



HAL
open science

Croissance de diamant nano-cristallin (NCD) par procédés plasmas en configuration matricielle de sources élémentaires (MEPS) microondes

Olivier Antonin

► **To cite this version:**

Olivier Antonin. Croissance de diamant nano-cristallin (NCD) par procédés plasmas en configuration matricielle de sources élémentaires (MEPS) microondes. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2022. Français. NNT : 2022TOU30174 . tel-03936237

HAL Id: tel-03936237

<https://theses.hal.science/tel-03936237>

Submitted on 12 Jan 2023

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Olivier ANTONIN

Le 30 septembre 2022

au Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (EMPA), Thun, Suisse

**Croissance de Diamant Nano-Cristallin (NCD) par procédés
plasmas en configuration matricielle de sources élémentaires
(MEPS) microondes**

Ecole doctorale : **GEETS - Génie Electrique Electronique, Télécommunications et
Santé : du système au nanosystème**

Spécialité : **Ingénierie des Plasmas**

Unité de recherche :

LAPLACE - Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie

Thèse dirigée par

Patrice RAYNAUD et Thomas NELIS

Jury

M. Laurent THOMAS, Professeur des Universités, PROMES, Président et Rapporteur

Mme Angélique BOUSQUET, Maître de Conférences, UCA, Rapporteur

M. Sylvain LECOULTRE, Professeur, BFH, Examineur

M. Louis LATRASSE, Industriel, SAIREM, Examineur

M. Patrice RAYNAUD, Directeur de Recherche, LAPLACE, Co-directeur de thèse

M. Thomas NELIS, Professeur, BFH, Co-directeur de thèse

Da materiam splendescam,

A mes grands-parents,

A ma famille.

Résumé :

La croissance de diamant nécessite aujourd'hui des solutions innovantes pour couvrir des surfaces de grandes envergures de matériaux non réfractaires tout en maximisant l'apport énergétique.

L'objectif principal de cette thèse est d'explorer les possibilités de croissance de diamant nanocristallin structuré à une échelle inférieure au micromètre. Celle-ci est rendue compatible avec des surfaces complexes, de métaux non réfractaires ou des structures en 3D à fort rapport d'aspect.

L'apport du plasma MW PE-CVD d'applicateurs micro-ondes associés en matrice consiste à obtenir des dissociations moléculaires en phase gazeuse à basse densité de puissance (10 Wcm⁻²) et basse pression (50 Pa). Ceci compense d'une part la basse température (< 500°C) imposée à la croissance de diamant et d'autre part favorise la contribution du libre parcours moyen des espèces en phase gazeuse pour des structures 3D très profondes (> 50 µm). Les couches de nano-diamants ont été étudiées par Spectrométrie Raman, Microscopies électroniques, spectrométrie photo-électronique X et nano-indentation. Le plasma micro-onde a été étudié par sonde de Langmuir et spectrométrie optique d'émission pour des mélanges gazeux constitués de mélange de dihydrogène, méthane et dioxyde de carbone.

Les résultats montrent une adéquation des applicateurs micro-ondes pour les compositions gazeuses avec ou sans (dihydrogène ; dioxyde de carbone) pour des croissances de nanocristaux de diamants. La démonstration est faite sur des couches métalliques ainsi que sur acier inoxydable 316-L avec et sans couche d'interface. Des structures 3D (puits, tranchées), gravées dans du silicium, ont été recouvertes uniformément (rapport d'aspect de 1:7).

Utiliser un réseau matriciel d'applicateurs ponctuels est facilement transposable pour le changement d'échelle. Ceci d'anticiper un transfert de technologie vers une application industrielle.

Mots clés : diamant, MWPE-CVD, MEPS, diamant nanocristallin, basse température, structure 3D.

Abstract :

Diamond growth requires today innovative solutions to cover large surfaces of non-refractory materials while maximizing energy input.

The main objective of this thesis is to explore the possibilities of structured nano-crystalline diamond growth at a sub-micrometer scale. This is made compatible with complex surfaces, non-refractory metals or 3D structures with a high aspect ratio.

The MW PE-CVD plasma contribution of microwave applicators associated in matrix is to obtain molecular dissociations in the gas phase at low power density (10 Wcm^{-2}) and low pressure (50 Pa). This compensates on the one hand for the low temperature ($< 500^\circ\text{C}$) imposed on diamond growth and on the other hand favors the contribution of the mean free path of gas species in very deep 3D structures ($> 50 \mu\text{m}$).

The nano-diamond layers were studied by Raman Spectrometry, Electron Microscopies, X-ray Photoelectron Spectrometry and Nano-indentation. The microwave plasma was studied by Langmuir probe and optical emission spectrometry for gas mixtures consisting of a mixture of dihydrogen, methane and carbon dioxide.

Results show the microwave applicators suitability in gaseous compositions with or without (dihydrogen; carbon dioxide) for the growth of diamond nanocrystals. The demonstration is made on metallic layers as well as on 316-L stainless steel with and without an interface layer. 3D structures (wells, trenches), etched in silicon, were uniformly coated (1:7 aspect ratio).

