 est attribué à des liaisons pyrroles ($C=N$) et des atomes d'azote trivalents qui se substituent à des atomes de carbone pour former des liaisons C-N⁹³.

Les résultats d'analyses FTIR présentés sur la Figure III.37 permettent d'affiner ces observations.

Une première bande d'absorption visible de 1000 à 1800 cm^{-1} est visible pour les deux échantillons azotés et une seconde autour de 2150 cm^{-1} est seulement visible pour l'échantillon déposé à 16 sccm. Ces absorptions sont attribuées aux liaisons C-N et C=N pour la première bande ainsi qu'aux liaisons $C\equiv N$ pour le pic¹⁰⁴. Cela permet de dire que l'échantillon à 2 sccm ne possède pas de liaison nitrile.

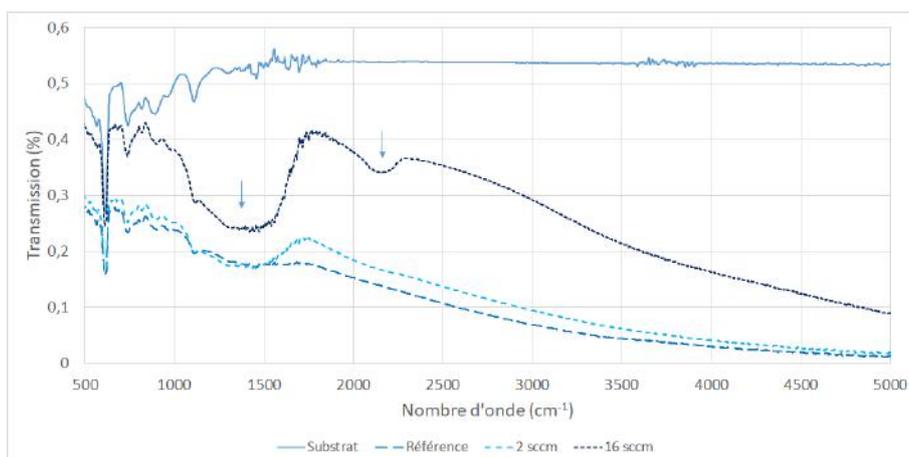


FIGURE III.37. – Spectres FTIR d'échantillon a-C:N déposé avec 2 et 16 sccm d'azote. Les absorptions dues à l'azote sont indiquées par des flèches.

III.2.5.3. Évolution des propriétés

Au niveau des propriétés des films a-C:N, l'adjonction d'atomes d'azote entraîne une baisse de la résistivité pour un débit de 2 sccm dans le plasma, comme on peut le voir sur la Figure III.38. Cette diminution s'explique par le fait que l'incorporation d'azote, à faible dose, a un effet dopant sur le carbone. Pour les valeurs d'azote incorporé plus importantes, la résistivité augmente avec la proportion d'azote incorporé. Cette augmentation est expliquée par un changement dans la structure des films a-C:N, l'azote venant former de plus en plus de liaisons nitriles, comme observé en FTIR, ce qui vient désorganiser les cycles graphitiques et donc augmenter la résistivité⁵⁴.

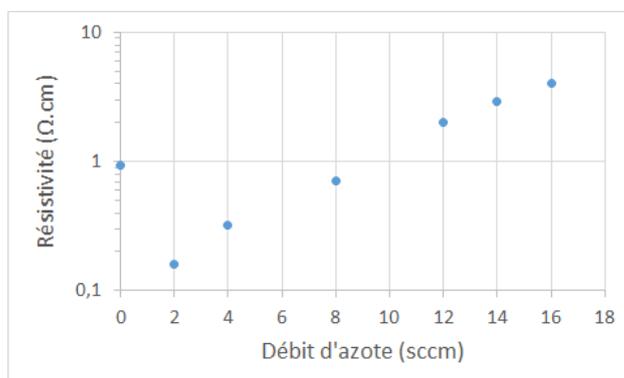


FIGURE III.38. – Évolution de la résistivité en fonction du débit de diazote.

III.2.6. Effet de la pression

Les caractéristiques des échantillons étudiés sont détaillées dans le Tableau III.9.

TABLEAU III.9. – Paramètres de dépôt utilisés pour l'étude de la pression.

Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 nm ou 50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	18 à 100 sccm	$5,0 \times 10^{-4}$ à $1,8 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	- 20 V

La Figure III.39 présente la relation entre le débit d'argon et la pression dans l'enceinte

du réacteur de dépôt.

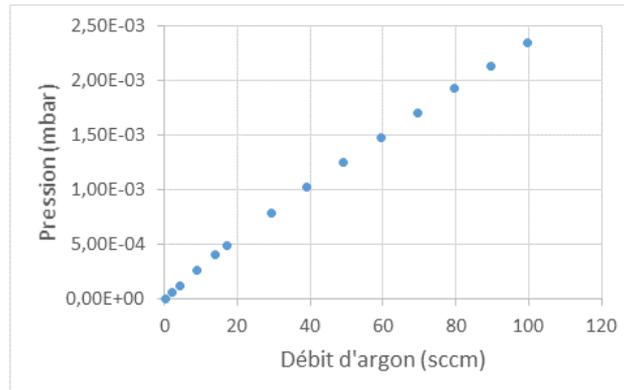


FIGURE III.39. – Courbe de calibration débit-pression du réacteur de dépôt.

La Figure III.40 montre une diminution de la résistivité avec une augmentation de la pression.

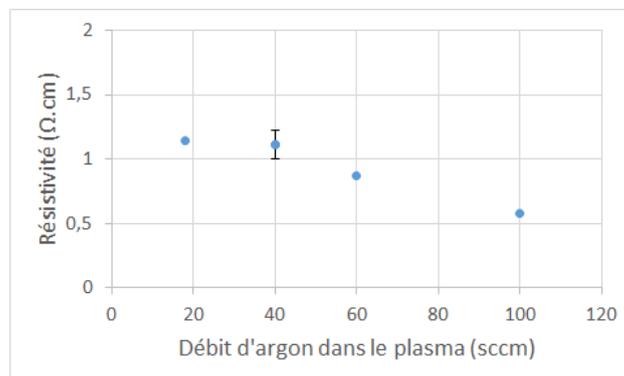


FIGURE III.40. – Évolution de la résistivité en fonction du débit d'argon. L'écart-type pour les échantillons de référence est représenté.

L'énergie des espèces qui atteignent le substrat dépend en partie de la pression dans le plasma. En effet, plus la pression est haute plus il y a de particules dans le plasma et donc plus il y a de chances de collisions qui vont réduire d'autant l'énergie des espèces. Cette réduction du libre parcours moyen a pour conséquence une diminution de l'énergie des espèces, ce qui se traduit par une croissance favorisée pour les atomes de carbones hybridés sp^2 , et entraîne donc une réduction de la résistivité électrique.

III.2.7. Recuits

Lors d'une intégration dans un dispositif de micro électronique, la majorité des étapes imposent un budget thermique. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement des films a-C après recuit, le recuit étant aussi un moyen de simuler l'évolution du film durant une intégration. Ces recuits sont effectués sous vide dans la CLN 200.

La Figure III.41 présente les valeurs de résistivités d'échantillons de 10 nm déposés dans les conditions de référence après un recuit de 30 minutes.

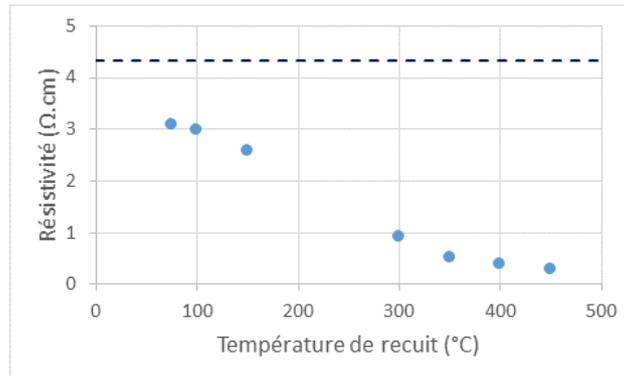


FIGURE III.41. – Évolution de la résistivité en fonction de la température de recuit. La résistivité initiale est représentée en pointillés.

Il est visible que recuire les films diminue la résistivité du matériau, comme cela a déjà été discuté au Chapitre I. Cette diminution de la résistivité, jusqu'à un ordre de grandeur, est due à la graphitisation ce qui augmente la distance sur laquelle les liaisons sp^2 sont conjuguées. Cela signifie que lors d'une intégration il faudra prendre en compte le budget thermique appliqué au dispositif et effectuer des recuits similaires pour connaître les propriétés effectives du matériau à la fin de son intégration.

Une étude similaire a été effectuée sur les échantillons a-C:N déposés avec différents débits d'azote et est présentée sur la Figure III.42. Dans cette étude les échantillons sont recuits 30 minutes à 400 °C.

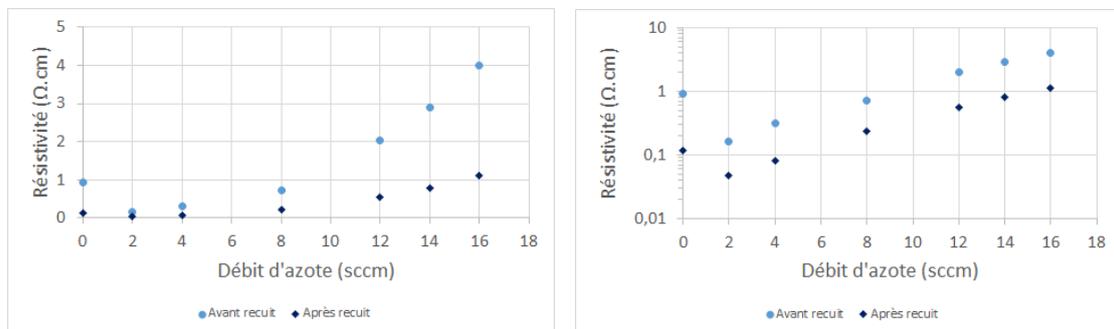


FIGURE III.42. – Évolution de la résistivité pour des échantillons a-C:N avant et après recuit.

La Figure III.42 montre que pour de faibles débits d'azote la variation de résistivité est d'abord faible puis croît avec l'augmentation du débit d'azote. Pour le film déposé avec 2 sccm d'azote, la résistivité passe de $0,16 \Omega \cdot \text{cm}$ avant recuit à $0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ après recuit soit une diminution de seulement $0,11 \Omega \cdot \text{cm}$. Alors que pour celui déposé avec 16 sccm d'azote elle passe de 4 à $1,12 \Omega \cdot \text{cm}$, c'est-à-dire une diminution de $2,88 \Omega \cdot \text{cm}$. Ce résultats est cohérent, car l'étude des films a-C:N a montré que l'augmentation du débit d'azote entraîne une modification de la structure, donc les deux structures ne réagissent pas de la même manière aux modifications entraînées par le recuit, les liaisons C-N étant plus stable que les liaisons C=N et $\text{-C}\equiv\text{N}$ ¹⁰⁵.

De plus, la résistivité du film a-C passe de $0,93$ à $0,12 \Omega \cdot \text{cm}$ soit une diminution de

0,81 $\Omega \cdot \text{cm}$ ce qui est plus important que pour les films a-C:N déposés avec un débit inférieur à 10 sccm qui voient la résistivité diminuer de 0,11, 0,24 et 0,48 $\Omega \cdot \text{cm}$ pour 2, 4 et 8 sccm respectivement. Ce résultat est très intéressant, car il signifie qu'ajouter de l'azote permet de mitiger l'effet du recuit sur la résistivité des films.

Une autre particularité des échantillons a-C:N est présentée sur la Figure III.43.

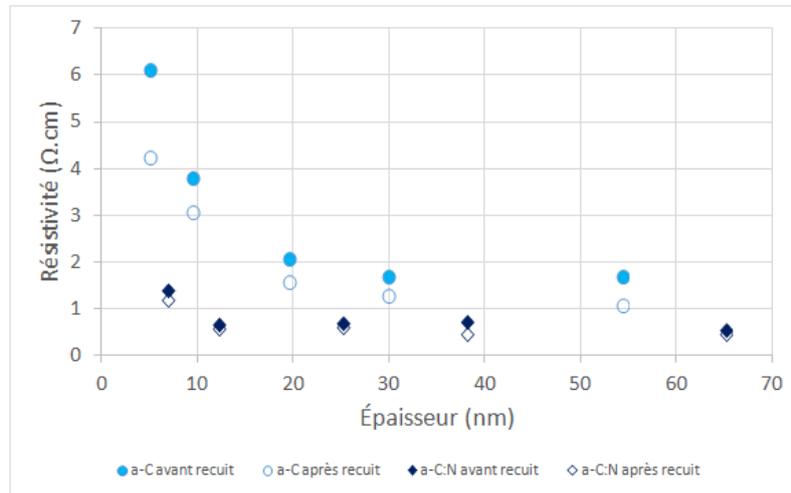


FIGURE III.43. – Comparaison de l'évolution de la résistivité en fonction de l'épaisseur pour des échantillons avec et sans azote, avant et après recuit.

Pour cette étude, des échantillons ont été déposés à différentes épaisseurs suivant les conditions de référence et avec 2 sccm d'azote puis ils ont été recuits à 400 °C pendant 30 minutes. Il est ici visible que la stabilisation apportée par l'azote est double, d'une part la résistivité reste constante jusqu'à 10 nm, d'autre part elle baisse peut après recuit. Cette différence peut être le signe d'une évolution du mécanisme de transport des charges dans le matériau induite par la structure spécifique des films a-C:N.

Des dispositifs pour des tests électriques sont en cours d'intégration, l'évaluation de leurs caractéristiques courant-tension permettra d'aller plus loin dans la compréhension de ce mécanisme.

III.3. Comparaison de l'évolution des propriétés des films DLC ultraminces en fonction des différents paramètres de dépôt

Maintenant que les effets des variations des paramètres de dépôt sur la structure et les propriétés des films DLC d'épaisseurs nanométriques ont été étudiés paramètre par paramètre, toutes ces évolutions du matériau vont être analysées de manière croisée pour pouvoir comparer les effets des différents paramètres.

III.3.1. Influence sur la vitesse dépôt

La Figure III.44 présente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction des différents paramètres qui ont été étudiés.

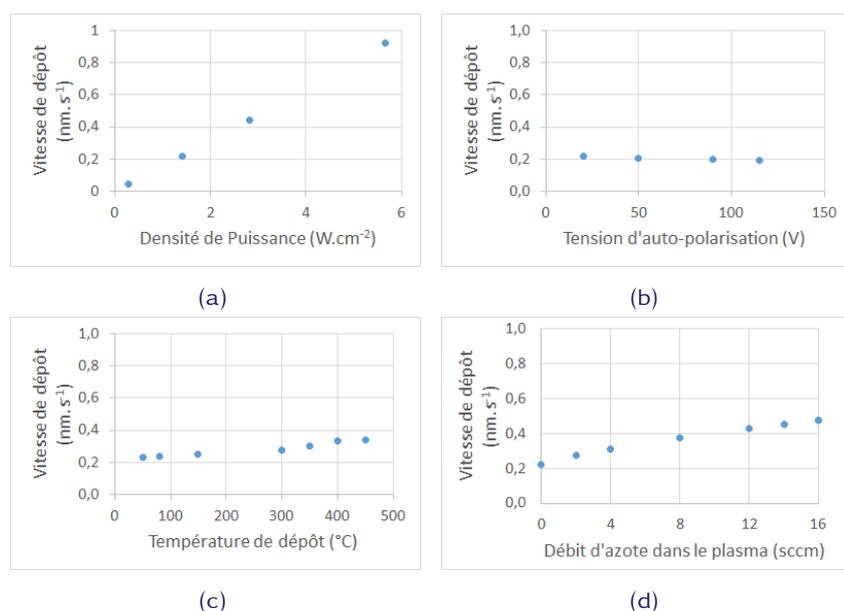


FIGURE III.44. – Comparaison de l’influence sur la vitesse de dépôt de (a) la puissance, (b) la post-ionisation, (c) la température et (d) le débit d’azote dans le plasma.

Lorsque l’on compare l’effet des différents paramètres de dépôt sur la vitesse de dépôt des films, a-C on remarque que :

- La diminution de la vitesse de dépôt due à la repulvérisation, dans le cas où la post-ionisation est utilisée, est assez peu marquée.
- L’augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance est plus importante que celle due à la température du substrat ou à l’azote.

Ceci est à prendre en compte en fonction de la gamme d’épaisseur visée, il sera en effet difficile de déposer de manière répétable des films très fins, 1 –2 nm, à une puissance de $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

III.3.2. Influence sur la structure

III.3.2.1. Taux d’hybridations sp^3

La Figure III.45 présente l’évolution du taux d’hybridation sp^3 en fonction des différents paramètres qui ont été étudiés.

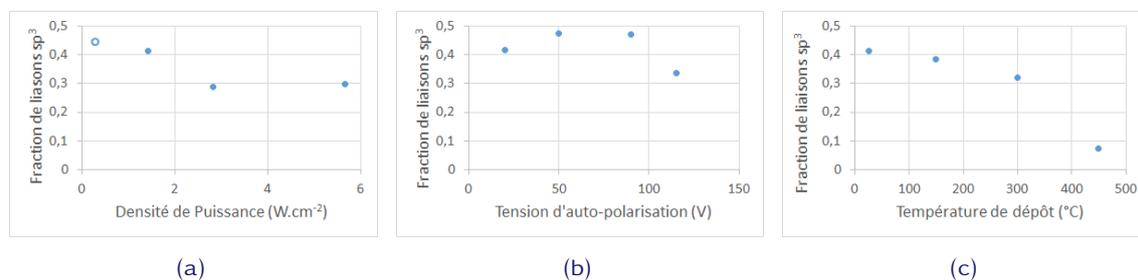


FIGURE III.45. – Comparaison de l’influence sur la fraction de liaisons sp^3 (a) la puissance, (b) la post-ionisation et (c) la température.

Cette figure montre que seule la post-ionisation permet d’augmenter le taux de liai-

sons sp^3 dans les films a-C en modifiant l'énergie des espèces. Cette méthode ne permet pas de dépasser les 50% de liaisons sp^3 avec l'équipement de dépôt utilisé. Il faudra donc se tourner vers d'autres méthodes si l'objectif est d'obtenir des films très adaman-tins. De plus à partir d'une certaine tension de post-ionisation le taux de liaisons sp^3 redescend, il faut donc être vigilant aux conditions de dépôt si l'augmentation de l'hy-bridation sp^3 est un objectif visé. De même la diminution de 10% du taux de liaisons sp^3 , lorsque la puissance de dépôt est augmentée, est à prendre en compte. Par contre l'aug-mentation de la température du substrat est efficace pour baisser le taux de liaisons sp^3 . Avec une diminution de 40% à 7% c'est le paramètre qui a l'effet le plus marqué sur l'hy-bridation.

III.3.2.2. Organisation des liaisons sp^2

La Figure III.46 est une compilation des figures présentant l'évolution des paramètres Raman suivant les différents paramètres de dépôt. La comparaison des paramètres Ra-man présentée dessus permet de montrer que :

- Augmenter la température ou diminuer la puissance du dépôt augmente de ma-nière significative l'ordre à courte distance dans les films.
- Augmenter la puissance de dépôt ou la polarisation du substrat introduit du désordre.