A matrix network of point applicators is easily transposable for scaling up. This allows to anticipate a transfer of technology towards an industrial application.

Key words : diamond, MWPE-CVD, MEPS, nanocrystalline diamond, low temperature, 3D structure.

Remerciements

Ces premières lignes revêtent une importance capitale, en préambule à ce manuscrit qui finalise une trentaine d'années de travail en parallèle d'une activité professionnelle depuis ma première inscription au Conservatoire National des Arts et Métiers en 1991.

Je tiens particulièrement à remercier M. Thomas Nelis, Professeur à la Haute Ecole Spécialisée de Berne, à l'initiative de l'acceptation de ma candidature ainsi que M. Patrice Raynaud, Directeur de Recherche au laboratoire LAPLACE. Ils ont pris le risque de la direction de thèse d'un étudiant « hors cadre ».

Je remercie M. Lukas Rohr, Professeur responsable de la section « Technique et Informatique » d'avoir accepté ma candidature au sein de la Haute Ecole Spécialisée de Berne sur le site de Bienne, ainsi que M. Patrick Schwaller, Professeur responsable de l'institut « Applied Laser, Photonics and Surface Technologies » pour son accueil et toute la disponibilité dont toute l'équipe a eu à mon égard.

Je remercie très sincèrement l'ensemble de l'Ecole Doctorale Génie Electrique, Electronique, Télécommunication et plus particulièrement M. Alain Cazarre, Professeur au LAAS et Mme Marie Estruga au secrétariat pour leur patience et leur disponibilité de toujours.

J'adresse ici mes remerciements à M. Louis Latrassé de SAIREM, MM. David Rats et Christophe Provent de NeoCoat, partenaires industriels, donc concrets, toujours présents, disponibles m'ayant permis d'avancer grâce à leurs connaissances. Je remercie aussi ici M. Benoit Baudrillart, nous avons débuté en même temps et sur un sujet équivalent, merci pour tous ces échanges et d'avoir en quelque sorte accueilli un total néophyte du diamant.

Enfin, je remercie grandement la Commission pour la Technologie et l'Innovation du Département Fédéral des Affaires Economiques de la Confédération Suisse pour le financement du projet « Revêtement de couche mince de diamant nanocristallin à basse température et conforme 3D ».

J'adresse mes remerciements à Mme Angélique Bousquet, Chargée de Recherche à l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand et M. Laurent Thomas, Professeur au Laboratoire des Procédés Matériaux et Energie Solaire, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier M. Sylvain LeCoultre, Professeur à la Haute Ecole Spécialisé de Berne pour avoir accepté d'être rapporteur au jury de soutenance de thèse.

J'adresse tous mes remerciements à M. Johannes Michler, Directeur du Laboratoire de Mécaniques des matériaux et nanostructures au sein du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche. J'y ai trouvé l'accueil, la disponibilité et la compétence de toutes ces personnes : Barabra Putz, Rachel Schoeppner, James Best, Pethö Laszlo, Aidan Taylor. Je tiens aussi à remercier Mr Chriophe Ballif, Professeur responsable du PV-Lab de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et Mr Franz-Josef Haug pour m'avoir permis l'accès aux mesures d'analyses des couches minces.

Je voudrais exprimer ici mes remerciements et ma reconnaissance pour les collègues et personnes que j'ai eu la chance de rencontrer à la Haute Ecole Spécialisée de Berne sur le site de Bienne. Tout d'abord à Mme Rebecca Valledor et Mme Anna Gutierrez qui par leur accueil et leur présence ont plus qu'adouci mon arrivée. De même, j'exprime tous mes remerciements aux membres de l'équipe ALPS, M. Marcel Baak, Professeur, M. Simon Kleiner, Professeur, M. Jürg Danzer, M. Josef Zürcher, M. Gerhard Tschopp et M. Giorgio Insom. Je remercie aussi M. Christophe Meier, Professeur, tous les plus jeunes de l'OptoLab et M. Fabio Andronico. Je tiens à mettre en lumière ici, la gentillesse et tout le plaisir que j'ai eu à vivre et que je garderai en souvenir. Enfin, M. Mihai Gabureac et M. Derek Doucette qui, de piliers de cette thèse, seront devenu des amis que j'ai plaisir à remercier plus que grandement ici.

Mes remerciements vont également à mes anciens collègues du Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, Mr. Tiberiu Minea, Professeur à l'Université Paris XI, M. Olivier Leroy Chargé de Recherche et M. Daniel Lundin, Chargé de Recherche, pour leurs soutiens et leur confiance au cours de cette thèse ainsi que pour la possibilité de mener à bien les analyses de densités électroniques.

Enfin, j'adresse tout autant mes remerciements à mes collègues actuels au Laboratoire des Composites Thermo-structuraux, M. Herve Plaisantin, M. Julien Danet et M. Thierry Malard pour avoir été présents à la fin de cette thèse.

A titre personnel, je souhaite remercier les personnes qui m'auront amené et apporté leur soutien tout au long de ces années. Tout d'abord Mme Marinette Vialle, enseignante au CNAM, M. Carlo Rosolen, M. Daniel Mas, Mme Nathalie Huret-Brun, M. Jean Allegre, M. Michel Raffin et M. Daniel Pagnon. Je remercie tout autant MM. Catalin Vitelaru et Claudiu Costin ainsi que M. Fernando Alvarez de leur amitié, de leur présence et des échanges que nous avons eu qui m'auront donné la confiance et la volonté d'aller vers cette thèse.

Enfin, je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance aux membres de ma famille pour leur soutien et leur patience d'avoir été trop souvent absent et j'ai une pensée particulière pour M. Vincent Gille qui aura plus que grandement participé à l'aboutissement de ce travail.

Sommaire

<u>Chapitre I : Introduction Générale</u>	17
Introduction	19
<u>Chapitre II : Etat de l'art - Objectifs de la thèse</u>	27
II . 1 Introduction	33
II . 2 Le carbone – diamant	34
II . 3 Croissance du diamant de synthèse	42
II . 4 Les méthodes de synthèses du diamant	47
II . 5 Dépôt chimique en phase Vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD)	52
II . 6 Activation de la phase gazeuse (PA – CVD)	58
II . 7 Conclusion, objectifs de la thèse et applications visées	75
Bibliographie	77
<u>Chapitre III : Moyens Expérimentaux</u>	89
III . 1 Introduction	95
III . 2 Conception du réacteur	96
III . 3 Protocoles expérimentaux	106
III . 4 Diagnostics et caractérisations	113
III . 5 Caractérisations des applicateurs « Hi-Wave »	134
III . 6 Conclusions – Apport et innovation	146
Bibliographie	147
<u>Chapitre IV : Plasma micro-onde (MEPS)</u>	151
IV . 1 Introduction	157
IV . 2 Caractérisation des plasmas – Unique et matriciel (MEPS)	159
IV . 3 MEPS pour la croissance de NCD	188
IV . 4 Conclusions	198
Bibliographie	201

Sommaire

<u>Chapitre V : Croissance de nano-cristallites de diamant (NCD)</u>	205
V . 1 Introduction	211
V . 2 Ensemencement des substrats	215
V . 3 Croissance sur silicium	220
V . 4 Croissance de NCD sur métaux	250
V . 5 Croissance sur silicium structuré « 3D »	263
V . 6 Conclusions	280
Bibliographie	283
<u>Chapitre VI : Conclusions</u>	289
Annexes :	296
Annexe A :	ii
Annexe B :	xi

Chapitre I :

Introduction Générale

Introduction Générale

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de la Commission pour la Technologie et l'Innovation (CTI 16867.1 PFNNM-NM) du Département fédéral Suisse de l'Economie.

Le cahier des charges est relativement simple : Obtenir un revêtement dur ou « couche dure » (de type diamant) sur un acier inoxydable dont la surface pourrait présenter une forte rugosité et de forts rapports d'aspect tout en gardant l'intégrité des substrats (cela signifie dans notre cas qu'il faudra rester à des températures inférieures à 500°C lors du traitement afin d'éviter la dégradation de ces derniers).

D'autre part, le procédé choisi devra permettre de réaliser des traitements sur des surfaces de plusieurs dizaines de cm² et être transférable industriellement (« facteur d'échelle : x 100 »).

En termes d'applications potentielles visées dans un premier temps, l'augmentation de la durée de vie d'outils de coupes ou de pièces constitutives de l'horlogerie ainsi revêtus en seraient les principales.

Ainsi partant d'une demande claire en termes de propriétés finales de couches et d'objectifs applicatifs, une étude complète a été proposée et fait l'objet de ces travaux qui seront exposés dans ce manuscrit de thèse.

Le procédé qui a été choisi pour répondre à ces diverses exigences ou contraintes est un procédé plasma. En effet comme nous le verrons plus loin dans le chapitre II, cela permet potentiellement dans certaines conditions de traiter de grandes surfaces, tout en restant dans un domaine de températures raisonnable pour obtenir les conditions de croissance de type « diamant » qui nous intéresse ici. Le procédé plasma qui sera mis en œuvre devra donc avoir une latitude de fonctionnement (pression, températures, puissance, ...) suffisamment grande pour répondre à ces divers critères.

L'obtention de plasmas en laboratoire ou dans l'industrie met en œuvre divers type d'excitation essentiellement par application d'un champ électrique continu ou alternatif ou d'une onde électromagnétique. La longueur d'onde de celle-ci peut se situer dans les gammes de basses fréquences (du kHz à plusieurs dizaines de kHz), radiofréquences (du MHz à plusieurs dizaines de MHz - en couplage inductif ou capacitif) ou encore micro-ondes (à excitation par couplage résonnant : Résonance Cyclotronique Electronique ECR – DECR, ou non).

Les travaux de cette thèse se limiteront au domaine des microondes ou MicroWave PE-CVD (MW PE CVD).

L'association matricielle d'applicateurs micro-ondes, non ECR, est connue dans le domaine des basses pressions depuis la thèse de Louis Latrassé [1] en 2006, au Laboratoire de Physique Subatomique et de Cosmologie de Grenoble. Il a étudié et démontré les possibilités et les conditions d'obtention de croissance homogène de couches de SiOCH et SiNCH sur de grandes surfaces ($\sim 100 \text{ cm}^2$).