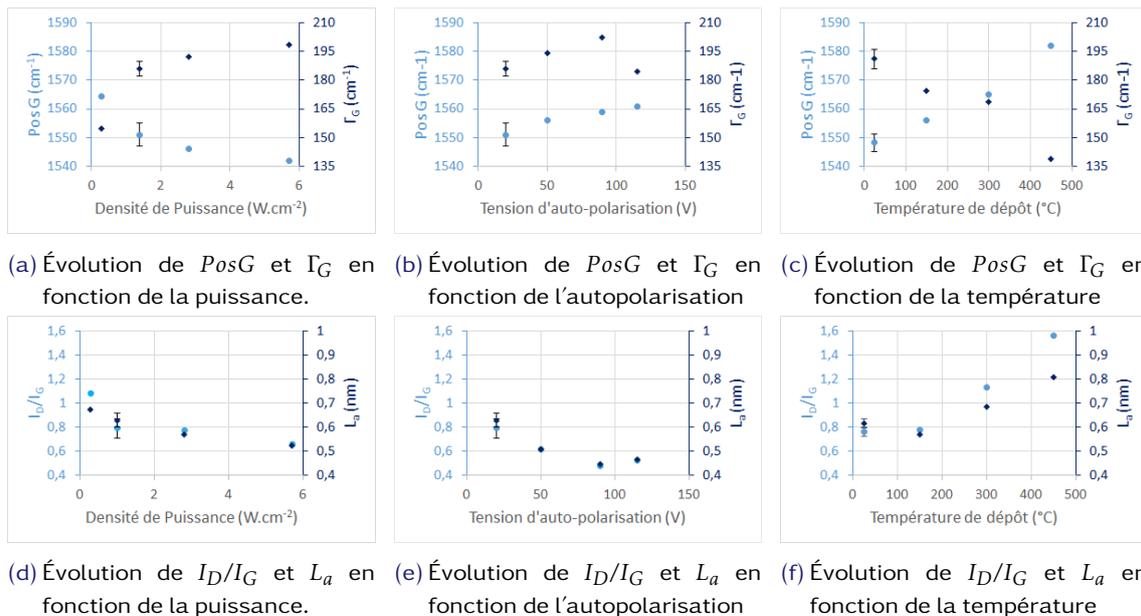


FIGURE III.46. – Comparaison de l'influence des paramètres de dépôt sur les caractéristiques Ra-man des films DLC étudiés. Les écarts-types pour les échantillons de références sont représentés.

Il est visible que les paramètres Raman du film déposé à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ sont proches de ceux du film déposé à $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Cependant, le rapport I_D/I_G du film déposé à basse puis-sance est cependant légèrement inférieur (1,08) à celui du film déposé à $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (1,12), donc les propriétés devraient suivre les mêmes tendances sans forcément être iden-tiques. C'est un résultat très intéressant, car la microstructure des films détermine en partie leurs propriétés, donc avoir deux voies pour une microstructure proche a son in-térêt. Cet intérêt est d'autant plus grand si cela évite d'avoir recours à la température

qui peut poser problème à certains niveaux d'intégration. À l'inverse, il a été vu à la section précédente qu'augmenter la puissance de dépôt ou la tension de polarisation du substrat entraîne une amorphisation de ce dernier. Cependant, en comparant ici les paramètres Raman il est visible que ces deux effets ne sont pas identiques. Si les évolutions de Γ_G avec l'augmentation de la puissance du dépôt et de la polarisation du substrat sont identiques, avec des valeurs comprises entre 180 et 200 cm^{-1} , la diminution du rapport I_D/I_G et donc de la longueur de cohérence est plus marquée pour la post-ionisation avec des minima à 0,48 et 0,45 nm contre 0,73 et 0,55 nm pour la puissance de dépôt. Les évolutions des microstructures des films en fonction de ces deux paramètres seront donc différentes.

Ces études Raman ont aussi permis de montrer les limites de la technique de caractérisation pour évaluer la structure des films déposés par pulvérisation cathodique magnétron. En effet dans les cas où des phénomènes antagonistes, l'un promouvant l'organisation et l'autre l'amorphisation, influent sur la structure il n'est plus possible de se fier uniquement au diagramme de FERRARI¹⁴, car il n'est plus possible de savoir au quel de ses mécanismes les évolutions des caractéristiques Raman sont dues.

III.3.3. Influence sur les Propriétés

III.3.3.1. Densité

La Figure III.47 présente l'évolution de la densité en fonction des différents paramètres qui ont été étudiés.

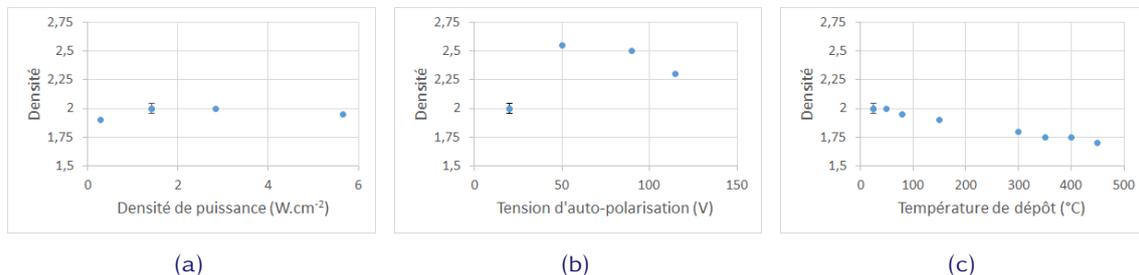


FIGURE III.47. – Comparaison de l'influence sur la densité de (a) la puissance, (b) la post-ionisation et (c) la température. Les écarts-types pour les échantillons de référence sont représentés.

Les évolutions de la densité sont corrélées aux évolutions des hybridations des films a-C. La puissance du dépôt n'a que peu d'influence sur cette propriété, au contraire de la post-ionisation et de la température. La polarisation du substrat, du fait de l'augmentation de la fraction de liaisons sp^3 mais aussi de l'effet du bombardement ionique permet d'augmenter la densité de 2 jusqu'à 2,5 soit une augmentation de 25%. Cependant, il faut là aussi être vigilant quant à l'utilisation de ce paramètre, car la densité commence à diminuer quand la polarisation devient trop importante. La température permet de diminuer la densité 2 à 1,7, soit 15%.

III.3.3.2. Résistivité

La Figure III.48 récapitule l'évolution de la résistivité des films en fonction des paramètres de dépôt.

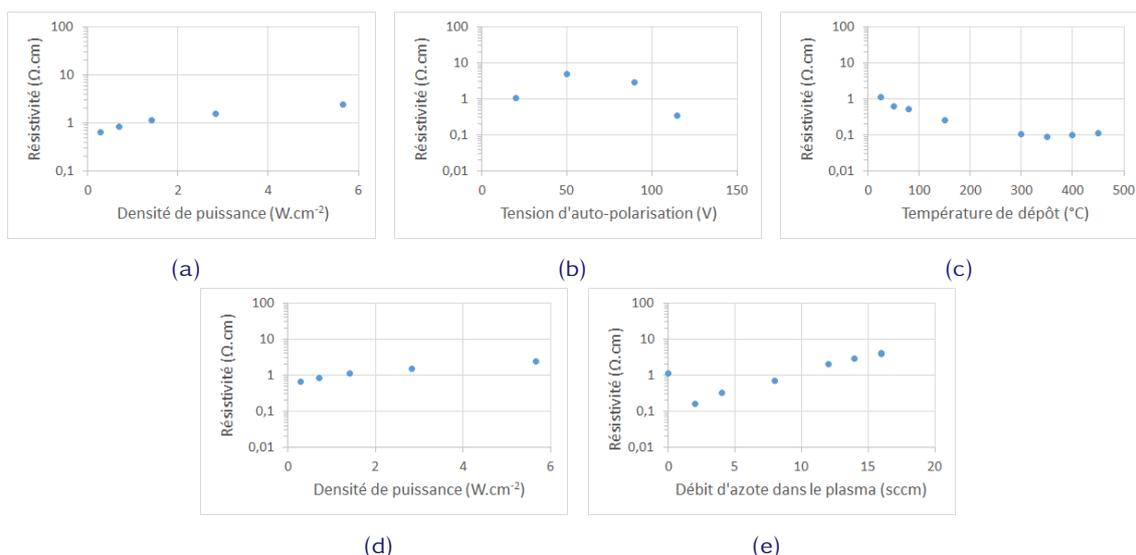


FIGURE III.48. – Comparaison de l’influence sur la résistivité de :
 (a) La puissance, (b) la polarisation, (c) la température, (d) la pression et (e) le débit d’azote.

Il est visible que parmi les conditions de dépôt permettant de diminuer la résistivité, donc celles favorisant les liaisons sp^2 , augmenter la température est plus efficace que baisser la puissance ou augmenter la pression pour rendre conducteur le film déposé. De même ajouter une faible quantité d’azote permet de bénéficier de l’effet dopant de cet élément et réduit significativement la résistivité. À l’inverse, pour obtenir des films avec une résistivité électrique plus grande il est possible d’augmenter la puissance, la polarisation ou la quantité d’azote. Ajouter de l’azote et augmenter la polarisation permettent d’atteindre des valeurs de résistivité plus hautes qu’en augmentant la puissance. Dans le cas de la polarisation du substrat, l’évolution de la résistivité s’inverse quand l’énergie est suffisamment importante pour favoriser les liaisons sp^2 , il faut donc veiller à bien choisir le point de fonctionnement si l’objectif est d’avoir des films résistifs.

III.3.3.3. Contraintes

La Figure III.49 présente l’évolution des contraintes résiduelles pour les différents paramètres de dépôt étudiés.

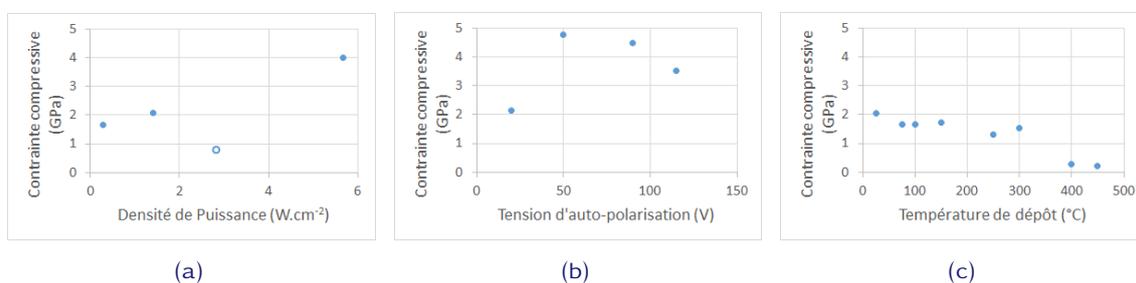


FIGURE III.49. – Comparaison de l’influence sur les contraintes compressives résiduelles (a) la puissance, (b) la post-ionisation et (c) la température.

Cette figure montre que les paramètres de dépôt augmentant l’énergie des espèces participant à la croissance sont aussi ceux conduisant à l’élaboration de films avec des

contraintes compressives plus élevées. Seule l'augmentation de la température diminue la contrainte dans les films.

Ce point est important, car ces contraintes peuvent être problématiques pour l'intégration des films DLC dans des dispositifs microélectroniques. En effet, de fortes contraintes peuvent causer une délamination des films ou entraîner un rayon de courbure de la plaque si important que cette dernière ne peut plus être saisie par le mécanisme de tenue par aspiration de certains équipements, par exemple pour le *D8 FABLINE*, diffractomètre utilisé pour les mesures XRR la flèche maximale acceptée est de 300 μm . Cependant il faut noter que pour les épaisseurs étudiées dans ce travail de thèse les flèches restent inférieures à 100 μm et que, de plus, aucune délamination n'a été observée.

III.3.4. Synthèse

Le [Tableau III.10](#) donne une vue d'ensemble des résultats des études présentées jusqu'à présent (et des mesures de rugosité qui seront détaillées dans la [Section III.4.2](#)). Il regroupe les effets des différents paramètres de dépôt étudiés sur les propriétés des échantillons de DLC.

TABLEAU III.10. – Synthèse de l'évolution des propriétés des films DLC en fonction des paramètres de dépôt.

Chaque case correspond à un tableau de variation avec en haut les valeurs présent par le paramètre de dépôt (en gris ardoise) et en bas les variations représentées par des flèches, encadrées par les valeurs de départ et d'arrivée.

À titre d'exemple l'effet de la puissance sur la vitesse de dépôt se traduit par une augmentation de $0,04 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ jusqu'à $0,91 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ à $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$

Paramètres	Propriétés	Vitesse de dépôt ($\text{nm} \cdot \text{s}^{-1}$)	Hybridation sp^3 (%)			Longueur de corrélation (nm)			Densité			Contrainte (GPa)			Rugosité quadratique (nm)			Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)								
Reference		0,21	40			0,62			2			2			0,99			4								
Epaisseur (nm)		-	1	10	50	1	10	50	2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	5	1000	0,6							
			40	→	40	0,62	→	0,62									12	↘								
Puissance ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)		0,28	1,4	2,8	5,7	0,54	0,28	5,7	2	0,28	5,7	4,5	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,28	5,7	15							
		0,91	40	↘	30	→	30	0,62									↘	0,55		2	↗	1,46	↗			
Post-ionisation (V)		0,04	-20	-90	-115	-20	-90	-115	-20	-50	-115	-20	-90	-115	-20	-115	-20	-50	-50							
		0,21	40	↗	47	↘	33	0,62	↘	0,45	↗	2	↗	2,31	2	↗	4,7	↘	3,5	0,99	↘	0,051	4	↗	12	↘
Température (°C)		25	25	450		25	450		25	450		25	450		25	450	25	450	25	450						
		0,21	40	↘	6	0,62	↗	0,81	2	↘	1,68	2	↘	0,2	0,99	↗	1,84	1	↘	0,09						
Argon (sccm)		0,21	n.a.			n.a.			2			n.a.			n.a.			18	100	0,57						
		0,21	18	↘	1,46	↘																				
Azote (sccm)		2	0	2	16		n.a.		2			n.a.			n.a.			0	2	16						
		0,21	40	↗	50	↘	?	n.a.	2	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1	↘	0,16	↗	4					

Ce tableau permet d'avoir une vision de l'effet de l'évolution de la structure des films sur leurs propriétés en fonction de chaque paramètre de dépôt. Ce sont ses connaissances qui permettent de savoir quels paramètres de dépôt il faut varier pour élaborer des films de DLC dont les propriétés répondent à des cahiers des charges spécifiques en vue de leur intégration dans un dispositif microélectronique.

Pour un dispositif donné, il s'agit :

- De l'épaisseur du film. Ici la vitesse de dépôt est une donnée clé, car elle détermine l'épaisseur obtenue et va donc influencer le choix des valeurs de certains paramètres. Par exemple, si une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres est visée il est préférable de choisir une vitesse de dépôt élevée de façon à diminuer le temps de dépôt.
- de la résistivité minimum ou maximum attendue du matériau.
- Du budget thermique que les couches précédentes peuvent supporter sans être dégradées, mais aussi celui des étapes postérieures qui doit être pris en compte par rapport à la stabilité thermique du film de carbone. Il a été vu que ces films sont sensibles à la température, il faut donc connaître leurs variations pour pouvoir estimer leurs propriétés en fin d'intégration.
- De données comme la rugosité du film ou la contrainte que le dépôt va induire.
- D'autres paramètres qui n'ont pas été étudiés durant ce travail de thèse, notamment la conformité du dépôt.

Ce tableau permet de voir que plusieurs voies sont possibles pour diminuer la résistivité des films, comme la température de dépôt, qui est la plus efficace, mais aussi l'adjonction d'azote, la diminution de la puissance du dépôt ou l'augmentation de pression. Chacune ayant des avantages et des inconvénients propres, l'augmentation de la température pouvant être problématique d'un point de vue de l'intégration alors que la diminution de la puissance entraîne une forte diminution de la vitesse de dépôt.

Il y a, cependant, une limite à l'utilisation de ces données. En effet, elles ont été récoltées paramètre par paramètre et si elles permettent d'envisager les évolutions du matériau si plusieurs paramètres sont combinés, cela reste à vérifier au cas par cas.

Les évolutions de toutes les propriétés en fonction de tous les paramètres n'ont pas été couvertes durant ce travail de thèse, car certaines, comme l'évolution du débit d'argon, n'ont pas montré d'effet important sur le matériau. Toutes les mesures n'ont pas non plus la même continuité. Par exemple les mesures en températures couvrent bien la gamme 25 – 450 °C mais celles de rugosité n'ont porté que sur un point par paramètre. De même, le dimensionnement des débitmètres ne permet pas de diminuer le débit d'azote en dessous de 2 sccm.

Enfin, certaines propriétés du carbone amorphe n'apparaissent pas dans ce tableau. Il a, par exemple, été vérifié durant cette étude qu'un film de 100 nm résiste à un traitement d'une demi-heure au HF vapeur. De même, ce tableau ne fait pas apparaître certaines propriétés qui sont utilisées dans le cadre d'applications à base de carbone amorphe tel que son utilisation comme promoteur d'adhérence pour certains matériaux ou encore comme barrière pour stopper la diffusion de certains éléments d'une couche vers une autre dans les empilements mémoires¹⁰⁶.

III.4. Études Complémentaires

III.4.1. Évolutions des propriétés optiques mesurées par ellipsométrie

Comme il a été vu dans le Chapitre I, les propriétés optiques des films DLC varient suivant leurs structures. Une étude de l'indice de réfraction n et du coefficient d'extinction, k , a donc été effectuée par ellipsométrie sur des films élaborés durant ce travail de thèse. Cette étude a été réalisée dans une gamme de longueurs d'onde de 190 nm à 30 μm , soit des ultraviolets proches jusqu'à la fin des infrarouges moyens. Pour cela deux ellipsomètres de marque WOOLAM ont été utilisés :

- Un M2000 pour les longueurs d'onde comprises entre 190 et 1,7 μm .
- Un IR-VASE pour celles entre 1,7 et 25 μm .

Les échantillons sélectionnés pour cette étude sont présentés dans le [Tableau III.11](#).

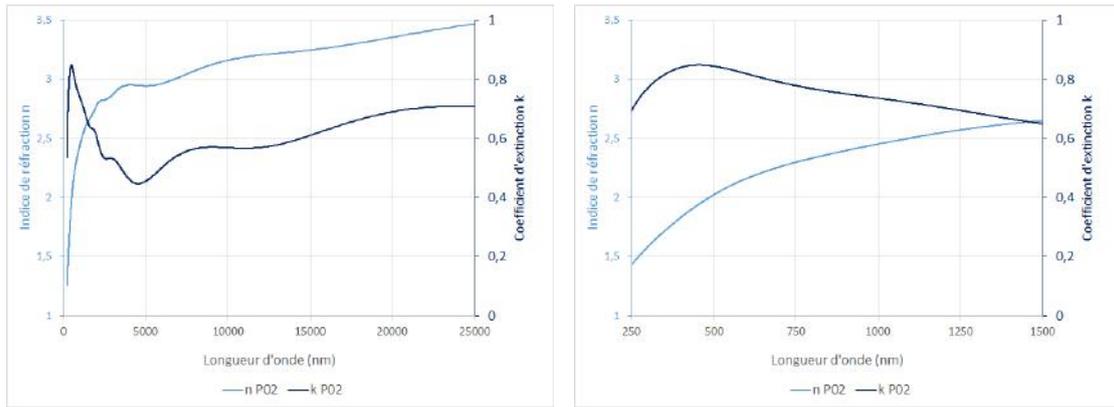
TABLEAU III.11. – Échantillons sélectionnés pour l'étude par ellipsométrie.

Échantillon	Épaisseur	Débit Ar	Débit N ₂	Pression	Température	Recuit
P02	1 μm	40 sccm	0 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	non
P03	1 μm	40 sccm	0 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	400 °C ; 30 min
P04	1 μm	40 sccm	0 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	400 °C	non
P05	1 μm	40 sccm	0 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	400 °C	400 °C ; 30 min
P06	1 μm	38 sccm	2 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	non
P07	1 μm	38 sccm	2 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	400 °C ; 30 min
P08	1 μm	24 sccm	16 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	non
P09	1 μm	24 sccm	16 sccm	$1,19 \times 10^{-3}$ mbar	25 °C	400 °C ; 30 min

Aucun dépôt n'a été réalisé sur la plaque 1 pour qu'elle puisse servir à calibrer les appareils de mesure. Tous les films étudiés ici font 1 μm d'épaisseur de façon à obtenir suffisamment de signal en ellipsométrie. Les dépôts ont tous été réalisés sur des substrats de silicium haute résistivité et poli double face de façon à limiter son absorbance dans l'infrarouge là où les signaux sont les plus faibles. Comme à notre connaissance aucune étude n'a été publiée dans la littérature sur des mesures d'ellipsométrie infrarouge de films DLC les résultats seront présentés pour deux gammes de longueurs d'onde, une correspondante à l'ensemble de l'étude soit jusqu'à l'infrarouge moyen à 25 μm et une du visible à 250 nm jusqu'au proche infrarouge à 1500 nm qui servira de comparaison avec la littérature.

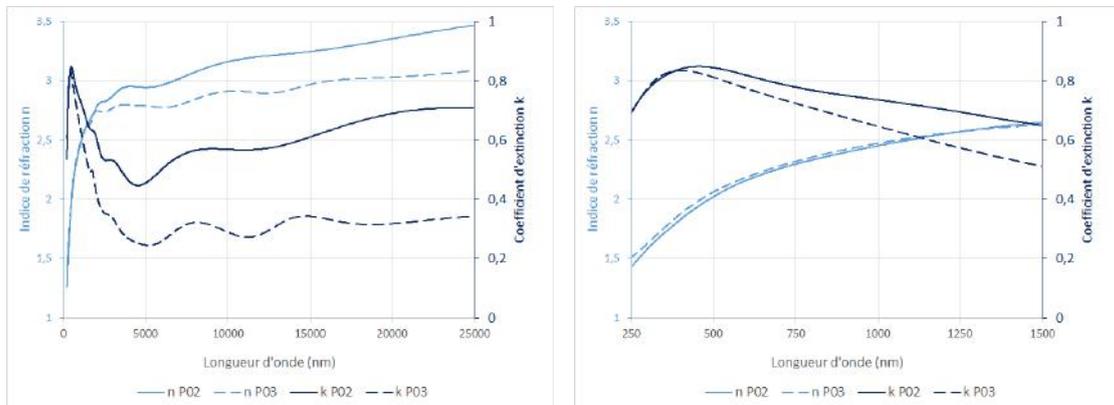
La caractérisation des paramètres n et k pour l'échantillon déposé suivant les conditions de référence est présentée dans la [Figure III.50](#). Pour cet échantillon l'indice optique augmente fortement de 1,2 à 2,8 entre 190 nm et 2 μm , puis il augmente plus faiblement jusqu'à 3,48 à 25 μm . Le coefficient d'extinction présente lui un pic d'absorption à 0,9 pour une longueur d'onde de 500 nm, ce pic est suivi d'un minimum de 0,5 à 4,5 μm puis d'une augmentation jusqu'à 0,7 pour 25 μm . Ces valeurs sont cohérentes avec ce qui se trouve dans la littérature¹⁰⁷ pour des longueurs d'onde allant jusqu'à 1,5 - 2,5 μm .

La [Figure III.51](#) présente l'évolution des paramètres n et k pour un échantillon déposé à 400 °C.



(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μm. (b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm.

FIGURE III.50. – Évolution des paramètres optiques n et k pour un film de DLC de 50 nm déposés suivant les paramètres de référence.

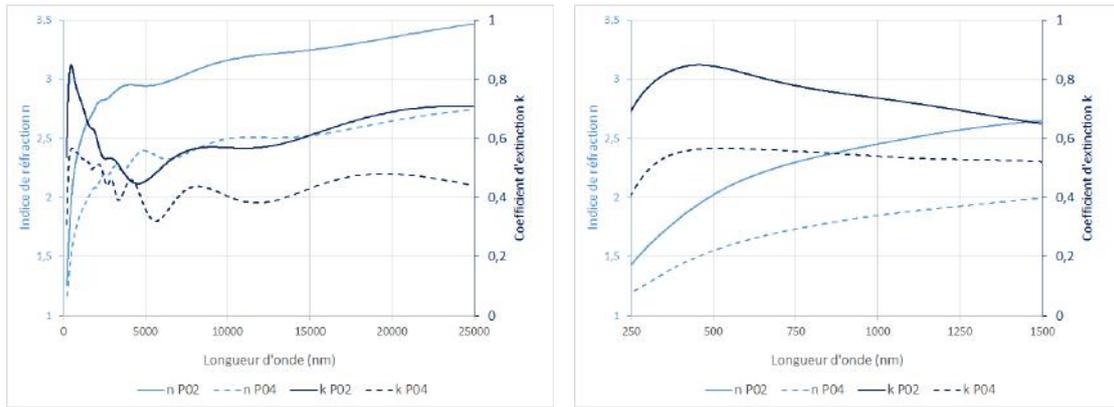


(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μm. (b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm.

FIGURE III.51. – Influence d'un dépôt à 400 °C sur paramètres optiques n et k d'un film DLC.

L'évolution de l'indice de l'échantillon recuit est identique à celle de l'échantillon de référence pour les longueurs d'onde allant jusqu'à 2 μm ($n = 3,75$) point où la courbe commence à s'infléchir. Une diminution de l'indice après recuit pour les longueurs d'onde allant de 2 à 25 μm est observée. En effet, pour les plus hautes longueurs d'onde l'indice croît aussi, mais de façon moins marquée, à 25 μm l'indice vaut 0,84. Cette tendance est encore plus marquée pour le coefficient d'extinction dont le minima baisse à 0,25 pour 5 μm. De plus entre 5 et 25 μm la croissance de coefficient d'extinction est très faible pour le DLC recuit, le maximum à 5 μm étant de 0,35. Un effet notable de cette diminution est l'amincissement du pic d'absorption vers 500 nm. L'évolution des paramètres optiques après un recuit à haute température s'explique par un accroissement de l'ordre dans la phase amorphe dû au regroupement des liaisons sp^2 en amas de cycles de plus grandes tailles¹⁰⁸. Cela a pour effet de diminuer la densité des films et donc de diminuer l'indice optique d'après la relation de Gladston – Dale¹⁰³.

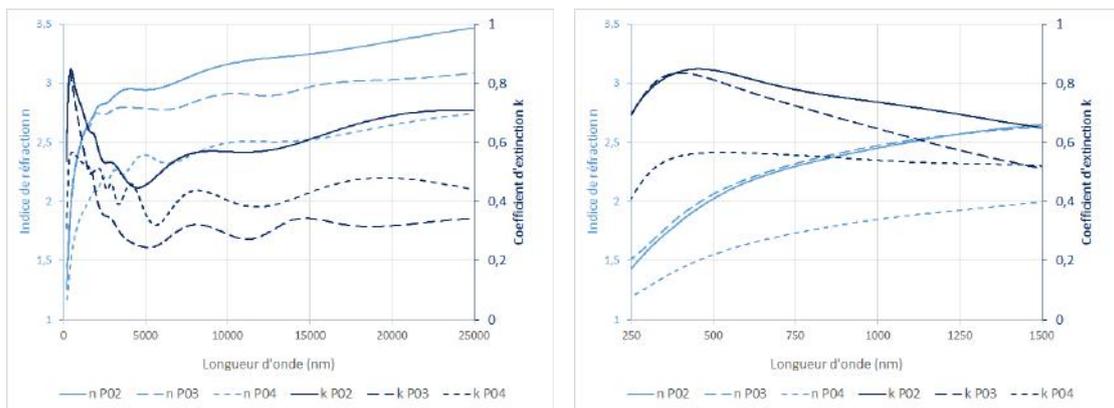
L'influence d'un recuit de 30 min à 400 °C est visible sur la Figure III.52



(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μ m. (b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm.

FIGURE III.52. – Influence d'un recuit de 30 min à 400 °C sur paramètres optiques n et k d'un film DLC déposé suivant les conditions de référence.

L'étude de l'effet combiné de la température de dépôt et d'un recuit est illustré sur la Figure III.53.



(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μ m. (b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm.

FIGURE III.53. – Comparaison de l'influence d'un recuit de 30 min à 400 °C sur paramètres optiques n et k d'un film DLC déposé suivant les conditions de référence avec celle d'un dépôt à 400 °C.

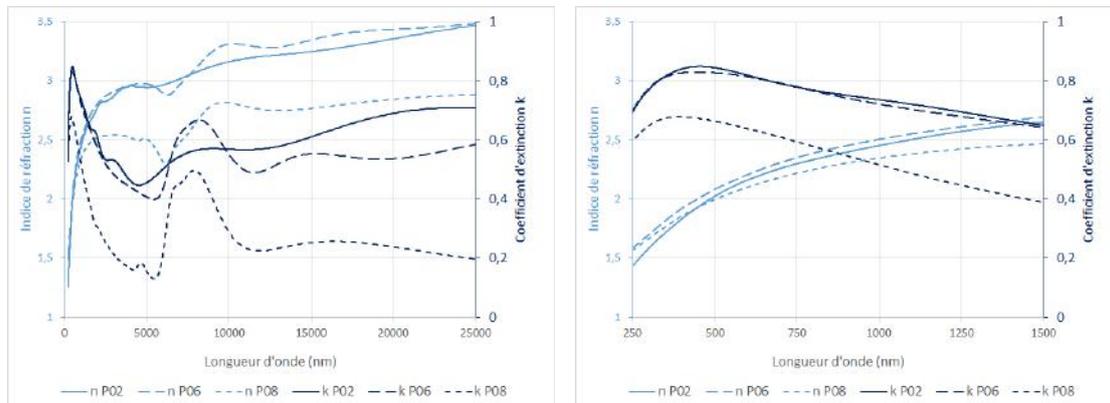
La plaque P02 correspond à l'échantillon de référence, la P03 correspond au dépôt à 400 °C et la P04 à celle recuite après dépôt.

Il est visible que les effets d'un dépôt à 400 °C et d'un recuit de 30 min à la même température ne sont pas identiques même si tous deux entraînent une diminution des constantes optiques de films a-C. Cela s'explique par une différence dans l'organisation des liaisons sp^2 dans les deux films.

L'évolution des paramètres n et k pour deux films a-C:N à aussi été étudié, les résultats sont présentés sur la Figure III.54.

La différence principale des films a-C:N par rapport aux films a-C est la présence de deux pics, un large et très marqué pour les deux débits d'azote entre 6 et 9 μ m et un

autre d'intensité moindre et plus resserré centré sur $4,6\ \mu\text{m}$ et observable seulement pour le film à 16 sccm. Ces bandes sont celles observées en FTIR, la bande autour de $7\ \mu\text{m}$ correspondant aux liaisons C=N et le pic présent à $4,6\ \mu\text{m}$ correspondant lui aux liaisons nitriles $-\text{C}\equiv\text{N}$.



(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à $25\ \mu\text{m}$. (b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm.

FIGURE III.54. – Évolution des paramètres optiques n et k de films a-C:N.

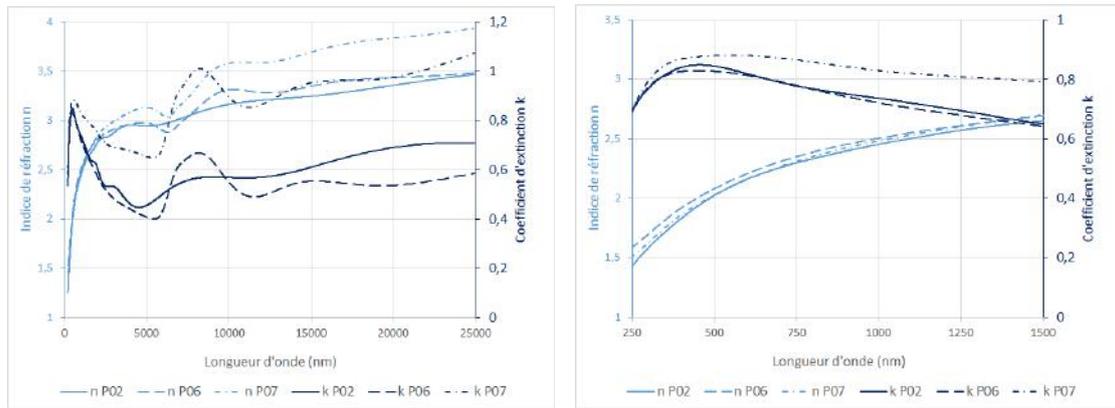
La plaque P02 correspond à l'échantillon de référence sans azote, la P06 à un film déposé avec un débit de diazote de 2 sccm dans le plasma et la P08 à celui avec un débit de 16 sccm.

Pour l'échantillon déposé avec un débit d'azote de 2 sccm, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction diffèrent peu du film sans azote pour les longueurs d'onde allant jusqu'à $5\ \mu\text{m}$. Pour les valeurs supérieures, la variation de l'indice aux environs $7\ \mu\text{m}$ est liée à celle du coefficient d'extinction d'après les relations de KRAMERS – KRONIG. Le coefficient d'extinction reste plus faible que dans le film de référence, sauf au niveau du pic décrit précédemment. Pour l'échantillon déposé avec 16 sccm d'azote, une baisse de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction par rapport à l'échantillon de référence est observée sur toute la plage de longueurs d'onde étudiées.

Ces différences de comportement s'expliquent par le changement de la structure des films carbonés avec l'augmentation de la proportion d'azote. Il a été vu à la Section III.2.5 que plus la concentration d'azote dans les films augmente plus leur structure devient graphitique. De même, l'absence de liaisons nitriles dans les films déposés avec 2 sccm d'azote et leur présence pour ceux déposés avec 16 sccm confirme l'explication de l'augmentation de la résistivité observée avec l'augmentation du débit d'azote et attribuée aux liaisons nitriles.

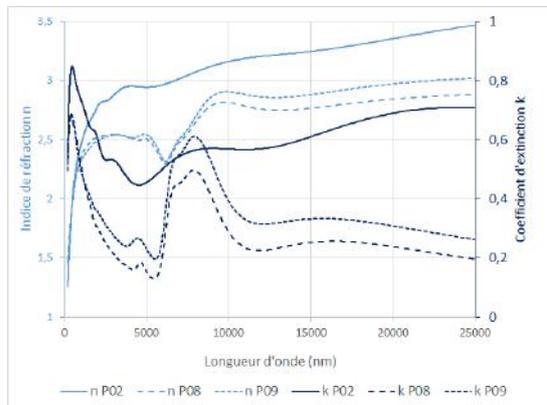
De même que pour les films sans azote l'influence d'un recuit d'un recuit de 30 min à $400\ ^\circ\text{C}$ sur les films a-C:N a été étudiée. Les résultats sont visibles sur les Figure III.55. Contrairement à ce qu'il a été observé pour les échantillons a-C, le recuit fait augmenter les constantes optiques des films a-C:N. Par ailleurs, cette augmentation est moins marquée pour l'échantillon déposé avec un débit de 16 sccm. Une hypothèse serait que le recuit permet de retirer de l'azote du film ce qui réduirait la présence de cycles sp^2 responsables de la baisse des constantes optiques, ce qui est documenté dans le cas de film a-C:N:H¹⁰⁹. Cela explique aussi que l'échantillon avec le moins d'azote soit plus sensible.

Afin de vérifier cette hypothèse, il serait nécessaire d'effectuer des analyses de composition du film par XPS.

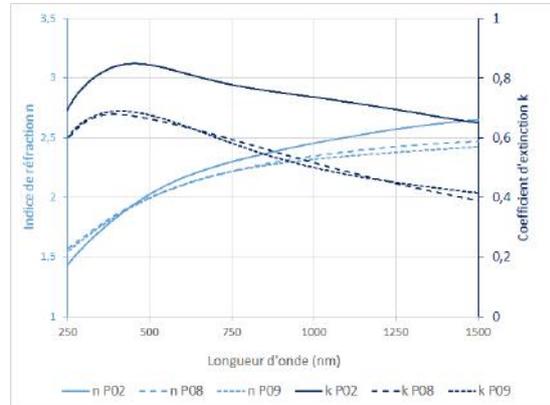


(a) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μ m pour un film a-C:N déposé avec un débit de diazote de 2 sccm.

(b) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm pour un film a-C:N déposé avec un débit de diazote de 2 sccm.



(c) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 190 nm à 25 μ m pour un film a-C:N déposé avec un débit de diazote de 16 sccm.



(d) Évolution des paramètres optiques n et k dans la gamme 250 nm à 1500 nm pour un film a-C:N déposé avec un débit de diazote de 2 sccm.

FIGURE III.55. – Influence d'un recuit de 30 min à 400 °C sur les paramètres optiques n et k de films a-C:N.

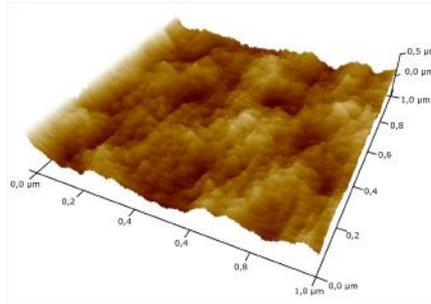
La plaque P02 correspond à l'échantillon de référence sans azote, la P06 à un film déposé avec un débit de diazote de 2 sccm sans recuit, la P07 à un film déposé avec un débit de diazote de 2 sccm avec recuit, la P08 à un film déposé avec un débit de diazote de 16 sccm sans recuit et la P09 à un film déposé avec un débit de diazote de 16 sccm avec recuit

III.4.2. Mesures de rugosité par microscopie à force atomique

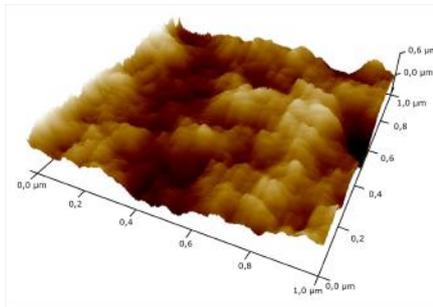
Afin d'évaluer la rugosité des couches minces de DLC déposées dans le cadre de cette thèse trois échantillons ont été analysés par AFM. Les paramètres de dépôt utilisés pour leur élaboration sont décrits dans le Tableau III.12. Un AFM équipé d'une pointe Bruker OTESPA-R3 a été utilisé pour réaliser des profils en fonctionnement *tapping mode* sur des surfaces de 1 μ m. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure III.56.

TABLEAU III.12. – Échantillons sélectionnés pour l'étude AFM.

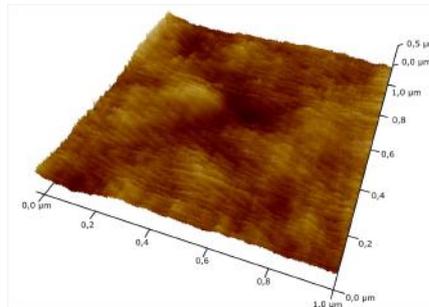
Échantillon	Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
1	50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,19 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 °C	- 20 V
2	50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,19 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	450 °C	- 20 V
3	50 nm	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,19 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 °C	-90 V



(a) Profil AFM d'un échantillon DLC de référence.



(b) Profil AFM d'un échantillon DLC de déposé à 450 °C.



(c) Profil AFM d'un échantillon DLC de déposé avec -90 V de polarisation.

FIGURE III.56. – Profils AFM d'échantillons de DLC de 50 nm déposés suivant différentes conditions.

L'observation de ces profils permet d'obtenir des informations sur la rugosité des couches minces de DLC pour différents paramètres de dépôt. L'échantillon déposé avec post-ionisation est moins rugueux que l'échantillon de référence. Au contraire, celui déposé à 450 °C est plus rugueux. Les valeurs quantitatives de rugosité reportées dans le Tableau III.13 confirment ses observations.

TABLEAU III.13. – Rugosité quadratique et pic-vallée d'échantillons DLC mesurés par AFM.