La croissance de couche de diamant nanocristallin ou « Nano cristalline Diamond » (NCD), pour un système matriciel de ces mêmes sources (Distributed Array of Antenna ou DAA), a été mise en évidence par l'équipe Procédés d'Elaboration de Matériaux Avancés (PEMA) du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), à Villetaneuse, lors de la thèse de Benoit Baudrillard en 2017 [2].

Dans le prolongement des travaux Benoit Baudrillard en 2017 [3], [4], il apparaît que l'associations de volumes de plasmas « ponctuels » ou élémentaires, par un montage matriciel des applicateurs micro-ondes (DAA), nécessite encore beaucoup d'études amenant notamment à mieux comprendre et gérer la puissance microonde transmise afin d'améliorer l'efficacité du procédé en termes de bilan thermique et énergétique.

En effet, lors de ses travaux, Baudrillard [2] ne cherchait pas à minimiser l'apport d'énergie micro-onde pour produire son plasma.

Il fonctionnait en effet à des températures inférieures à 500°C et pour des puissances micro-ondes de l'ordre de 3 kW. Alors que, dans notre cas, le traitement de surface sur lequel porte ce travail impose deux conditions majeures :

- (i) Obtenir la croissance d'une couche mince de diamant sur une surface de grande taille,
- (ii) Réaliser les dépôts dans des conditions de température adaptées aux substrats permettant de ne pas le dégrader et ainsi de garder les qualités intrinsèques du matériau dont il est constitué. En d'autres termes, les phénomènes mis en jeu dans le plasma doivent permettre de traiter des matériaux non réfractaires à basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$).

Ainsi dans le cadre de cette thèse, le travail consistera à proposer et étudier un procédé plasma à base d'une nouvelle génération d'applicateurs micro-ondes dits « Hi-Wave » développés par la société « SAIREM » [5]–[7].

Il s'agira d'obtenir un volume de plasma de taille paramétrable par la mise en œuvre de diverses configurations matricielles des applicateurs, si possible extensible (cf. « facteur d'échelle »), dont la densité électronique reste suffisamment importante même à des puissances micro-ondes injectées relativement faibles (maximum 200 W par applicateur) pour permettre des dissociations moléculaires complexes en vue d'obtenir la croissance d'une couche mince de type « diamant » NCD sur des substrats sensibles (notamment à la température) et de formes complexes.

La densité électronique se doit, en effet, de rester (i) suffisamment importante, de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} ; (ii) homogène, ceci en vue d'obtenir des flux maîtrisés tant en concentrations d'espèces réactives suffisantes et (iii) stable temporellement ainsi que spatialement.

Le transfert d'énergie du générateur vers la phase gazeuse constitue un point important de la création du plasma et essentiel dans la répartition spatiale ainsi que la composition de ce dernier. En effet, cela conditionne les mécanismes réactionnels dans la phase gazeuse, avec une forte dépendance spatiale suivant les configurations des sources plasma.

Les phénomènes mis en jeu dans ce type de procédé plasma de traitement de surface (ici le dépôt) sont dits de cinétique hétérogène car ils se situent au niveau des deux phases : la phase solide (le substrat à traiter) et la phase « gaz » (le plasma). Ils font partie de la famille dite de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Déposition (PECVD).

Les mécanismes mis en jeu au niveau de la surface d'un substrat solide sont aussi bien la gravure que la croissance de couche mince. Ceci peut aussi impliquer une évolution du substrat lui-même. Notons aussi que la recherche de performance en termes de vitesse de dépôt, d'uniformité ou encore de possibilités d'application sur des structures complexes en trois dimensions sont des atouts majeurs recherchés par le monde industriel que nous explorerons dans ces travaux.

De manière générale, comme nous le verrons dans le chapitre II, la croissance de diamant est extrêmement complexe car elle est : (i) Dépendante d'un équilibre entre la croissance et la gravure des espèces en surface ; (ii) Très influencée par la température de surface ; (iii) Fortement dépendante de la présence de diamant (germes) en surface (phase d'initiation du processus de croissance).

Ainsi, les objectifs de cette thèse consistent à comprendre et démontrer les possibilités du concept d'association en matrice d'applicateurs micro-ondes « Hi-Wave », en vue d'obtenir un plasma dans un mélange de gaz moléculaires à base de CH_4 , H_2 , avec du CO_2 dans certains cas, pour la croissance de couche de diamant nanocristallin (NCD) sur des surfaces non réfractaires en aciers inoxydables plan ou présentant une structuration de surface à fort rapport d'aspect. L'ensemble des phénomènes mis en jeu ainsi que les paramètres à maîtriser sont rendus encore plus complexes par le fait qu'il faudra réaliser les dépôts sur des surfaces rugueuses et/ou 3D. L'étude réalisée avec le nouvel applicateur micro-onde de type « Hi-Wave » devra être validée pour de faibles puissances microondes ($< 1\text{kW}$), à basse pression ($\sim 50\text{ Pa}$), pour démontrer la faisabilité sur une surface plane circulaire de 10 cm de diamètre.

L'ensemble des travaux de cette thèse sont présentés dans ce mémoire et répartis en six chapitres. Le deuxième chapitre présente l'état de l'art concernant la croissance de diamant en focalisant sur les procédés PECVD. Il apporte des rappels scientifiques théoriques et techniques utiles pour la compréhension des chapitres suivants.

Le troisième chapitre se divise en trois parties descriptives :

- des moyens techniques pour la réalisation du prototype du réacteur en vue des procédés de croissances de couches de diamant nanocristallin (NCD)
- des techniques de diagnostics et méthodes de caractérisation du plasma et des surfaces/couches minces
- du nouveau type d'applicateur micro-onde élémentaire « Hi-Wave » et de l'obtention d'un plasma « ponctuel » ou élémentaire, avant la mise en œuvre en matrice. Cette dernière étant appelée « Matrice de Sources Plasmas Élémentaires » ou Matrix of Elementary Plasma Source (MEPS) [8], [9].

Le quatrième chapitre est consacré spécifiquement à la nouvelle génération d'applicateurs plasmas micro-ondes (« Hi-Wave ») distribuées en matrice, fonctionnant à basse pression et faible puissance. Les conditions d'obtention de croissance de NCD sont présentées et étudiées en fonction de divers types de configurations matricielles et de mélanges gazeux à base de dihydrogène (H_2), méthane (CH_4) et dioxyde de carbone (CO_2).

Le cinquième chapitre présente les résultats de la croissance de couche de diamant nanocristallin (NCD) sur divers substrats d'intérêt : (i) Substrats plans de référence (silicium) ; (ii) Substrats de couches minces métalliques déposées sur silicium ; (iii) Substrats spécifiques d'acier inoxydable martensitique et austénitique ; (iv) Substrats silicium structurés 3D.

Le sixième et dernier chapitre présente les conclusions et les perspectives issues de l'ensemble des résultats de ces travaux de thèse.

Bibliographie :

- [1] L. Latrassé, « Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle », Université Joseph Fourier, 1992.
- [2] B. Baudrillart, « Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression », Paris XIII, Villetaneuse, 2017.
- [3] B. Baudrillart, F. Bénédic, Th. Chauveau, A. Bartholomot, et J. Achard, « Nanocrystalline diamond films grown at very low substrate temperature using a distributed antenna array microwave process: Towards polymeric substrate coating », *Diamond and Related Materials*, vol. 75, p. 44-51, mai 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.01.001.
- [4] B. Baudrillart *et al.*, « Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study », *Diamond and Related Materials*, vol. 71, p. 53-62, janv. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2016.11.018.
- [5] SAIREM, « FACILITY FOR MICROWAVE TREATMENT OF A LOAD », WO2012146870, 2012
- [6] SAIREM, « SAIREM Hi-Wave CPS EN ». Site web de Sairem.
- [7] Société Française du Vide, « La gazette du vide ». 2016. [En ligne]. Disponible sur : https://www.vide.org/wp-content/uploads/2017/01/e8x_Gazette-du-videN32-1.pdf
- [8] NEOCOAT, « METHOD FOR A DIAMOND VAPOR DEPOSITION », US20160032450A1, 2016
- [9] NEOCOAT, « METHOD FOR A DIAMOND VAPOR DEPOSITION », WO2014154424, 2014

Chapitre II.

Etat de l'art, Objectif de la thèse

Présentation du Chapitre

Le diamant est une gemme naturelle dont la caractérisation est connue depuis le XIX^e siècle alors que sa circulation et ses usages existent depuis les débuts de l'ère humaine. Depuis près d'un siècle, l'obtention de diamant synthétique, « non naturel », a largement progressé, tant dans la variété des structures cristallines que des applications qui en découlent. Dans ce chapitre, nous présentons l'état de l'art concernant les caractéristiques du diamant et les moyens de l'obtenir. Cela permettra de définir les spécificités cristallines recherchées dans cette thèse.

Après une revue des méthodes « classiques » de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition ou CVD), nous présentons l'apport de l'utilisation des plasmas (Plasma Activated Chemical Vapor Deposition - PA-CVD ou encore Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PE-CVD). Cette dernière utilise les capacités de dissociation des molécules dans la phase plasma, ce qui permet d'obtenir des espèces très réactives autorisant dans certaines conditions le processus de croissance de diamant sur un support solide (substrat).

Nous présentons ensuite une méthode particulière mettant en œuvre l'énergie micro-onde pour créer des plasmas dans des réacteurs à moyenne et basse pression ($10 < \dots < 100 \text{ Pa}$). Ceci définit le cadre du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde ou Micro-Wave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, soit MW-PE-CVD.

Nous mettrons ensuite en lumière deux travaux indépendants et importants qui précèdent notre étude : ceux de Messieurs L. Latrasse [1] et B. Baudrillart [2]. Ainsi, nous avons été amené à mettre en œuvre des applicateurs ponctuels microondes en matrice pour la croissance de couches minces. En effet, il ressort que des applicateurs micro-ondes ponctuels seraient adaptés à l'obtention de croissance de diamant en MW-PE-CVD et qu'une nouvelle génération d'applicateurs microondes rend possible la croissance de couche de diamant sur de grandes surfaces.