Échantillon	Rugosité quadratique (nm)	Rugosité pic-vallée (nm)
1	0,095 nm	0,99 nm
2	0,184 nm	2,03 nm
3	0,051 nm	0,65 nm

Les valeurs du Tableau III.13 montrent que les matériaux DLC, avec les conditions de dépôt étudiées, ont des surfaces très peu rugueuses. En comparaison, les plaquettes de silicium utilisées dans la microélectronique et ayant subi un polissage spécial afin de minimiser leur rugosité ont des valeurs de rugosité quadratique de l'ordre de 0,3 nm¹¹⁰.

III.4.3. Distinction du désordre topologique et du désordre structural par spectrométrie Raman multi-longueurs d'onde

En complément de l'étude des caractéristiques Raman des films de DLC effectué avec un laser de 532 nm, une étude multi-longueurs d'onde a été réalisée sur certains échantillons. L'étude par spectroscopie Raman multi-longueurs d'onde permet d'obtenir des informations complémentaires en observant la dispersion des caractéristiques Raman suivant les longueurs d'onde utilisée. La dispersion étant définie comme :

$$Disp = \left| \frac{Pos_{\lambda_1} - Pos_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} \right| \quad (III.2)$$

- La dispersion de la position du pic *G* renseigne sur le désordre topologique des liaisons *sp*² qui informe sur une plus ou moins grande dispersion de la taille et de la forme des cycles, une faible valeur indique un ordre graphitique et une forte valeur indique au contraire un nombre plus important de chaînes oléfiniques. L'étude réalisée par Cui *et al.*⁸⁹ donne une variation de la dispersion dans la gamme 0 à 0,5 cm⁻¹.
- Une dispersion élevée de la position du pic *D* est un signe d'une répartition en taille plus resserrée des regroupements de cycles graphitiques.

Pour cette étude un spectromètre JOBIN-YVON T64000 a été utilisé. Deux longueurs d'onde ont été choisies pour cette étude, une dans le visible, 514 nm, et une dans les UV proches, 363 nm. Les échantillons sélectionnés sont présentés dans le Tableau III.14. Ces échantillons ont tous une épaisseur de 50 nm afin de permettre l'obtention d'un rapport signal sur bruit suffisant dans l'UV.

TABLEAU III.14. – Échantillons sélectionnés pour l'étude par spectrométrie Raman multi-longueurs d'onde.

Échantillon	Épaisseur	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
1	50 nm	1,4 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 20 V
2	50 nm	1,4 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	300 °C	- 20 V
3	50 nm	0,28 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 20 V
4	50 nm	5,7 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 20 V
5	50 nm	1,4 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 50 V
6	50 nm	1,4 W · cm ⁻²	40 sccm	1,19 × 10 ⁻³ mbar	25 °C	- 115 V

L'évolution de la dispersion des pics *G* et *D* sont présenté sur la Figure III.57.

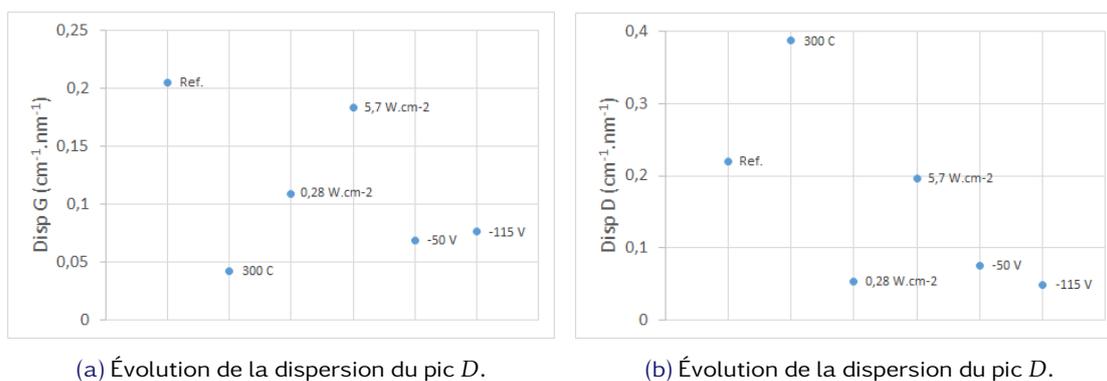


FIGURE III.57. – Évolution de la dispersion entre 363 et 514 nm de la position des pics G et D d'échantillons de DLC. La dispersion est calculée en utilisant l'Équation (III.2). Les paramètres de dépôt d'intérêt sont indiqués à côté de chaque point.

En étudiant les échantillons 1 et 2 il est possible d'observer l'effet de la température sur la dispersion des caractéristiques Raman. La plus faible dispersion du pic G pour l'échantillon 2 déposé à 300 °C indique un ordre plus important de la phase de carbone amorphe que dans l'échantillon de référence. Cela est cohérent avec les observations effectuées dans la Section III.2.4 à savoir une augmentation du nombre de liaisons sp^2 et de la graphitisation des échantillons avec la température. Une dispersion plus importante dans le cas du pic D indique une que les amas graphitiques des échantillons déposés à haute température ont des tailles proches.

La comparaison des échantillons 1, 3 et 4 permet d'obtenir ces informations pour des échantillons déposés à différente puissance. D'après la Figure III.57a la dispersion du pic G est légèrement plus importante pour les échantillons de référence déposés à $1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ que pour ceux déposés à $5,7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, les échantillons déposés à $0,28 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ayant la dispersion la plus faible des trois. La plus faible dispersion du pic G pour l'échantillon déposé à faible puissance indique une structure ordonnée des liaisons sp^2 . Ceci est cohérent avec les résultats de l'étude à 532 nm de la position du pic G en fonction de la puissance du dépôt, décrite dans la Section III.2.2, qui montre bien une diminution de l'ordre avec l'augmentation de la puissance de dépôt. Ce n'est pas le cas pour la valeur de dispersion de l'échantillon déposé à forte puissance qui montre une structure plus désordonnée dans les résultats de l'étude Raman à 532 nm. L'observation de la dispersion du pic D donne les mêmes tendances.

Pour ce qui est du comportement en fonction de la post-ionisation la Figure III.57a montre que l'application d'une tension d'autopolarisation fait diminuer la dispersion du pic G de manière similaire pour l'échantillon polarisé à -50 V que pour celui polarisé à -115 V. La faible dispersion du pic D pour les échantillons déposés avec post-ionisation indique qu'ils sont composés d'agrégats de cycles de graphite de tailles variées.

III.4.4. Évolution de la résistivité en fonction de la température

Pour cette étude les échantillons sont placés sur une plaque chauffante. La montée en température se fait via une rampe de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ montant jusqu'à 450 °C. Leur résis-

tivité est mesurée toutes les secondes pendant la chauffe et le refroidissement. Pendant toute la durée de l'expérience, l'échantillon est maintenu sous un flux d'azote, dans un boîtier fermé, pour éviter une oxydation trop importante. La [Figure III.58](#) présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température pour un échantillon de 50 nm déposé suivant les conditions de référence. Il est visible que l'augmentation de la température diminue la résistivité, comme après refroidissement la résistivité finale est inférieure à celle de départ cette diminution est due à un changement de structure du film a-C. Ce changement de structure est confirmé lors de l'analyse par spectrométrie Raman dont les résultats sont présentés sur la [Figure III.59](#).

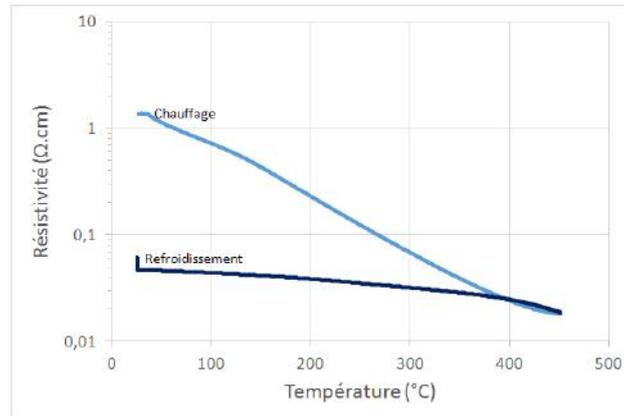


FIGURE III.58. – Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film de DLC de 50 nm déposé suivant les paramètres de référence.

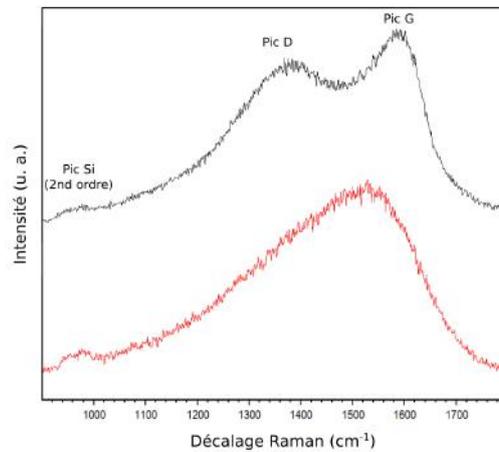


FIGURE III.59. – Spectres Raman pre et post mesure R(T). L'augmentation du pic *D*, synonyme d'une graphitisation du film est nettement visible.

Un échantillon déposé à 450°C a donc été mesuré en R(T) pour observer l'évolution de la résistivité sur un échantillon avec une structure déjà fortement graphitique, comme vue à la [Section III.2.4](#). Les résultats sont présentés sur la [Figure III.60](#)

Tout d'abord, il est visible que des pertes de contact entre les pointes et le film ont eu lieu entre 100 et 300°C. Ensuite les résultats montrent que la résistivité diminue avec

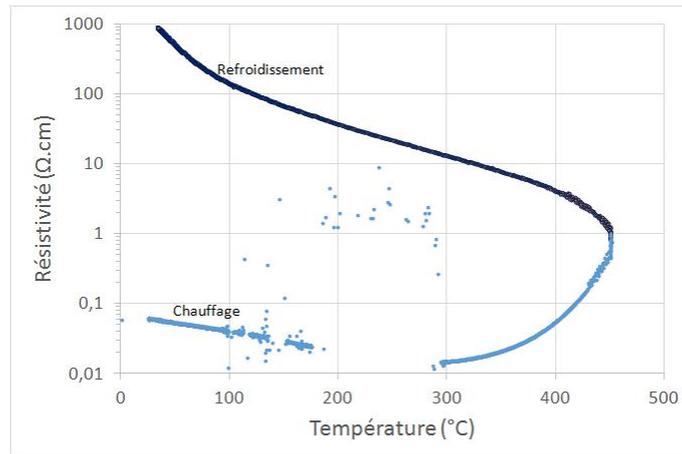


FIGURE III.60. – Évolution de la résistivité en fonction de la température pour un film de DLC de 50 nm déposé à 450 °C.

l'augmentation de la température jusqu'à 300 °C puis elle augmente. De même, durant le refroidissement la résistivité continue à augmenter. Ceci peut s'expliquer par des dégâts causés par l'oxydation du film. En effet même si le banc de test est sous azote le boîtier n'est pas suffisamment hermétique pour empêcher la présence d'oxygène en quantité suffisante pour permettre l'oxydation du film de carbone qui s'échappe sous forme de CO_2 . Les effets de cette oxydation sont présentés sur la [Figure III.61](#).

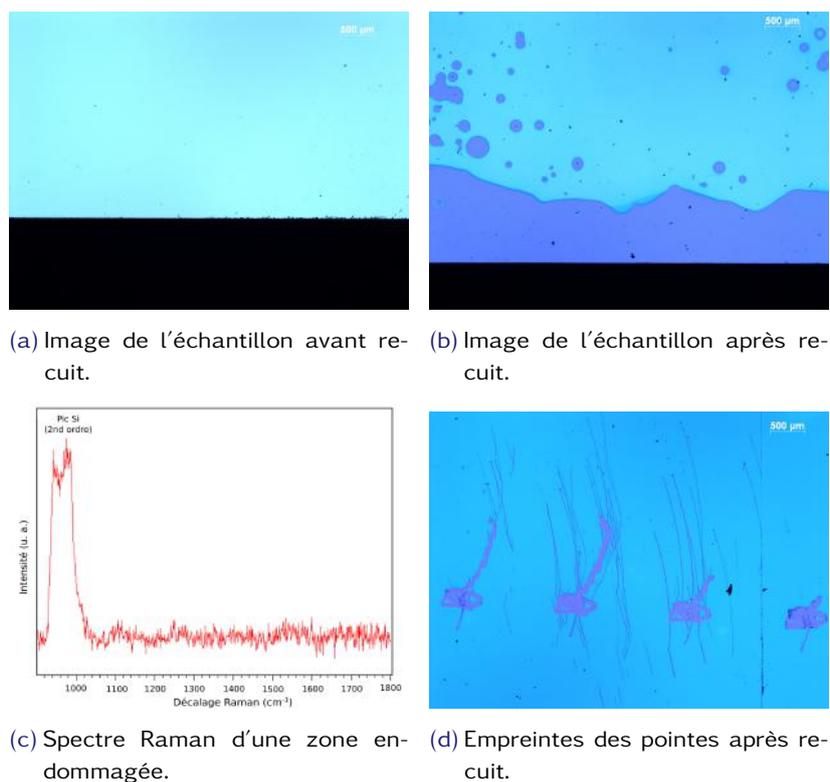


FIGURE III.61. – Mise en évidence des dommages causés par l'oxydation des films lors du recuit.

L'observation des images de microscopie présentée sur les Figures III.61a et III.61b montre bien que le film a été endommagé. Le très fort signal du second ordre du silicium et l'absence des pics caractéristiques du carbone sur le spectre Raman de la Figure III.61c permettent de déterminer qu'au niveau de ces "bulles", le film a été totalement oxydé. Enfin, il est visible sur la Figure III.61d que les zones autour des pointes de mesure ont été endommagées. Cela explique l'augmentation de la résistivité au fur et à mesure de l'expérience : il y a eu une perte de contact progressive. En l'absence d'un équipement de mesure sous atmosphère totalement contrôlée, les études de $R(T)$ n'ont pas été poussées plus loin.

III.5. Conclusion

Les différentes études qui viennent d'être présentées montrent que la pulvérisation cathodique assistée par magnétron est une voie adaptée au dépôt de couches DLC ultraminces, dans un environnement salle blanche, avec un procédé facilement industrialisable. Les propriétés de ce matériau à ces épaisseurs et surtout leurs évolutions en fonction des différents paramètres de dépôt, comme la température, la puissance de dépôt et la composition du plasma ont été étudiées grâce aux méthodes de caractérisation décrites dans le chapitre précédent. Ces analyses forment une base sur laquelle de futurs travaux sur les DLC ultraminces pourront s'appuyer.

- l'analyse de films de différentes épaisseurs a montré que pour une gamme d'épaisseurs allant jusqu'à 50 nm, ce paramètre n'a que peu d'influence sur le taux de liaisons sp^3 , hormis pour les couches de très faibles épaisseurs, moins de 10 nm, ce

qui est cohérent avec les modèles de croissance du carbone amorphe.

- Les études des effets de la variation de la puissance de dépôt, la post-ionisation et la pression dans le réacteur, paramètres de dépôt qui affectent l'énergie des espèces, ont montré qu'une augmentation de cette dernière entraîne une diminution des caractéristiques graphitiques du film et inversement. Cela jusqu'à un certain seuil après lequel l'énergie transférée au film est suffisante pour permettre une conversion des liaisons sp^3 en sp^2 plus stables. De plus l'utilisation de la polarisation du substrat permet d'augmenter la densité des films déposés.
- Il a été remarqué que les dépôts où les espèces participant à la croissance sont les plus énergétiques sont aussi les dépôts où les contraintes compressives dans les films sont les plus élevées. Ce point est important, car ces contraintes peuvent être problématiques pour l'intégration des films DLC dans des dispositifs microélectroniques. En effet, de fortes contraintes peuvent causer une délamination des films ou entraîner un rayon de courbure de la plaque trop important pour certains équipements. Cependant il faut noter que pour les épaisseurs étudiées dans ce travail de thèse les rayons de courbure restent comparables à de nombreux matériaux déjà intégrés en microélectronique. De plus, aucune délamination n'a été observée.
- Il a aussi été montré que l'augmentation de la température de dépôt amène une évolution vers un matériau possédant un plus grand nombre de liaisons hybridées sp^2 ce qui permet d'obtenir des matériaux plus conducteurs et de diminuer les constantes optiques. Il a aussi été mis en avant que d'autres paramètres de dépôt comme la pression dans le réacteur favorisent l'hybridation sp^2 .
- L'étude de l'inclusion d'azote a permis de mettre en avant des comportements particuliers des films a-C:N. Pour de faibles proportions d'azote dans le film il y a à la fois une augmentation des liaisons carbone sp^3 mais aussi un plus grand regroupement des liaisons sp^2 ce qui couplé à l'effet donneur d'électrons de l'azote permet une meilleure conduction. À l'inverse, en grandes proportions l'azote réduit la conductivité des films en formant des liaisons nitriles qui viennent briser la coordination de liaisons sp^2 . De plus, l'ajout d'azote a un effet stabilisateur sur la résistivité des films.

Ces résultats permettent de faire le lien entre les propriétés trouvées dans la littérature pour des films d'une épaisseur supérieure au micron et celles utilisées en microélectronique, qui pour certains matériaux, n'excèdent pas quelques nanomètres, les films d'épaisseurs nanométriques étudiés durant ce travail de thèse suivant les mêmes évolutions que ceux plus épais présentés dans le [Chapitre I](#).

Il faudra cependant garder à l'esprit que la plupart résultats ne sont que représentatifs de l'état du matériau à l'instant suivant le dépôt. La suite du processus d'intégration peut apporter des changements de structure qui vont donc modifier les propriétés du film DLC, comme les études portant sur les recuits l'ont montré. Il a été remarqué que l'ajout d'azote lors du dépôt permet de minimiser ces variations, ce qui est prometteur pour l'utilisation des matériaux DLC en microélectronique.

Disposant donc d'une méthode de dépôt efficace et reproductible et sachant quelles propriétés attendre d'un film DLC en fonction des conditions de dépôt, il est désormais

possible d'intégrer ce matériau dans des dispositifs microélectroniques, tel que le transducteur ultrasonore développé par le CEA-Leti et présenté dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- 3 ROBERTSON, J. « Diamond-like amorphous carbon ». In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4 (2002), p. 129-281. doi : [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). [Voir pp. 1, 8, 13, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 49, 59, 78, 89, 95, 101, 129].
- 4 GRILL, A. « Diamond-like carbon : state of the art ». In : *Diamond and Related Materials* 8.2 (1999), p. 428-434. doi : [10.1016/S0925-9635\(98\)00262-3](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(98)00262-3). [Voir pp. 1, 13, 28, 78].
- 14 FERRARI, A. C. et ROBERTSON, J. « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 61 (2000), p. 14095-14107. doi : [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095). [Voir pp. 2, 57, 59, 61, 63, 84, 88, 92, 97, 108, 147].
- 31 MCKENZIE, D. R., MULLER, D. et PAILTHORPE, B. A. « Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991), p. 773-776. doi : [10.1103/PhysRevLett.67.773](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.773). [Voir pp. 16, 84].
- 36 CHHOWALLA, M. et al. « Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films ». In : *Journal of Applied Physics* 81.1 (1997), p. 139-145. doi : [10.1063/1.364000](https://doi.org/10.1063/1.364000). [Voir pp. 19, 26, 98].
- 54 DERRADJI, N. et al. « Nitrogen effect on the electrical properties of CN_x thin films deposited by reactive magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 482.1 (2005), p. 258-263. doi : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.137>. [Voir pp. 26, 102].
- 71 MATTOX, D. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., 2010. [Voir pp. 39, 90, 144].
- 89 CUI, W. et al. « Quantitative measurements of sp³ content in DLC films with Raman spectroscopy ». In : *Surface and Coatings Technology* 205.7 (2010), p. 1995-1999. doi : [10.1016/j.surfcoat.2010.08.093](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.093). [Voir pp. 62, 63, 119].
- 93 MATSUOKA, M. et al. « X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering ». In : *World Journal of Nano Science and Engineering* 2.2 (2012), p. 92-102. doi : [10.4236/wjnse.2012.22012](https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.22012). [Voir pp. 67, 101].
- 98 MAYADAS, A. F. et SHATZKES, M. « Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films : the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces ». In : *Phys. Rev. B* 1 (1970), p. 1382-1389. doi : [10.1103/PhysRevB.1.1382](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382). [Voir p. 85].
- 99 DAI, H., ZHAN, C. et DU, J. « Studies on the influence of sputtering power on amorphous carbon films deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering ». In : *Optik* 127.5 (2016), p. 2512-2515. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.154>. [Voir p. 88].
- 100 DAI, H. et al. « Characterization and properties of amorphous carbon coatings prepared by middle frequency pulsed unbalanced magnetron sputtering at different substrate bias ». In : *Applied Surface Science* 258.14 (2012), p. 5462-5466. doi : <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.039>. [Voir p. 92].