Table des matières

II. 1 Introduction	33
II.2 Le carbone - diamant.....	34
2.1 Le diamant naturel	36
2.2 Le diamant synthétique	37
2.3 Propriétés et applications du diamant	38
II.3 Croissance du diamant de synthèse.....	42
3.1 Croissance hétérogène du carbone diamant.....	44
3.2 Diagramme de Bachmann – mélanges gazeux	45
3.3 Les précurseurs - Initier la croissance.....	46
II.4 Les méthodes de synthèse du diamant	47
4.1 Méthodes hautement énergétique	48
4.2 Méthodes faiblement énergétique	49
4.3 Les limitations des méthodes de synthèses.....	50
II.5 Dépôt chimique en phase Vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD).....	52
5.1 Les méthodes CVD pour le diamant.....	52
5.2 Croissance de NCD en CVD.....	56
II.6 Activation de la phase gazeuse (PA-CVD).....	58
6.1 Généralités sur l'état plasma.....	58
6.2 Paramètres caractéristiques d'un plasma	60
6.3 Génération de plasma.....	65
6.4 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)	67
6.5 Les plasmas « basse pression » PE-CVD pour le diamant	68
6.6. MW PA CVD par matrice d'applicateurs ponctuels.....	73
II.7 Conclusion, objectifs de la thèse et applications visées	75
Bibliographie :	77

II. 1 Introduction

Comment et quand a-t-il été possible de faire « pousser » du diamant ? Depuis les alchimistes du Moyen-Age jusqu'à Lavoisier (1776) démontrant que le diamant « brûle » à haute température, ce sont les premières expériences (1890) réalisées par Moissan [3] qui montreront qu'à des températures et pressions élevées, le carbone, associé à un solvant métallique, se transforme en diamant par effet de trempe (refroidissement) brutale.

Après-guerre, aux Etats-Unis, la General Electric (GE) [4] reproduit ces conditions grâce à une presse hydraulique de Bridgman ($7 \cdot 10^4$ Bar, 1800 K). Le diamant obtenu est encore de petite taille. Dans les années 1960, le principe est amélioré, sans catalyseur mais à plus hautes pressions et températures ($1,5 \cdot 10^5$ Bar, 3700 K) [5] ou avec une onde de choc [6]. La taille micrométrique des diamants obtenus amène à un brevet industriel [7]. Cette méthode est toujours une actualité de recherche autant qu'industrielle.

Au milieu des années 50, aux Etats-Unis, une autre voie est élaborée. Il s'agit de la décomposition thermique en phase gazeuse d'un mélange de méthane et dihydrogène (10^{-1} Bar, 1000 K) [8]. Elle sera suivie en Russie, par Deryaguin et Spitsyn [9], [10] qui montreront que l'hydrogène atomique « épure » le diamant (disparition du graphite). Puis dans les années 1980, au Japon, il sera montré qu'un procédé plasma à base de méthane et d'hydrogène, est une solution industrialisable [11], [12].

La recherche (Etats-Unis, Russie, Japon, Europe, Brésil, Chine ...) est aujourd'hui axée sur les mécanismes de croissance pour des champs d'applications de plus en plus larges (par des synthèses de différentes formes cristallines par exemple, ...).

Dans notre cas, nous cherchons à obtenir, comprendre et maîtriser la croissance d'un film mince (de cristaux individuels coalescés, séparés par des joints de grains) de diamant par voie gazeuse sur des surfaces complexes avec une faible consommation énergétique.

II.2 Le carbone - diamant

Le carbone existe sous plusieurs formes en phase solide. Le nombre atomique du carbone est $N = 6$ et sa configuration électronique à l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il est tétravalent. Les liaisons atomiques existent sous deux formes principales [13]–[15]. La première, dite sp^2 , met en jeu les électrons de la couche externe (2s et 2p) avec une liaison atomique utilisant uniquement les électrons « p ». La deuxième, dite sp^3 , utilisera un électron de la couche « s » pour compléter la couche « p ».

Ainsi, le carbone en phase solide, constitué de liaisons atomiques sp^3 forme le diamant. Les conditions de températures et de pressions sont extrêmes comme le montre le diagramme de phase Figure 1 [16].

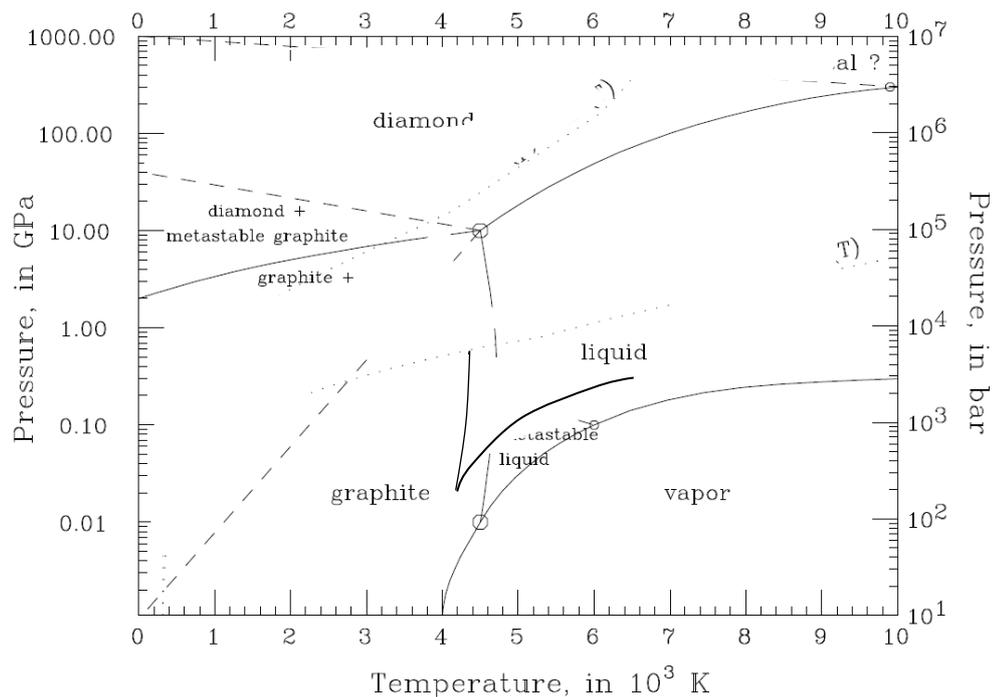


Figure 1 : Diagramme de phase du carbone.

Or, le diamant existe aux Conditions Normales de Pression et de Température. C'est une forme du carbone en phase solide dite métastable [16]. Les phases solides du carbone sont dites allotropes car elles existent naturellement sous leurs différentes organisations cristallines.

Ainsi, en fonction de l'état d'hybridation des atomes de carbone et de l'état structural plus ou moins ordonné, il existe des allotropes naturels organisés (graphite, lonsdaléite, diamant) et non organisé comme le carbone dit alors amorphe. Les formes allotropiques synthétiques existent sous forme de nanotubes, de fullerènes ou « Diamond Like Carbon » lors d'un mélange de composition sp^2 et sp^3 [17], [18].

La Figure 2 présente un diagramme ternaire des liaisons entre carbone sp^2 , sp^3 , et hydrogène pour les formes les plus simples : amorphe a-C(:H), carbone vitreux, chaîne de polymères ta-C ou tetrahedral amorphous carbon.

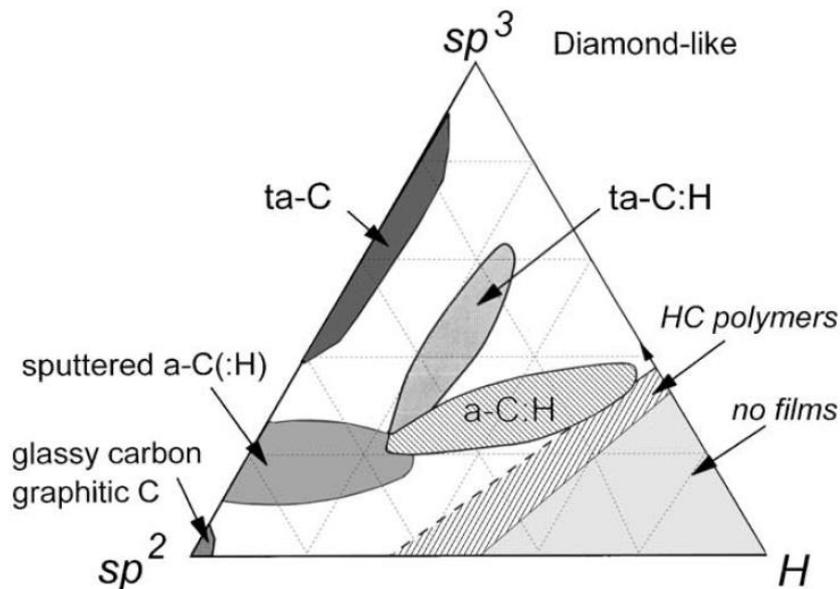


Figure 2. Diagramme ternaire des liaisons atomiques des composés (C ; H).

Les formes pures, en phase solide, organisée, sont : le carbone dit graphite (sp^2) de structure bidimensionnelle, souvent utilisé comme lubrifiant et comme conducteur électrique ; le diamant (sp^3) qui lui se structure en trois dimensions ce qui en fait un isolant électrique d'une grande dureté (Fig.3) [19].