- 101 GIOTI, M. et LOGOTHETIDIS, S. « The effect of substrate bias in amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and monitored by in-situ spectroscopic ellipsometry ». In : *Diamond and Related Materials* 7.2 (1998), p. 444-448. doi : [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00297-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00297-5). [Voir p. 94].
- 102 AHMAD, I. et al. « Effect of substrate bias voltage and substrate on the structural properties of amorphous carbon films deposited by unbalanced magnetron sputtering ». In : *Thin Solid Films* 482.1 (2005). EMRS 2004, Symposium J, p. 45-49. doi : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.158>. [Voir p. 94].
- 103 MOUNIER, E. et al. « Effect of the substrate temperature on the physical characteristics of amorphous carbon films deposited by d.c. magnetron sputtering ». In : *Diamond and Related Materials* 5.12 (1996), p. 1509-1515. doi : [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(96\)00575-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00575-4). [Voir pp. 95, 114].
- 104 RODIL, S. et al. « Infrared spectra of carbon nitride films ». In : *Thin Solid Films* 420-421 (2002). Proceedings of the 29th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, p. 122-131. doi : [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00791-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00791-5). [Voir p. 101].
- 105 LI, J. et al. « Thermal stability of magnetron sputtering amorphous carbon nitride films ». In : *Vacuum* 72.3 (2003), p. 233-239. doi : [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(03\)00146-5](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(03)00146-5). [Voir p. 104].
- 106 VERDY, A. et al. « Carbon electrode for Ge-Se-Sb based OTS selector for ultra low leakage current and outstanding endurance ». In : *2018 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*. 2018, p. 6D.4-1-6D.4-6. doi : [10.1109/IRPS.2018.8353635](https://doi.org/10.1109/IRPS.2018.8353635). [Voir p. 112].
- 107 ZHOU, X. et al. « Structural analysis of amorphous carbon films by spectroscopic ellipsometry, RBS/ERDA, and NEXAFS ». In : *Applied Physics Letters* 110.20 (2017), p. 201902. doi : [10.1063/1.4983643](https://doi.org/10.1063/1.4983643). eprint : <https://doi.org/10.1063/1.4983643>. [Voir p. 113].
- 108 DAI, H. et al. « Structural, optical and electrical properties of amorphous carbon films deposited by pulsed unbalanced magnetron sputtering ». In : *Optik* 126.7 (2015), p. 861-864. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.02.047>. [Voir p. 114].
- 109 BURDEN, A. et al. « The stability of nitrogen-containing amorphous carbon films after annealing at moderate temperatures ». In : *Diamond and Related Materials* 7.2 (1998), p. 495-498. doi : [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00243-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00243-4). [Voir p. 116].
- 110 *Fabrication des wafer silicium*. Sil-Tronix Silicon Technologie. 2020. URL : <https://www.sil-tronix-st.com/fr/services/fabrication-des-wafers-silicium> (visité le 07/11/2020). [Voir p. 118].

Chapitre IV.

Matrices de transducteurs ultrasoniques à base de films DLC ultramincés

Ce chapitre sera consacré à la description d'un dispositif micro-électronique à base de DLC, développé au CEA-Leti. Il s'agit d'un réseau de microtransducteurs ultrasonores utilisant des membranes de carbone amorphe, d'épaisseurs nanométriques, suspendues au-dessus de cavités micrométriques. Ces dispositifs sont le fruit d'une collaboration entre plusieurs laboratoires du CEA-Leti. Trois départements sont associés dans ce projet, le Département des Plateformes Technologies (DPFT) (notre département), pour sa compétence en matériaux, le Département des Composants Silicium (DCOS), pour sa compétence en intégration et sur les MEMS et le Département Systèmes (DSYS) pour sa compétence en instrumentation acoustique et systèmes, c'est ce dernier département qui a été à l'initiative de ce projet, porté par Anne GHIS¹¹¹. Ce chapitre sera l'occasion de donner un exemple de mise en application des résultats présentés dans le chapitre précédent.

IV.1. Contexte et objectif

Un Transducteur Ultrasonique Micro-usiné Capacitif (CMUT, *Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducer*) est composé d'une cavité formée dans un substrat de silicium, recouverte par un film mince suspendu qui sert de membrane sur laquelle une couche métallisée agit comme électrode supérieure, conjointement avec le substrat de silicium qui sert d'électrode inférieure, le dispositif formant donc un condensateur.

Lorsque des ultrasons font se déplacer la membrane, cela entraîne un changement de la capacité du dispositif qui générera un signal alternatif. De cette façon, il fonctionne comme un récepteur d'ondes ultrasonores. À l'inverse, si un signal alternatif est appliqué à travers les électrodes polarisées, la membrane vibrante produira des ondes ultrasonores dans le milieu d'intérêt, le dispositif fonctionnant alors comme un émetteur d'ultrasons.

Les CMUTs étant des dispositifs micro-usinés, il est facile de construire des réseaux 2D de transducteurs à l'aide de cette technologie. Cela signifie qu'un grand nombre de CMUTs peuvent être inclus dans un réseau de transducteurs offrant une plus grande bande passante par rapport aux autres technologies de transducteurs¹¹². La fréquence de fonctionnement est proche de la fréquence de résonance et dépend donc de la taille de la cellule et de la rigidité du matériau utilisé comme membrane¹¹³.

L'élaboration d'un dispositif pouvant fonctionner hors de sa fréquence de résonance permet une plus grande flexibilité et serait une avancée majeure dans ce domaine.

Étendre la gamme de fréquences de fonctionnement peut permettre de combiner dans un même dispositif des fonctions ou des performances qui sont aujourd'hui assurées chacune par un capteur différent. En règle générale, en imagerie ou réflectométrie ultrasonore, plus la fréquence est basse, plus la portée est grande et plus la fréquence est élevée, plus les informations sont précises.

Pouvoir varier la fréquence des ultrasons sur le même capteur permet donc d'ajuster en temps réel le compromis précision/portée. Que ce soit pour l'imagerie médicale (à plusieurs MHz) ou pour la robotique (à quelques dizaines ou centaines de kHz), les avantages à considérer sont la compacité (un seul capteur) et l'unicité du positionnement dans la scène.

Une solution envisagée pour atteindre cet objectif est la réduction de l'épaisseur de la membrane, qui permettrait d'obtenir des déplacements importants hors de la résonance mécanique du matériau.

En effet, la loi de Hook pour les petits déplacements donne :

$$F = k \cdot \delta \quad (\text{IV.1})$$

Avec F la force appliquée en Pa, δ le déplacement en m, et k la constante de raideur. Dans le cas des membranes k peut être exprimé par :

$$k = \frac{E \cdot h^3}{C(1 - \nu^2)} \quad (\text{IV.2})$$

Avec E le module d'Young du matériau, ν son coefficient de poisson, h l'épaisseur de la membrane et C une constante dépendant de sa géométrie.

Ce qui donne :

$$\delta = F \cdot \frac{C(1 - \nu^2)}{E \cdot h^3} \quad (\text{IV.3})$$

Les déplacements de la membrane sont donc reliés à l'inverse du cube de son épaisseur.

Par exemple, passer d'une membrane de 1 μm à une membrane de 10 nm permet de multiplier le déplacement par 10^6 . Cela permet d'avoir des déplacements suffisamment importants pour générer ou détecter des ultrasons sans être obligé de fonctionner à la résonance, comme l'illustre la [Figure IV.1](#).

Les matériaux DLC permettent la réalisation de membranes ultrafines pouvant être intégrées dans des transducteurs ultrasoniques du fait de leur microstructure spécifique qui leur confère une grande flexibilité tout en gardant une bonne ténacité³. De premiers films d'épaisseur nanométriques ont été synthétisés à l'IRIG dès 2012 au moyen d'un réacteur de dépôts plasma à Résonance Cyclotron (ECR). Ces membranes ont démontré de larges déplacements, jusqu'à une centaine de nanomètres^{12,114}.

Cependant, l'utilisation d'un réacteur expérimental ne permettait pas d'avoir des films de carbone de qualité suffisante, de par la présence d'impuretés dans le dépôt, pour permettre l'industrialisation des dispositifs.

Ces résultats prometteurs ont conduit au dépôt de demandes de brevet^{115,116}. Ces brevets ont servi de base au projet interne CEA-Leti Microtransducteurs UltraSonores en Carbone Amorphe (MUSCA) dont le but est l'élaboration des ces membranes au moyen

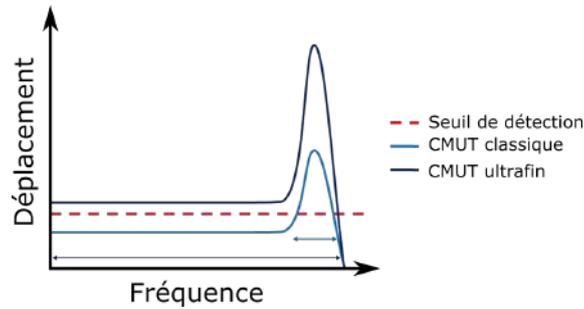


FIGURE IV.1. – Schéma de principe démontrant l'intérêt des dispositifs ultrafins.

Du fait de l'utilisation d'une membrane ultrafine, l'augmentation des déplacements permet leur détection hors de la plage de résonance.

Cela augmente la plage de fréquences utiles en comparaison à un dispositif classique.

d'un réacteur compatible avec l'environnement salle blanche en vue d'un futur transfert vers l'industrie.

Les résultats de ce travail de thèse ont été utilisés pour déterminer les recettes permettant d'élaborer des membranes fonctionnelles avec l'équipement de dépôt CLN 200 présenté dans le Chapitre II.

L'objectif est donc d'utiliser les connaissances sur les matériaux DLC présentées dans les chapitres précédents pour élaborer une membrane de 10 nm permettant la réalisation d'un dispositif CMUT fonctionnant hors de sa fréquence de résonance.

IV.1.1. Description des dispositifs

Les dispositifs de test utilisés pour cette étude exploratoire sont des réseaux de microtransducteurs de $10\mu\text{m}$ de diamètre, arrangés en réseau carré de 500×500 éléments. Un schéma du microtransducteur unitaire est présenté sur la Figure IV.2.

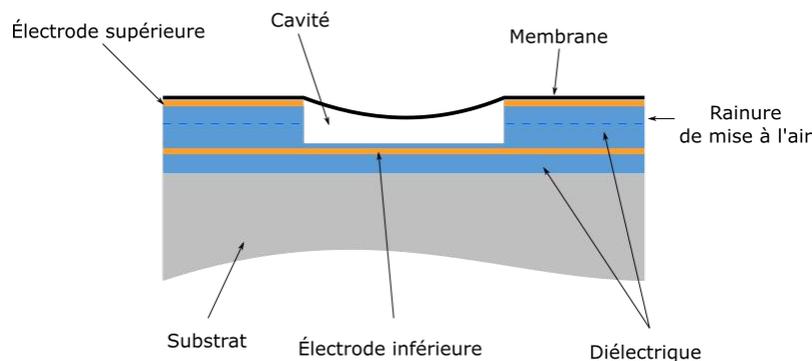


FIGURE IV.2. – Représentation schématisée de la structure d'un transducteur élémentaire.

La cavité fait $10\mu\text{m}$ de diamètre, et 900 nm de profondeur, l'isolation entre le fond de la cavité et l'électrode inférieure est assurée par $1\mu\text{m}$ de silice. Les électrodes inférieures et supérieures sont des films de Cr/Au/Cr de 100 nm d'épaisseur. La rainure assure l'équilibre des pressions de part et d'autre de la membrane.

Il est composé des éléments suivants :

- Une cavité de 800 nm de profondeur creusée dans une couche diélectrique (SiO_2)

de 1 μm d'épaisseur. Sous cet isolant se trouve l'électrode inférieure. Le fond de la cavité est donc isolé de l'électrode inférieure par 100 nm de diélectrique. Par-dessus la couche de 1 μm d'isolant se trouve une couche conductrice (Ti/Au/Cr) de 100 nm d'épaisseur, ouverte au niveau des cavités.

- Une membrane ancrée sur la périphérie de la cavité, reposant sur toute la surface conductrice supérieure du dispositif, et suspendue au-dessus de la cavité. La membrane est une bicouche de carbone amorphe (10 nm) recouverte de platine (5nm). Le platine a pour rôle d'assurer la conductivité électrique de la membrane.
- Les cavités en réseau sont reliées entre elles par des rainures de 1 μm de large qui se prolongent au-delà du réseau. La membrane reportée couvre toutes les cavités, mais ne couvre pas l'extrémité des rainures, ce qui assure la circulation de l'air. Au repos, les cavités sont à la pression atmosphérique, et la pression est équilibrée de part et d'autre de chacune des membranes.

La Figure IV.3 présente le réseau de microtransducteurs dans son ensemble.

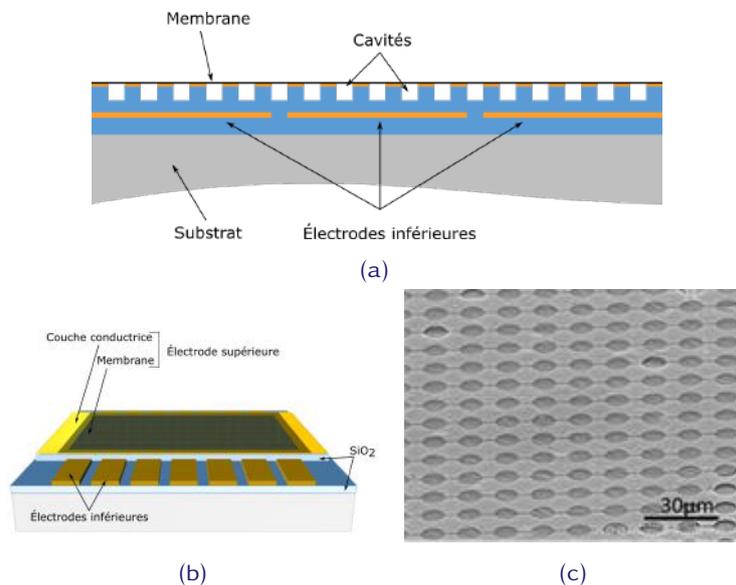


FIGURE IV.3. – Description du réseau de micro transducteurs.

(a) Schéma du réseau de transducteurs en vue latérale.

Les électrodes inférieures adressent chacune une partie des microtransducteurs, l'électrode supérieure est commune à tous.

(b) Vue générale du dispositif circuit de base + membrane

(c) Image MEB d'une partie des microtransducteurs. Les rainures horizontales reliant les cavités sont visibles.

Les électrodes inférieures sont un ensemble de 10 lignes de Ti/Au/Cr de 100 nm d'épaisseur, de 750 μm de large au pas de 800 μm . Chacune adresse 25000 microtransducteurs.

L'électrode supérieure est commune à tous. Elle est constituée de la membrane reportée de telle façon à ce que le platine soit en contact avec la couche conductrice présente au-dessus de la couche de diélectrique dans laquelle sont creusées les cavités.

IV.2. Élaboration des dispositifs

Les membranes de carbone amorphe (10 nm) déposées sur une couche de platine (5 nm) sont élaborées sur des plaques de 200 mm par la plateforme technologique du CEA-Leti.

L'utilisation du platine permet de garantir une conductivité électrique de la membrane. Ce métal a été choisi, car il résiste à la solution utilisée pour graver le nickel et l'empilement Ni/Pt est connu et maîtrisé par les équipes du DPFT.

Deux types de membrane carbone ont été utilisés, l'une ayant un taux de liaisons sp^3 de 40% et l'autre de 20%.

Les reports de membranes sur les dispositifs de base sont réalisés un par un sur des surfaces de l'ordre du cm^2 .

Sur les 250 000 microtransducteurs que compte chaque dispositif utilisé pour les tests acoustiques, le taux de microtransducteurs opérationnels (c'est-à-dire dont la membrane est en place et intègre) est estimé entre 80% et 100%.

IV.2.1. Élaboration des membranes

Pour permettre la suspension de la membrane sur les cavités, il est nécessaire de pouvoir décoller les membranes du substrat de silicium avant de les reporter. Pour cela, 600 nm de nickel sont déposés en préalable sur le substrat. En effet, comme le nickel utilisé adhère peu au silicium l'interface Ni-Si est la plus faible, ce qui permet de séparer du substrat l'empilement Ni/Pt/C, puis de graver le nickel pour reporter uniquement la membrane platine-carbone sur les cavités.

Pour la membrane à 20% de liaisons sp^3 , les études sur des films de DLC déposés à différentes températures, dont les résultats sont visibles sur le [Tableau III.10](#) présenté dans le chapitre [Chapitre III](#) (page 111) ont permis de déterminer que la gamme de température à cibler se situe autour de 300 °C. Cependant, lorsque les étapes suivant le dépôt du nickel se font à plus de 300 °C, une rigidification à l'interface Si/Ni a été observée. Cette rigidification est due à l'apparition d'une phase mixte et empêche le décollement de la membrane et donc son report.

Ainsi, il a été décidé d'utiliser des procédés à plus basses températures pour les dépôts, à savoir 250 °C pour le carbone. Une mesure XPS, présentée sur la [Figure IV.4](#) a déterminé que, pour de tels paramètres de dépôts, le carbone présente 18% de liaisons hybridées sp^3 .

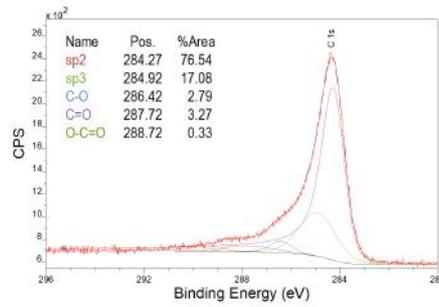


FIGURE IV.4. – Spectre C 1s haute résolution de la membrane déposée à 250 °C.
 Les positions et aires des différentes contributions sont visibles en haut à gauche.
 Le taux de liaisons sp^3 calculé est de 0,18.

Les paramètres de dépôt utilisés pour les deux types de DLC sont listés dans le Tableau IV.1.

TABLEAU IV.1. – Paramètres de dépôt utilisés pour la réalisation des membranes en DLC.

Épaisseur	Taux sp^3	Puissance	Débit d'argon	Pression	Température	Polarisation
10 nm	~ 40%	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	25 °C	- 20 V
10 nm	~ 20%	$1,4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	40 sccm	$1,1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$	250 °C	- 20 V

IV.2.2. Report des membranes

Le procédé de transfert utilisé pour reporter les membranes est représenté sur la Figure IV.5.

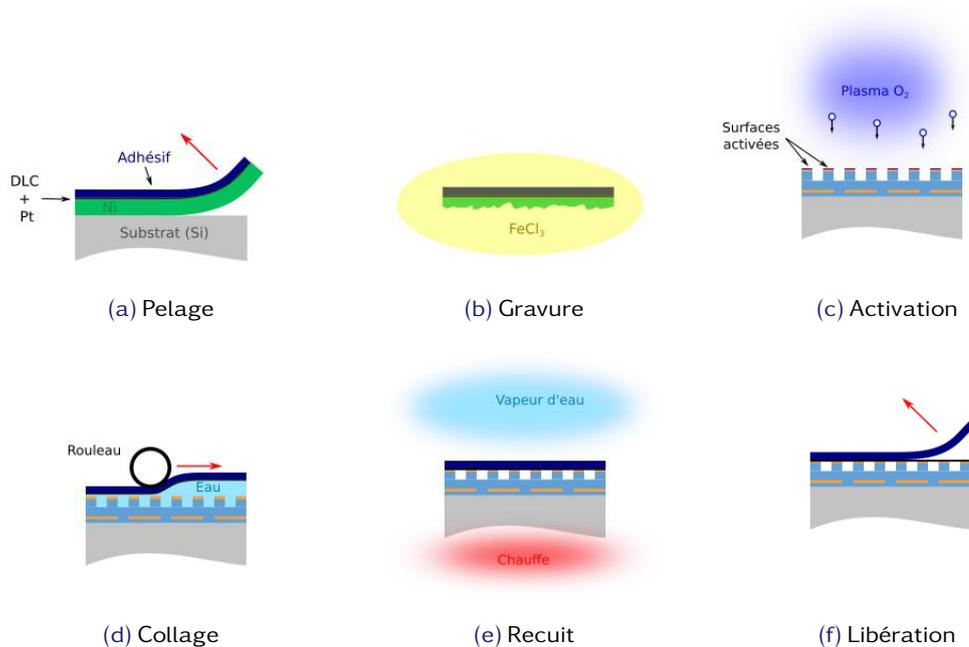


FIGURE IV.5. – Report de la membrane DLC sur les circuits.

Ce procédé se fait en plusieurs étapes qui sont détaillées si dessous :

- (a) Un polymère adhésif est appliqué sur la plaque sur lequel le DLC a été déposé. Cet adhésif présente un décollement activé thermiquement. Le pelage de l'adhésif permet de retirer le DLC et le nickel, car l'interface Ni/Si est la plus faible. Le pelage doit se faire précautionneusement pour éviter la création de fissures.
- (b) Le Nickel est gravé dans un bain de FeCl₃ et rincé soigneusement pour éviter tout risque de contamination.
- (c) Une préparation de surface (nettoyage + plasma O₂/Ar) est appliquée sur le substrat cible afin de favoriser l'adhésion du DLC sur le substrat.
- (d) L'empilement DLC plus adhésif est reporté sur le substrat cible. Une goutte d'eau est déposée à la surface afin de favoriser l'adhésion du DLC sur le substrat cible.
- (e) En chauffant l'empilement à 100°C, l'eau est évaporée et l'adhésif perd son pouvoir adhésif.
- (f) L'adhésif est retiré ce qui libère les dispositifs CMUT.

IV.3. Caractérisation

IV.3.1. Analyse des membranes

Afin de pouvoir observer et étudier la forme et le profil des membranes, nous utilisons un Microscope à holographie numérique (DHM, *Digital Holographic Microscope*) permettant de reconstruire la topographie d'un composant à partir de l'intensité et du déphasage d'une source lumineuse, ce qui permet d'extraire l'état de flexion initiale des membranes. Le fonctionnement du DHM est expliqué en [Annexe A.5](#)

La [Figure IV.6](#) présente une image de phase d'un réseau de membranes. Sur cette image on peut observer des nuances de gris nous donnant des informations sur la position hors plan de chaque partie du réseau.

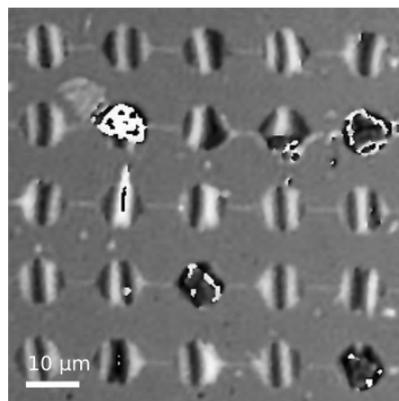


FIGURE IV.6. – Image de phase du composant CMUT avec une membrane à 40% sp^3 .

Les membranes montrent des zones plus ou moins contrastées signifiant une déformation importante due à des plissements. Le profil de déformation d'une des cellules, présenté sur la [Figure IV.7](#) permet de voir que la membrane est fortement plissée, l'amplitude de la déformation est de 180 nm pour le plis le plus important.

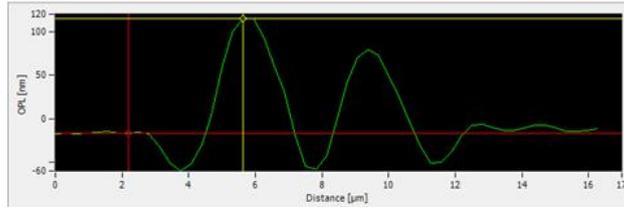


FIGURE IV.7. – Profil de déformation pour la membrane à 40% sp^3 .

Ces déflexions sont dues aux contraintes compressives induites par la méthode de dépôt, le carbone au dessus des cavités se plisse en s'étendant pour relâcher une partie de ces contraintes.

Une seconde mesure, présentée sur la Figure IV.8, a été réalisée sur le composant avec une membrane de carbone possédant 20% de liaisons sp^3 .

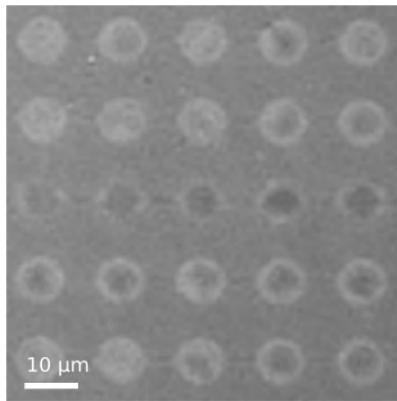


FIGURE IV.8. – Image de phase du composant CMUT avec une membrane à 20% sp^3 .

Celle-ci montre un comportement différent où les déformation ne sont pas dues à des plis et sont moins importantes, comme le montre le profil présenté sur la Figure IV.9.

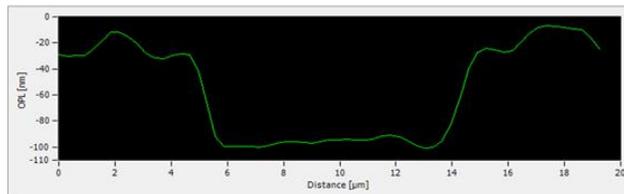


FIGURE IV.9. – Profil de déformation pour la membrane à 20% sp^3 .

La membrane avec environ 20% de liaisons sp^3 s'est collée sur les bords de la cavité ce qui a abaissé sa surface d'environ 70 nm, mais cette dernière est restée plane.

Comme pour obtenir la membrane à 20% de sp^3 une température de 250 °C a été utilisée (au lieu d'un dépôt à température ambiante pour la membrane à 40% de sp^3) celle-ci est moins contrainte, car l'augmentation de la température de dépôt permet de relâcher les contraintes comme cela a été montré à la Section III.2.4.

Comme les membranes DLC avec 20% de liaisons sp^3 sont de meilleure qualité, c'est cette composition qui a été retenue.

IV.3.2. Validation d'un fonctionnement hors de la résonance

Pour déterminer si les CMUT à base de membranes DLC de 10 nm permettent d'atteindre l'objectif d'un fonctionnement hors de la résonance, il faut maintenant effectuer les caractérisations acoustiques nécessaires. Pour cela, la fréquence de résonance des dispositifs sera tout d'abord déterminée, puis leur fonctionnement en mode émission et réception d'ultrasons hors de cette fréquence sera démontré.

IV.3.2.1. Détermination de la résonance

Des mesures d'impédance ont été effectuées afin de déterminer la réponse de la capacité des dispositifs en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été réalisées au moyen d'un analyseur d'impédance *Agilent 4294A* associé à une sonde d'impédance *Agilent 42941A*. Le composant est placé dans un support permettant de connecter les deux électrodes du réseau de CMUTs à la sonde à travers un connecteur coaxial de type SMA. Ce banc de test permet de faire des mesures à des fréquences comprises entre 40 Hz et 110 MHz avec une tension alternative allant de 1 mV à 1 V. La [Figure IV.10](#) montre la réponse de la capacité d'un réseau de CMUTs en fonction de l'évolution de la fréquence du signal d'entrée.

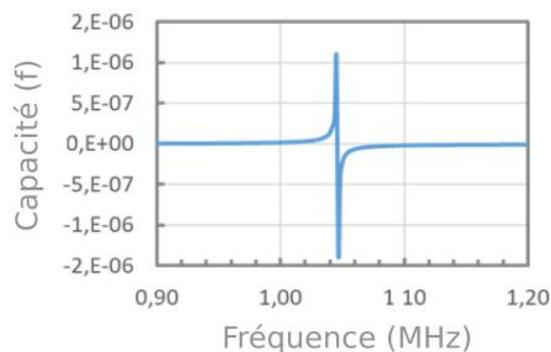


FIGURE IV.10. – Mesure d'impédance d'un réseau de CMUTs. La résonance mécanique est atteinte à 1,05 MHz.

Cette mesure met en évidence une fréquence de résonance du réseau de CMUTs à 1,05 MHz. Pour la suite de l'étude, les caractérisations seront faites pour des fréquences nettement inférieures, de façon à démontrer la capacité de fonctionnement hors de la résonance des dispositifs.

IV.3.2.2. Validation de l'émission d'ultrasons

Pour valider la preuve de concept des dispositifs, leur capacité à émettre et à recevoir des ultrasons a été vérifiée.

Pour l'émission le montage expérimental décrit dans la [Figure IV.11](#) a été utilisé.

Dans cette configuration, l'émetteur et le détecteur sont face à face, sur le même axe, et à 5cm de distance l'un de l'autre. Cette distance est choisie supérieure à la limite

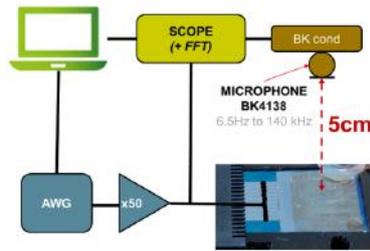


FIGURE IV.11. – Schéma de principe de la configuration du banc de test pour la mesure de l'émission ultrasonore des réseaux de microtransducteurs

de champ proche aux fréquences étudiées¹. L'émetteur reçoit comme signal d'entrée un train d'impulsions de quelques périodes, d'enveloppe rectangulaire. Le signal ultrasonore détecté est alors observé sur l'oscilloscope avec un retard correspondant à la propagation du son sur la distance qui sépare l'émetteur du récepteur. La Figure IV.12 montre le signal d'excitation du réseau par un train d'impulsions court de 5 impulsions à 70 kHz et de 80 V d'amplitude crête à crête.

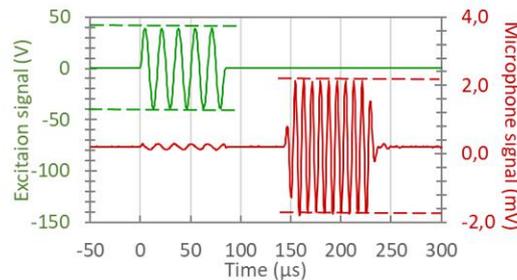


FIGURE IV.12. – Validation de l'émission ultrasonore.

En vert, le signal d'excitation du réseau de microtransducteurs, en rouge le signal fourni par le microphone et numérisé par l'oscilloscope. L'oscilloscope mesure un train d'impulsions de 140 kHz décalé d'environ 150 µs de celui émis à 70 kHz par le réseau de microtransducteurs.

Le signal issu du microphone est un train de 10 impulsions à 140 kHz, décalé dans le temps de 150 µs. L'enveloppe bien rectangulaire du signal ultrasonore mesuré par le microphone est remarquable : la réponse du réseau de microtransducteurs est immédiate, le signal émis suit immédiatement les variations de la force électrostatique appliquée aux CMUT. Il n'y a pas de temps d'établissement ni de temps d'extinction du signal ultrasonore comme dans le cas de transducteurs résonnants. De ce fait, des impulsions très courtes peuvent être émises, ce qui est une performance originale et valorisante par rapport aux autres MEMS ultrasonores

1. La zone de champ proche, ou zone de Fresnel, est un cylindre de diamètre D et de longueur $\frac{v \cdot D^2}{4c}$, où v est la fréquence de l'onde et c sa célérité dans le milieu de propagation. À l'intérieur de cette zone le champ ultrasonore est trop hétérogène pour que les valeurs mesurées aient une signification.

Les dispositifs CMUT à base de membrane DLC de 10 nm sont capables d'émettre des ultrasons à 140 kHz et leur résonance est de 1,05 MHz, le fonctionnement en émission hors de la résonance est donc bien démontré.

IV.3.2.3. Validation de la détection d'ultrasons

Les variations de la capacité des membranes sont déterminées d'après la mesure du déplacement des charges lorsque la membrane vibre. Cela implique que la capacité soit chargée. Pour ce faire, le montage présenté sur la Figure IV.13 a été utilisé avec la capacité parasite du fond des cavités, préchargée par une tension continue de 20 V avant les mesures.

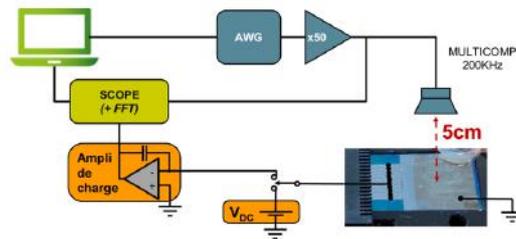


FIGURE IV.13. – Schéma de principe de la configuration du banc de test pour la mesure de la détection ultrasonore des réseaux de microtransducteurs.

La distance entre émetteur et récepteur est de 5 cm. L'excitation est un train d'impulsions à 203kHz appliqué au haut-parleur. Le signal détecté est également un train d'impulsions à 203kHz. Les formes d'ondes enregistrées sont présentées Figure IV.14.

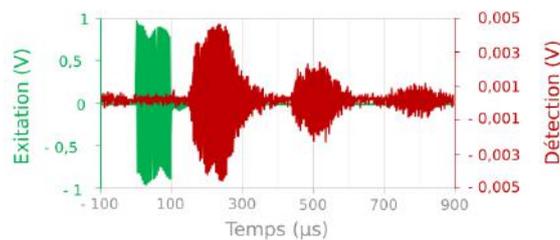


FIGURE IV.14. – Validation de la détection ultrasonore.

En vert, le signal d'excitation du réseau de microtransducteurs, en rouge le signal fourni par le microphone et numérisé par l'oscilloscope. L'oscilloscope mesure un train d'impulsions de 140 kHz décalé d'environ 150 µs de celui émis à 70 kHz par le réseau de microtransducteurs.

Comme le haut-parleur est une céramique résonnante, donc le train d'impulsions ultrasonores émis par le haut-parleur et détecté par le réseau de microtransducteurs n'a pas une enveloppe rectangulaire.

Comme pour l'émission, le retard entre le signal d'émission et le signal de détection permet de s'assurer que la réponse identifiée dans le signal de mesure est bien un signal acoustique, le retard doit correspondre à la durée de propagation dans l'air entre le haut-parleur et le réseau de microtransducteurs. Le premier train d'impulsions mesuré est bien retardé de 150 µs par rapport au train d'impulsions d'excitation. Ensuite on observe

des réponses secondaires, espacées d'environ 300 μs , et qui correspondent à des échos multiples entre le boîtier récepteur et la surface ou le support du haut-parleur. Au total jusqu'à 6 échos sont discernables (seulement deux sont visibles sur la Figure IV.14), ce qui correspond pour le dernier à une détection à une distance de 60 cm à 200 kHz.

L'expérience est purement qualitative, car la charge instantanée de la capacité parasite exploitée est inconnue. Son niveau de charge dépend du temps et de la tension avec lesquels cette capacité a été préchargée; de plus elle se décharge avec le temps, donc au cours des mesures. De ce fait, en l'absence de possibilité de quantifier les performances en détection correctement, nous n'avons pas pris en compte ni les caractéristiques de l'amplificateur de charge ni les caractéristiques du haut-parleur.

Le point remarquable de ces mesures est que les signaux sont clairement identifiables et supérieurs au bruit jusqu'au sixième écho. La cohérence du signal mesuré avec l'onde acoustique est avérée. La déflexion des membranes ultraminces « suit » donc, en temps réel, les variations de pression incidente. Cela signifie que les microtransducteurs sont sensibles à la pression incidente, et non saturés par le bruit acoustique ou ultrasonore ambiant. Le signal de réponse du détecteur est donc cohérent avec le signal source, et non perturbé par d'éventuels phénomènes non linéaires ou de résonance.

Les dispositifs CMUT à base de membrane DLC de 10 nm sont capables de détecter des ultrasons à 140 kHz et leur résonance est de 1,05 MHz, le fonctionnement en détection hors de la résonance est donc bien démontré.

IV.3.2.4. Détermination de la fonction de transfert

Il faut maintenant vérifier que le réseau de CMUT est bien capable de fonctionner sur une gamme de fréquences hors résonance et non pas juste à des fréquences discrètes.

Il s'agit donc de mesurer la fonction de transfert globale (électrique \rightarrow acoustique \rightarrow électrique) des microtransducteurs en fonction de la fréquence. Pour ce faire le montage présenté sur la Figure IV.15 a été utilisé.

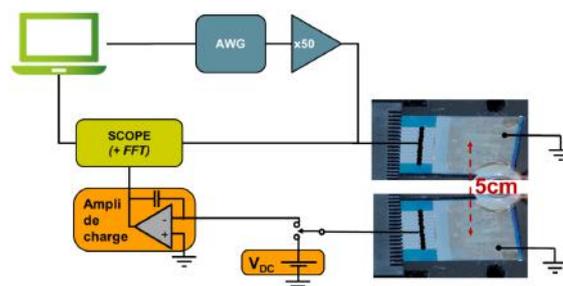


FIGURE IV.15. – Schéma de principe de la configuration du banc de test pour la mesure de la détection ultrasonore des réseaux de microtransducteurs.

Deux réseaux de CMUT sont utilisés, car les mesures avec un microphone ou un haut-parleur sont limitées aux fréquences d'usage de ces éléments. Il faudrait disposer d'un jeu de microphones et haut-parleurs permettant de couvrir toute la plage de fréquences jusqu'au-delà du MHz pour mener l'exploration de la plage de fréquences. En revanche, dans la configuration où l'émission et la détection sont toutes les deux assurées par

un réseau de microtransducteurs il est possible de varier la fréquence des ultrasons de façon continue et jusqu'au-delà de la fréquence de résonance.

La Figure IV.16 présente l'acquisition d'un train d'impulsions.

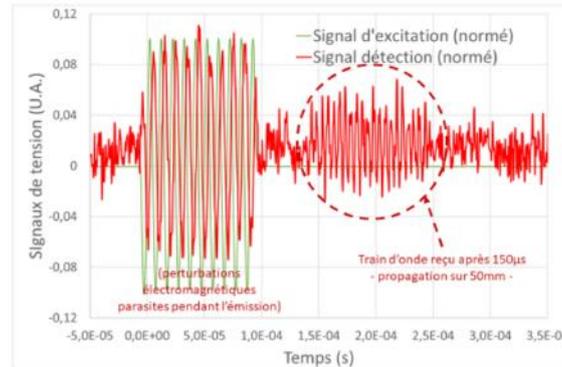


FIGURE IV.16. – Détection par un réseau de CMUT d'un train d'impulsions émis par un autre réseau de CMUT. En vert le signal d'excitation 10 impulsions à 100 kHz, en rouge le signal de détection issu de l'amplificateur de charge, 20 impulsions à 200 kHz.

Un signal parasite synchrone du signal d'excitation apparaît dans le signal de détection. Ce sont les perturbations électromagnétiques émises par le réseau de microtransducteurs excités pour l'émission et captées par le réseau de réception.

Cet effet est d'autant plus fort que les deux réseaux sont proches et que les ouvertures de leurs blindages respectifs se font face. Le design des électrodes et du composant en général est à corriger pour minimiser cet effet d'antenne.

Le signal acoustique en réception se distingue cependant très nettement de ces perturbations, grâce au délai de propagation et au doublement de fréquence.

On peut noter que l'enveloppe du train d'impulsions détecté apparaît rectangulaire, ce qui conforte la réalité du fonctionnement non résonnant du comportement des membranes.

Pour mesurer la fonction de transfert, le montage présenté sur la Figure IV.15 est utilisé.

Pour cette mesure, le générateur de fonction balaie la plage de fréquence de 0 kHz à 1 MHz point par point, à tension de consigne constante. Le niveau du signal de détection et la tension crête-crête du signal d'excitation sont mesurés pour chaque valeur de fréquence par l'oscilloscope.

La grandeur analysée est la valeur efficace (*RMS*) de la transformée de Fourier rapide du signal de détection à la valeur 2ω .

Le résultat de ces mesures (mesures brutes, sans aucun traitement des données) est présenté sur la Figure IV.17.

Les courbes représentent les mesures faites à l'oscilloscope, de la tension V_{cc} appliquée au réseau émetteur ainsi que de la tension mesurée en sortie de l'amplificateur de charge, quand la propagation des ultrasons est libre et quand un obstacle mécanique à la propagation des ultrasons est placé entre les deux réseaux pour bloquer la propagation des ultrasons

Ces mesures sont toutes tracées en fonction de la fréquence du signal d'excitation, qui varie de 10 kHz à 1 Mhz, ce qui donne une fréquence ultrasonore de 20 KHz à 2 Mhz.

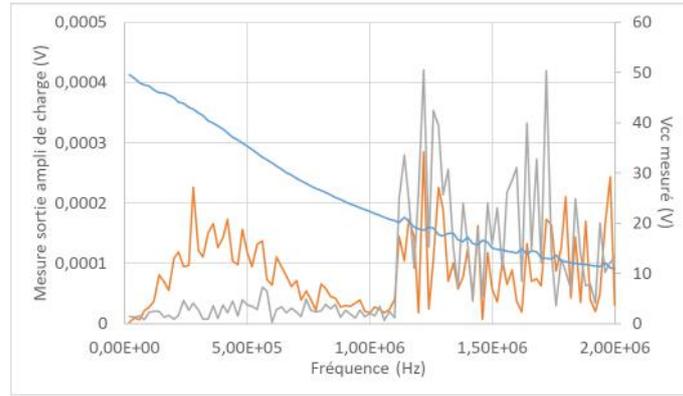


FIGURE IV.17. – Mesures (données brutes) de la fonction de transfert entre deux réseaux de microtransducteurs. Les fréquences de l'axe horizontal sont les fréquences ultrasonores. La courbe orange est la mesure de la sortie de l'amplificateur de charge lorsque la propagation est libre, la courbe grise est la mesure de l'amplificateur de charge dans la configuration où la propagation des ultrasons est empêchée, la courbe bleue est la mesure de la tension d'excitation appliquée à l'entrée du boîtier émetteur. La tension V_{cc} nominale est 50 V.

Un premier constat est qu'à partir de 1.1MHz de fréquence ultrasonore, les trois signaux semblent perdre leur cohérence, même le signal V_{cc} mesuré. Cela peut être dû à une mauvaise configuration du banc de mesure, à des perturbations électromagnétiques, ou à d'autres causes non identifiées.

Un effet propre aux réseaux de microtransducteurs semble a priori peu probable, car cette perte de cohérence est visible à la fois sur le signal d'excitation de réseau émetteur des ultrasons et sur le signal mesuré en sortie du réseau détecteur, alors que la propagation des ultrasons de l'un à l'autre était empêchée. Cependant, il est à noter que ce comportement se produit justement à partir de la fréquence de la résonance des réseaux.

Le deuxième constat est que la tension d'excitation décroît significativement sur la plage de fréquences observée. Cela est dû à la capacité structurelle (3 nF) du réseau émetteur, combinée à une limitation en courant de l'amplificateur de tension x50.

Comme le niveau de pression émis évolue en fonction du carré de l'amplitude de la tension appliquée $(V_{cc}/2)^2$, il est possible de corriger les niveaux de signal mesurés et de calculer le signal obtenu si la tension d'excitation avait été constante sur toute la plage de mesure, en utilisant l'équation suivante :

$$S_{corr}(\nu) = \frac{S_{exp} \cdot \left(\frac{V_{cc}(\nu_0)}{2}\right)^2}{\left(\frac{V_{cc}(\nu)}{2}\right)^2} \quad (IV.4)$$

Dans laquelle ν est la fréquence ultrasonore considérée, S est le signal de détection, V_{cc} est la tension crête-crête mesurée à l'entrée du boîtier d'excitation (donc à la fréquence $\nu/2$), et $V_{cc}(\nu_0) = 50V$ est la tension crête-crête aux basses fréquences. Cette courbe corrigée est présentée sur la Figure IV.18.

Cette correction à partir des valeurs V_{cc} mesurées est encore sous-évaluée, car il aurait fallu pouvoir mesurer la valeur de la tension d'excitation effectivement appliquée aux bornes des cavités.

Cette tension effectivement appliquée est inférieure à la tension V_{cc} mesurée en raison des résistances internes d'accès aux cavités, qui n'ont pas pu être mesurées.

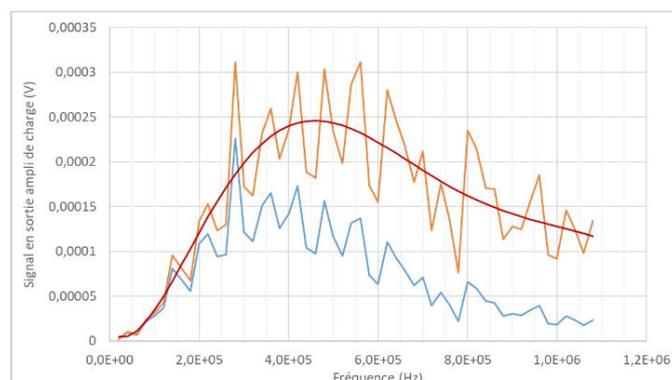


FIGURE IV.18. – Mesures de la fonction de transfert entre deux réseaux de CMUT avec correction du signal brut mesuré pour tenir compte de la tension effectivement appliquée à l'entrée du boîtier émetteur. En bleu : signal brut mesuré en sortie de l'amplificateur de charge, en orange : signal corrigé selon l'Équation (IV.4). En rouge : l'ajustement paramétrique polynomial de la courbe orange.

Les irrégularités de ces courbes sont dues aux échos sur l'environnement. Cela se vérifie en déplaçant un objet proche du montage du montage, les nouvelles acquisitions ont la même forme générale, mais pas les mêmes irrégularités.

Nous considérons les valeurs approchées par un ajustement paramétrique polynomial de la courbe. En première approximation considérant la membrane comme un piston, la variation de charge est proportionnelle à la pression incidente.

Si on suppose un fonctionnement en régime linéaire pour l'émission et pour la détection, alors, à tension d'excitation constante, la fonction de transfert est linéaire avec la fréquence. Ce n'est pas ce qui est observé Figure IV.17, où un maximum de la fonction de transfert est visible vers 500 KHz. La sous-évaluation de la tension d'excitation appliquée participe à cette décroissance entre 500 KHz et 1 Mhz, mais ce n'est peut-être pas le seul facteur.

Les mesures ont été effectuées sur des dispositifs non optimisés, ni en géométrie ni en procédé de fabrication. La présence d'une capacité parasite incontrôlable dans le circuit d'excitation notamment rend insignifiante toute approche quantitative.

Cependant, la Figure IV.18 montre bien que les dispositifs fonctionnent sur toute une plage de fréquences allant de 10 kHz à 1,05 MHz, leur fréquence de résonance.

Les dispositifs CMUT utilisant une membrane de 10 nm en DLC avec 20% de liaisons sp^3 sont donc bien capables de fonctionner sur toute une plage de fréquence hors de leur résonance.

IV.4. Conclusion et perspectives

Ces dispositifs sont une preuve de concept et d'intérêt de réseaux de transducteurs ultrasonores équipés de membranes vibrantes d'épaisseur nanométriques en carbone

amorphe.

- Un film de DLC de 10 nm d'épaisseur et comportant 20% de liaisons sp^3 , déposé par pulvérisation cathodique magnétrons suivant des paramètres définis durant ce travail de thèse (élaboration à 250 °C) répond au cahier des charges de la membrane des CMUTs
- Les preuves de concept ont été établies, La transduction ultrasonore hors résonance fonctionne effectivement avec des membranes ultraminces
- Les procédés technologiques clés ont été identifiés et paramétrés

Il a été démontré que les particularités du comportement de ces membranes autorisent les transducteurs à fonctionner utilement en mode non résonnant, tant pour les fonctions d'émission d'ultrasons que de détection de ces ultrasons sur une plage de fréquence allant de 10 kHz à 1,05 MHz, leur fréquence de résonance.

Les études des procédés de report ont mis en évidence les conditions nécessaires pour la faisabilité de reports de membranes nanométriques à l'échelle de composants de quelques centimètres carrés ou de plaques entières. Il apparaît que les états de surface sont un élément clé pour la réussite de ces opérations. L'état de surface des composants pionniers disponibles pour ce projet n'était pas suffisant.

Un procédé a été identifié qui devra permettre des reports à l'échelle de la plaque sur des plaques de base élaborées par la plateforme technologique du CEA-Leti, ce qui garantira des états de surface maîtrisés et favorables à la réussite des opérations de report.

La mesure des amplitudes de déflexion en dynamique était indispensable à l'établissement d'un modèle décrivant le fonctionnement physique des transducteurs élémentaires, préalable à une optimisation de leur design et du design des réseaux. Ces mesures n'ont pu être effectuées, en raison de retards dans la disponibilité du matériel nécessaire, seules des mesures de profil de membrane en statique et des mesures d'impédance ont pu être menées.

Les dispositifs disponibles ne permettaient pas de chiffrer les performances en transduction ultrasonores en raison d'un défaut structurel (capacité parasite en série). Les quelques mesures obtenues sont sous-évaluées par rapport au potentiel de dispositifs optimisés, elles sont cependant déjà très satisfaisantes.

Il est apparu qu'un nouveau design et un nouveau procédé de fabrication devaient être implémentés pour obtenir des composants optimisés.

En particulier il est important de disposer de circuits de base avec un état de surface propre pour pouvoir faire des reports avec des procédés maîtrisés en salle blanche, et de supprimer la capacité parasite présente au fond de chaque cavité pour les adresser directement.

Un nouveau procédé de réalisation qui permettrait de s'affranchir d'une première partie des problèmes liés aux premiers dispositifs serait le suivant :

- Substrat verre (ou isolant)

- Électrodes en aluminium
- Ouverture en face avant des contacts pour les électrodes inférieures.

Le report se fera ensuite à l'échelle de la plaque. Une membrane de carbone amorphe sera reportée sur tous les réseaux, et tous les microtransducteurs en une seule opération de transfert. Nous avons vérifié que les membranes suspendues au-dessus des cavités de μm supportaient les opérations de photolithographie, ce qui permet les ouvertures de contacts après les opérations de report, et la découpe des échantillons.

En ce qui concerne l'aspect matériau DLC, les pistes d'amélioration sont :

- Utiliser les résultats reportés sur le [Tableau III.10](#) présenté à la page 111 du [Chapitre III](#) pour élaborer un carbone suffisamment conducteur pour s'affranchir du film métallique conducteur, ou a défaut évaluer la possibilité de remplacer le platine par un métal plus abondant.
- Cependant, il faut veiller à conserver les propriétés d'élasticité du matériau actuel et le faible niveau de contraintes du matériau à 20% de liaisons sp^3 . Pour cela, un matériau DLC en bicouche est envisageable, l'une assurant la conduction et l'autre les propriétés mécaniques.
- Lors de ce travail de thèse, l'étude détaillée de l'uniformité des contraintes sur l'ensemble d'une plaque de 200 mm n'a pas pu être réalisée à cause d'un équipement en panne. Cette étude est néanmoins nécessaire pour vérifier si la méthode de dépôt n'induit pas un profil de contraintes particulier lié au magnétron⁷¹. Le cas échéant il est possible que la totalité des plaques ne puisse pas être utilisée. Cependant comme il a été vu dans la [Section III.2.4](#), l'augmentation de la température du substrat permet de relâcher les contraintes. Il existe donc un levier permettant de mitiger ce problème, s'il apparaît.

Un nouveau design optimisé pourra être étudié, sur la base d'un modèle physique. Les éléments manquent encore pour construire ce modèle physique :

- Les caractéristiques du carbone amorphe nanométrique (module de Young)
- La tension dans la couche de carbone synthétisée

Il est possible d'ajuster un modèle sans connaître ces grandeurs, mais il faut alors connaître d'autres données, comme l'amplitude de déflexion des membranes selon la force appliquée. Avec un tel modèle, il sera possible d'optimiser la profondeur et le diamètre des cavités ainsi que la largeur des rainures.

La nouvelle conception des réseaux devra également optimiser le design des électrodes de façon à minimiser la capacité statique des réseaux ainsi que les perturbations électromagnétiques par effet d'antenne.

Bibliographie

- 3 ROBERTSON, J. « Diamond-like amorphous carbon ». In : *Materials Science and Engineering : R : Reports* 37.4 (2002), p. 129-281. doi : [10.1016/S0927-796X\(02\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0). [Voir pp. 1, 8, 13, 15, 16, 18, 22, 26, 27, 49, 59, 78, 89, 95, 101, 129].
- 12 THIBERT, S., DELAUNAY, M. et GHIS, A. « Carbon-metal vibrating nanomembranes for high frequency microresonators ». In : *Diamond and Related Materials* 81 (2018), p. 138-145. doi : <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.12.005>. [Voir pp. 2, 129].
- 71 MATTOX, D. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Elsevier Inc., 2010. [Voir pp. 39, 90, 144].
- 111 GHIS, A. et al. « High Density Arrays of Carbon Nanomembrane Ultrasonic MEMS ». In : *2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*. 2019, p. 2148-2152. doi : [10.1109/ULTSYM.2019.8925677](https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2019.8925677). [Voir pp. 128, 148].
- 112 ORALKAN, O. et al. « Capacitive micromachined ultrasonic transducers : next-generation arrays for acoustic imaging? » In : *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 49.11 (2002), p. 1596-1610. doi : [10.1109/TUFFC.2002.1049742](https://doi.org/10.1109/TUFFC.2002.1049742). [Voir p. 128].
- 113 LEE, J. et FENG, P. X. .-. « High frequency graphene nanomechanical resonators and transducers ». In : *2012 IEEE International Frequency Control Symposium Proceedings*. 2012, p. 1-7. doi : [10.1109/FCS.2012.6243742](https://doi.org/10.1109/FCS.2012.6243742). [Voir p. 128].
- 114 THIBERT, S., GHIS, A. et DELAUNAY, M. « AFM study of 2D resonators based on Diamond-Like-Carbon ». In : *2016 IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*. 2016, p. 479-482. doi : [10.1109/NANO.2016.7751323](https://doi.org/10.1109/NANO.2016.7751323). [Voir p. 129].
- 115 GHIS, A. et DELAUNAY, M. « UMems having amorphous carbon membrane ». EP3216753. 2018. [Voir p. 129].
- 116 GHIS, A. et DELAUNAY, M. « Ultrasonic transducer with vibrating membrane with capacitive effect at high bandwidth ». EP3670004. 2019. [Voir p. 129].

Conclusion générale

Ce travail de thèse a permis une étude de l'évolution de la structure et des propriétés de films DLC d'épaisseur nanométrique déposés par un équipement de PVD. Ces études visent à mieux connaître ces matériaux pour pouvoir proposer différents procédés de dépôt en fonction des propriétés visées pour des intégrations dans des dispositifs microélectroniques pouvant être transférés à des partenaires industriels du CEA.

Pour cela, un équipement de PVD par pulvérisation cathodique magnétron a été sélectionné, car c'est une des méthodes de dépôt parmi celles les plus utilisées dans l'industrie microélectronique du fait de sa simplicité, sa fiabilité, sa versatilité et son faible coût. De plus, les nombreux paramètres d'entrée accessibles, tels que la puissance de dépôt, la température du substrat, la composition du plasma et l'ajout de post-ionisation permettent autant d'études en n'utilisant qu'un seul équipement. Les effets de chacun de ces paramètres sur les propriétés des DLCs déposés ont été étudiés. L'étude de la structure des matériaux DLC a été faite en combinant des analyses de spectroscopie Raman et XPS. La spectroscopie XPS a permis de déterminer la répartition des hybridations sp^2 et sp^3 dans le matériau et l'analyse des pics D et G par spectroscopie Raman, permet quant à elle d'obtenir des informations sur l'organisation des liaisons sp^2 . Ces informations complémentaires donnent une idée de la microstructure du matériau, notamment de l'ordre à courte distance qui est déterminant au niveau des propriétés des DLC.

Les différentes études menées durant ce travail de thèse ont montré que les films DLC d'épaisseurs nanométriques déposés par pulvérisation cathodique assistée par magnétron ont des propriétés dépendantes de leur structure, cette dernière étant elle-même modulable par la variation des paramètres de dépôt.

- Lorsque les paramètres de dépôt sont choisis de façon à favoriser l'ordre dans le matériau, *i.e.* favoriser la fraction de liaisons sp^2 et leur regroupement en cycles graphitiques, ce qui est le cas quand la température du substrat est augmentée, les propriétés des films de carbone amorphe se rapprochent de celle du graphite avec une diminution de la densité et de la résistivité accompagnée par un relâchement des contraintes compressives résiduelles.
- À l'inverse, l'introduction de désordre dans les films due à l'augmentation du nombre de liaisons sp^3 , obtenue en effectuant les dépôts à plus forte puissance ou avec une polarisation du substrat, a l'effet opposé et résulte en une augmentation de la densité, de la résistivité et des contraintes. Cependant, il a été remarqué que dans le cas où l'énergie des espèces participant au dépôt est suffisamment élevée la conversion de liaisons sp^3 en liaisons sp^2 vient contrebalancer l'introduction de désordre et impose des propriétés graphitiques. Il faut donc être vigilant et déterminer précisément les paramètres de dépôt si les propriétés recherchées dépendent d'un taux de liaisons sp^3 élevé.
- Dans le cas de l'ajout d'azote dans le plasma, les propriétés des films a-C:N sont

aussi régies par le type de liaisons entre les atomes de carbones et d'azote. Pour de faibles concentrations d'azote les liaisons C-N permettent d'apporter un électron supplémentaire ce qui diminue la résistivité. Lorsque la proportion d'azote augmente des liaisons nitriles apparaissent qui elles désorganisent les regroupements de cycles graphitiques ce qui augmente la résistivité.

- Après recuit, les films a-C voient leur structure et leurs propriétés se rapprocher de celles du graphite. Dans le cas de films a-C:N cet effet est moins important, car les liaisons C-N sont plus stables thermiquement.

Ces résultats montrent donc bien que :

- D'une part, l'utilisation d'un équipement de pulvérisation cathodique magnétron permet bien, via l'ajustement des paramètres du dépôt, de moduler la structure et les propriétés des matériaux DLC d'épaisseurs nanométriques. Cependant comme les spécifications de l'équipement de dépôt, notamment la géométrie du réacteur ont une influence notable sur les films DLC déposés, ses résultats ne sont pas directement transposables d'un équipement à un autre. Les tendances observées durant ce travail de thèse restent néanmoins valides; augmenter la température du substrat favorisera les liaisons sp^2 , mais la diminution des liaisons sp^3 ne se produira pas forcément au même rythme pour deux équipements différents. De même, les points d'inflexion à partir desquels le mécanisme de conversion des liaisons sp^3 vers des liaisons sp^2 prend le dessus sur la création de liaisons sp^3 , quand l'énergie des espèces augmente, varieront d'un équipement à l'autre.
- D'autre part, les films DLC d'épaisseur nanométrique suivent les mêmes évolutions que ceux d'épaisseurs supérieures, ce qui permet de considérer les évolutions décrites dans la littérature, pour des films plus épais, comme une base fiable pour estimer le comportement des films DLC d'épaisseur nanométrique dans une situation donnée.

Ces études ont aussi fait ressortir que l'utilisation du diagramme de FERRARI *et al.*¹⁴ pour déterminer la structure du matériau à partir des paramètres Raman a ses limites. En effet, dans le cas où deux mécanismes ont des effets opposés sur l'organisation du matériau lors de la croissance, comme c'est le cas pour les dépôts à forte puissance ou forte tension de polarisation, les paramètres Raman évoluent indépendamment ce qui ne permet plus d'avoir une unicité de la structure en fonction de ces paramètres.

De plus, ces études donnent uniquement des informations sur la structure et les propriétés des films DLC juste après dépôt. Or il a été vu que la structure de ces matériaux peut évoluer s'ils sont soumis à des élévations de la température.

De fait, le budget thermique qui va être apporté aux films, par les différentes étapes qui vont suivre le dépôt, lors de l'intégration dans des dispositifs microélectroniques va venir modifier la structure des matériaux DLC et donc faire évoluer leur propriétés. Plusieurs situations sont possibles :

- Soit la graphitisation modifie des propriétés qui n'ont pas à répondre à un cahier des charges pour le dispositif. Dans ces cas le budget thermique n'est pas problématique.

- Soit le budget thermique peut-être un problème, car les propriétés affectées doivent respecter un cahier des charges. Dans ce cas les résultats de ce travail de thèse peuvent apporter des solutions. La première est d'utiliser des films a-C:N qui sont moins sensibles à la graphitisation causée par l'augmentation de la température. Dans le cas où l'introduction d'azote n'est pas envisageable il est tout de même possible de compenser l'effet du budget thermique en utilisant le tableau de synthèse du [Chapitre III](#), pour élaborer un matériau dont les propriétés après dépôt ne correspondent pas à celles du cahier des charges, mais qui vont évoluer vers celles-ci suite à l'intégration. La connaissance des évolutions du matériau suite à un recuit permet ici d'essayer d'anticiper l'effet du budget thermique apporté pendant l'intégration.
- Et bien évidemment, s'il n'y a pas de budget thermique après le dépôt du carbone, comme c'est le cas lors de l'intégration dans certains MEMS, le problème ne se pose pas.

Suite à ce travail de thèse sur les DLC d'épaisseurs nanométriques, les perspectives de recherches nécessaires à l'approfondissement des résultats sont :

- Les résultats sur la stabilisation des propriétés par l'ajout d'azote nécessitent une consolidation afin de mieux cerner ce phénomène. Des dispositifs sont en cours d'intégration, les caractérisations de leurs propriétés électriques permettront d'aller plus loin.
- Les études des propriétés thermiques, qui n'ont pas pu être menées faute d'équipement adapté, restent à faire.
- De plus dans le cadre de ce travail de thèse il n'y a pas eu d'étude croisant plusieurs paramètres de dépôt, or, en fonction de l'application visée, combiner différentes variations de paramètre pour obtenir le film DLC le plus approprié est possible. Il faut cependant vérifier que les effets d'un des paramètres ne sont pas contrebalancés par ceux d'un autre, d'où l'intérêt de telles études.
- Des études sur les propriétés mécaniques des membranes de DLC ayant différentes structures présentent un intérêt pour les MEMS utilisant de telles membranes.

Le projet MUSCA donne un exemple d'une application MEMS, à base de DLC, qui permet d'obtenir des CMUT novateurs grâce aux propriétés de la membrane DLC ultramince¹¹¹.

La faible épaisseur des membranes permet d'obtenir des déplacements significatifs hors de la résonance mécanique. Les réseaux de CMUT élaborés durant ce projet ont démontré leur aptitude à émettre et détecter des ultrasons sur une large plage de fréquence, allant du continu jusqu'au voisinage de leur fréquence de résonance déterminée à 1 MHz.

Les connaissances sur l'évolution de la structure et des propriétés du DLC acquises durant ce travail de thèse ont débouchées sur l'étude de l'utilisation de ce matériau dans plusieurs projets du CEA-Leti actuellement en cours.

Bibliographie

- 14 FERRARI, A. C. et ROBERTSON, J. « Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon ». In : *Phys. Rev. B* 61 (2000), p. 14095-14107. doi : [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095). [Voir pp. 2, 57, 59, 61, 63, 84, 88, 92, 97, 108, 147].
- 111 GHIS, A. et al. « High Density Arrays of Carbon Nanomembrane Ultrasonic MEMS ». In : *2019 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS)*. 2019, p. 2148-2152. doi : [10.1109/ULTSYM.2019.8925677](https://doi.org/10.1109/ULTSYM.2019.8925677). [Voir pp. 128, 148].

Annexes

Annexe A.

Techniques de caractérisations secondaires

A.1. Méthode 4-pointes

La méthode dite des 4-pointes est une méthode classiquement utilisée pour obtenir la résistivité de films minces. Comme on peut le voir sur la [Figure A.1](#) la mise en place est relativement simple. Cependant dans le cas de matériaux très résistifs comme les DLC fortement hybridés sp^3 la mesure nécessite une électronique très sensible.

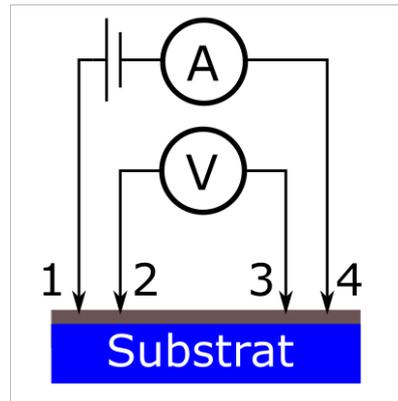


FIGURE A.1. – Schéma d'un montage 4 pointes.

Un courant est envoyé par un générateur de courant entre les pointes 1 et 4, tandis que la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3. Le rapport de la tension mesurée sur l'intensité qui traverse l'échantillon donne la résistance du tronçon entre les pointes 2 et 3. Pour obtenir la résistivité de cette section, il faut intégrer les résistances infinitésimales entre la pointe 1 et les pointes 2 et 3.

En partant du principe que les pointes sont équidistantes on obtient :

$$R = \frac{\pi U}{\ln 2 I} \quad (\text{A.1})$$

A.2. Profilométrie optique

La profilométrie optique a été utilisée pour réaliser des mesures de flèche utilisées pour remonter aux rayons de courbure des plaques afin de déterminer la contrainte dans les films DLC au moyen de l'équation de Stoney.

Le principe de cet équipement est illustré sur la [Figure A.2](#) :

Le capteur utilise une source de lumière blanche dont la gamme de longueurs d'onde s'étend de 400 nm à 680 nm. Le faisceau incident est d'abord focalisé sur l'échantillon puis il traverse un objectif fortement chromatique qui va décomposer la lumière blanche suivant les différentes longueurs d'onde contenues dans son spectre. L'objectif projette donc l'image d'un point source selon un continuum de lumières monochromatiques localisées sur l'axe optique. Chaque rayon lumineux de longueur d'onde propre va se focaliser sur un point différent.

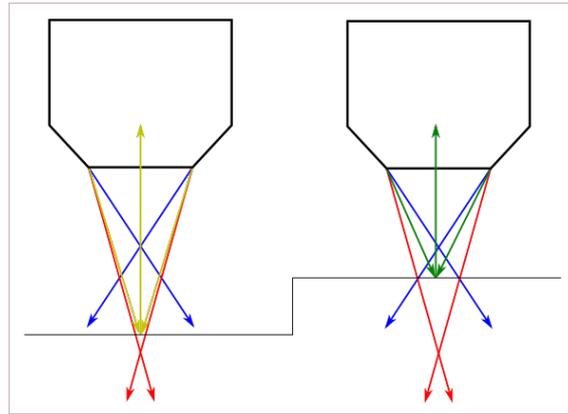


FIGURE A.2. – Schéma de principe d'un profilomètre optique.

En réglant la hauteur du capteur, la surface de l'échantillon se retrouvera dans la plage de mesure du capteur, c'est-à-dire entre le premier et le dernier point focal des rayons issus de l'objectif. Ce faisant, un des rayons incidents va se focaliser sur la surface de l'échantillon. Les rayons incidents sont ensuite réfléchis par la surface et retransversent l'objectif.

Seuls les rayons qui ont été focalisés sur la surface de l'échantillon passeront le filtre. Le spectromètre ne détectera qu'une seule longueur d'onde (celle des rayons qui auront été focalisés sur la surface) et remontera, grâce à une table de calibration, à la distance séparant le capteur de la surface.

Pour mesurer la flèche d'une plaque en prenant, en compte la déformation induite par son poids, deux mesures sont effectuées, une sur la face avant et une sur la face arrière. La flèche, h , a pour valeur :

$$h = \frac{1}{2}(z_a v - z_a r) \quad (\text{A.2})$$

Avec $z_a v$ et $z_a r$ les distance entre la plaque et le capteur, mesuré respectivement, en face avant et arrière.

Cela permet de remonter au rayon de courbure, R , comme il suit :

$$R = \frac{1}{2h} R_S^2 \quad (\text{A.3})$$

Avec R_S le rayon de la plaque, soit 100 mm dans le cadre des études réalisées durant cette thèse.

il suffit ensuite d'utiliser l'équation de Stoney pour calculer la contrainte :

$$\sigma_f = \frac{E_S}{1 - \nu_S} \frac{t_S^2}{6t_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{A.4})$$

Où σ_f est la contrainte dans le film, E_S le module de Young du substrat, ν_S son coefficient de Poisson, t_S et t_f les épaisseurs respectivement du substrat et du film, R le rayon de courbure de la plaque après dépôt et R_0 le rayon de courbure avant le dépôt.

A.3. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation optique, basée sur l'analyse du changement de l'état de polarisation d'une lumière initialement polarisée après sa réflexion sur la surface de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un ellipsomètre est présenté sur la Figure A.3.

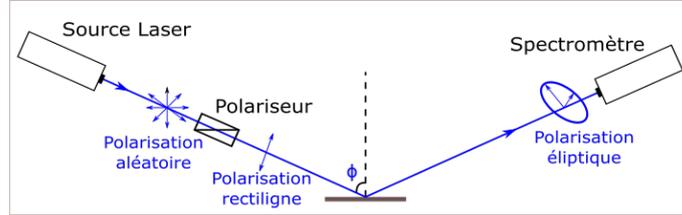


FIGURE A.3. – Schéma de principe d'un ellipsomètre.

- Un faisceau lumineux est colimaté puis polarisé linéairement.
- Après réflexion sur la surface de l'échantillon son état de polarisation se trouve modifié.
- Le faisceau modifié passe ensuite au travers d'un analyseur relié au spectromètre.
- Un algorithme effectue l'ajustement paramétrique du signal d'après des modèles d'interaction lumière-matière ce qui permet d'obtenir des paramètres physiques de l'échantillon comme son épaisseur, son indice de réfraction, n , ou son coefficient d'extinction, k .

La polarisation du faisceau incident se fait selon deux axes, un premier, p , parallèle et un second, s , perpendiculaire (*senkrecht* en allemand).

Au deux polarisations correspondent deux grandeurs complexes appelées coefficients de réflexion r_p et r_s exprimés comme :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad (\text{A.5})$$

$$r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (\text{A.6})$$

Avec E_{ip} et E_{rp} les amplitudes complexes respectivement incidente et réfléchie de la polarisation parallèle, E_{is} et E_{rs} celles de la polarisation perpendiculaire, $|r_p|$ et $|r_s|$ les modules et δ_p et δ_s les phases de r_p et r_s .

L'ellipsomètre permet de connaître le rapport, ρ , des coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire. Ce rapport s'écrit :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| e^{j(\delta_p - \delta_s)} \quad (\text{A.7})$$

Ce rapport peut aussi s'exprimer en fonction des angles ellipsométriques Φ et Δ :

$$\rho = \tan \Phi e^{i\Delta} \quad (\text{A.8})$$

Les angles ellipsométriques sont les grandeurs mesurées lors de l'analyse de la polarisation du faisceau réfléchi par le spectromètre. Ils sont définis d'après les relations géométriques présentées sur la Figure A.4 :

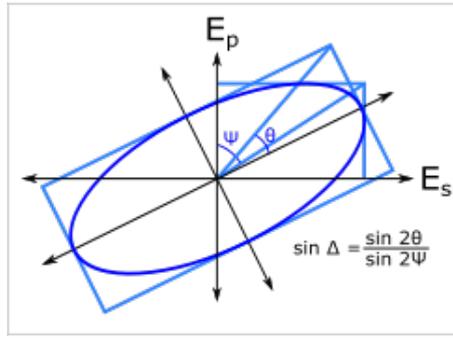


FIGURE A.4. – Définition des angles ellipsométriques.

Il se déduit des Équations (A.5) à (A.8) que :

$$\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right| \quad (\text{A.9})$$

Et

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (\text{A.10})$$

Les angles ellipsométriques sont reliés à l'indice de réfraction n et au coefficient d'extinction k par les relations suivantes :

$$n^2 - k^2 = \sin^2 \phi \left[1 + \tan^2 \phi \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right] \quad (\text{A.11})$$

$$2nk = \sin^2 \phi \tan^2 \phi \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \quad (\text{A.12})$$

La détermination par le calcul des grandeurs physiques caractéristiques de la surface étudiée à partir des mesures des angles ellipsométriques est un problème complexe appelé inversion des équations ellipsométriques. Sa résolution nécessite l'élaboration d'un modèle qui relie les angles ellipsométriques aux grandeurs concernées.

A.4. Microscopie à force atomique

L'AFM mesure les forces locales attractives ou répulsives entre l'extrémité de la sonde et la surface de l'échantillon. Un instrument AFM utilise un micro-levier avec une pointe à la fin pour détecter la surface de l'échantillon. Lorsque la pointe est repoussée ou attirée par la surface, le levier se plie. L'amplitude de la déflexion est capturée par un laser réfléchi à un angle oblique par l'extrémité du levier. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe, ainsi que la mesure des forces d'interactions intervenant entre elle et l'échantillon. Capable de définir la topographie de surface, l'AFM est dans ce cas assimilable à un profilomètre. La très bonne résolution, 0,01 nm, de l'AFM fait de lui un instrument de référence pour caractériser une rugosité à l'échelle nanométrique.

A.5. Microscopie holographique numérique

La microscopie holographique numérique se distingue des autres méthodes de microscopie en n'enregistrant pas l'image projetée de l'objet. Au lieu de cela, les informations

de front d'onde lumineuse provenant de l'objet sont enregistrées numériquement sous la forme d'un hologramme, à partir duquel un ordinateur reconstruit l'image de l'objet. La lentille de formation d'image en microscopie traditionnelle est ainsi remplacée par un algorithme informatique. De cette façon, la conservation des informations de la phase et de l'amplitude du signal permet d'obtenir une image tridimensionnelle de l'objet étudié.

Le principe de fonctionnement d'un DHM est présenté sur la [Figure A.5](#).

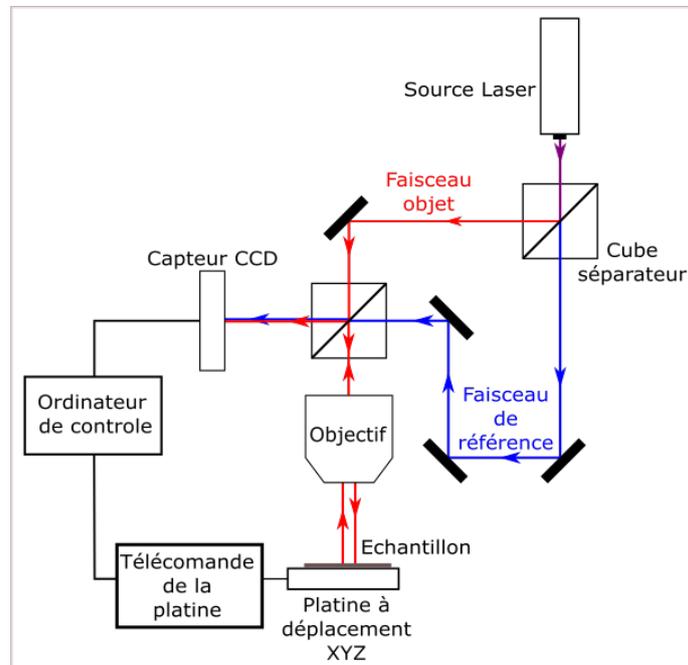


FIGURE A.5. – Schéma de principe d'un microscope à holographie numérique.

Les images sont obtenues par la création d'un hologramme résultant de la combinaison entre un faisceau laser de référence et le faisceau laser objet, réfléchi par l'échantillon. La différence de phase entre ces deux faisceaux est ensuite utilisée pour reconstruire une image en trois dimensions de l'échantillon.

Résumé

Les matériaux Diamond-Like Carbon (DLC) peuvent être décrits comme des formes métastables de carbone amorphe ayant la particularité d'être composé à la fois d'atomes hybridés sp^2 , comme dans le graphite, et sp^3 , comme dans le diamant. Cela permet de faire varier les propriétés de ces matériaux en fonction de leur structure, ce qui les rend très attrayants pour différents domaines de la recherche et de l'industrie.

L'objectif de cette thèse est d'étudier en détail les propriétés des matériaux DLC déposés dans des conditions compatibles avec l'industrie microélectronique. L'enjeu étant de voir si des films DLC d'épaisseurs inférieures à la centaine de nanomètres, déposés via une méthode facilement transférable à l'industrie, présentent les mêmes gammes de propriétés que ceux décrits dans la littérature.

Un équipement de dépôt physique en phase vapeur (PVD, *Physical Vapour Deposition*) par pulvérisation cathodique magnétron a été sélectionné, car c'est une des méthodes de dépôt parmi celles les plus utilisées dans l'industrie microélectronique du fait de sa simplicité, sa fiabilité, sa versatilité et son faible coût. De plus, les nombreux paramètres d'entrée accessibles, tels que la puissance de dépôt, la température du substrat, la composition du plasma et l'ajout de post-ionisation permettent autant d'études en n'utilisant qu'un seul équipement. Ce sont les effets de chacun de ces paramètres sur les propriétés des DLCs déposés qui ont été étudiés.

Pour cela la structure des films a été étudiée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons-X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectrometry*) et par spectroscopie Raman. Le couplage de ces deux méthodes est pertinent, car chacune donne des informations complémentaires sur la structure des films. L'XPS permet, via la mesure de l'énergie de liaison, de déterminer la proportion de chaque hybridation, les liaisons sp^3 étant plus énergétiques que celles hybridées sp^2 . L'analyse des paramètres Raman caractéristiques du carbone, les pics *D* et *G*, permet quant à elle d'obtenir des informations sur l'organisation des liaisons sp^2 , notamment sur la présence de cycles graphitiques, leur nombre et leur taille en suivant le rapport I_D/I_G .

Les propriétés optoélectroniques et thermiques de ces films, ainsi que la contrainte mécanique générée ont ensuite été investigués suivant les différents paramètres de dépôt. Une attention particulière a aussi été apportée sur l'effet des variations de l'épaisseur, notamment sur la caractérisation des films de quelques nanomètres. Ces études croisées des propriétés en fonction de la structure de la couche et des paramètres de dépôt ont permis une meilleure compréhension des films DLC nanométriques. Ceci a mené à l'élaboration de différentes recettes de dépôt permettant d'obtenir des propriétés répondant à différents cahiers des charges.

Cela a été mis en œuvre lors de projets réalisés conjointement avec les départements applicatifs du Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA). Un de ces projets consiste en la réalisation de microtransducteurs ultrasoniques via le report d'une membrane de carbone de 10 nm d'épaisseur sur un réseau de cavités de tailles micrométriques. Les propriétés mécaniques du DLC permettant à ces dispositifs de travailler hors de la résonance mécanique.