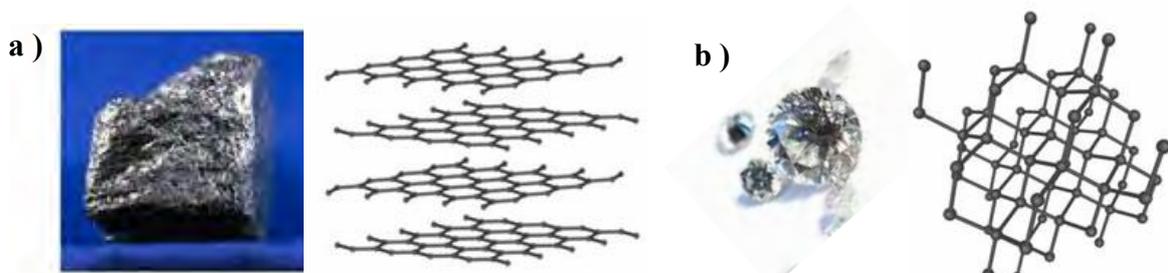


Figure 3. Carbone en phase solides allotropiques naturelles en Conditions Normales de Température et de Pression (CNTP) et à l'échelle de mailles - a) graphite - b) diamant.

2.1 Le diamant naturel

A l'état naturel, les atomes de carbone sont agencés en tétraèdre (chaque atome ayant quatre voisins) et sont liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridée (sp^3). Le paramètre de la maille cristalline est 3,56 Å et la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone voisins est de 1,54 Å. (Fig. 4).

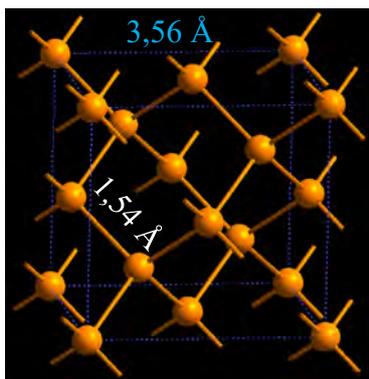


Figure 4. Exemple de maille de diamant.

L'obtention de diamant à partir de carbone n'est possible qu'à haute température ($<1000^{\circ}\text{C}$) et sous haute pression (10^5 bar). Ces conditions sont estimées possibles sur Titan, le satellite de la planète Saturne, ou sur d'autres planètes, [20], [21]. Les diamants naturels terrestres se forment à la limite du manteau terrestre, lors d'un phénomène de subduction, où ces conditions sont réunies. Puis, ils remontent très localement à la surface terrestre (Inde, Afrique du Sud, Brésil).

La découverte historique remonte à plus de 5000 ans en Inde. Aujourd'hui, les plus grands producteurs sont la Russie, le Botswana et l'Australie. L'unité de masse acceptée par le SI est le carat, « ct » ($m = 200$ mg). La composition chimique et la structure du diamant sont classées suivant la rareté, leurs géométries et leurs couleurs (Tableau 1) [13], [22].

Type	Constitution des impuretés	Couleur	Particularité	Population
I a	Petits groupes d'azote Contient 0,3 % d'azote	Incolore, jaune, brun, rose, vert et bleu	Fluorescence Bleue - Raies d'absorption étroites	98 %
I b	Azote isolé Contient 0,1 % d'azote	Jaune intense, orange, brun et incolore	Plupart des diamants synthétiques - Raies d'absorption larges	Rare Environ 1 %
II a	Pure sans azote	Incolore, brun, rose, violet, vert et doré, Blanc exceptionnel +	Transparent aux UV $< 230 \mu\text{m}$	Environ 0,8 % Très rare
II b	Sans Azote avec 0,1% de Bore	Bleu et gris	Semi conducteur de type P	Environ 0,2 % Extrêmement rare

Tableau 1. Nomenclature des classifications du diamant

2.2 Le diamant synthétique

Comme nous avons vu à partir de la Figure 1, les conditions de pression et de température pour la croissance de gemme de diamant nécessitent des énergies très importantes. Pour le diamant synthétique, nous allons voir qu'elles sont plus accessibles et moins coûteuses en énergie. Il est possible d'en distinguer deux principales.

La première méthode dite Haute Pression Haute Température (HPHT) consiste à reproduire des conditions d'explosion (haute pression en milieu confiné et extrêmement chaud) à partir de réactifs liquide, d'espèces gazeuses carbonées ou des carbures métalliques (catalyseur). La seconde ou le diamant peut aussi être obtenu par des croissances de cinétiques hétérogènes, à l'interface entre un solide et un gaz. Ces méthodes se placent dans des conditions de pressions et de températures beaucoup plus faibles. Elles sont dites de Dépôt Physique/Chimique en phase vapeur (PVD, CVD) [23].

Quelles que soient les méthodes et les moyens mis en œuvre, il existe une compétition de croissance dans le diagramme des DLC (Fig. 2). Pour du diamant, la concentration en constituants « sp^3 » doit être favorisée par « gravure » du « sp^2 » comme démontré par Spitsyn et al. [10].

Ainsi, le diamant de synthèse va croître avec des assemblages cristallins tels que (Fig.5) : un unique cristal (Mono-Crystalline-Diamond, MCD) ; des cristaux micrométriques (Poly-Crystalline-Diamond, PCD) ; submicrométriques (Nano-Crystalline-Diamond, NCD) et des cristaux de 10^{aine} à une 100^{aine} de mailles (Ultra-Nano-Crystalline-Diamond, UNCD) [13], [15].

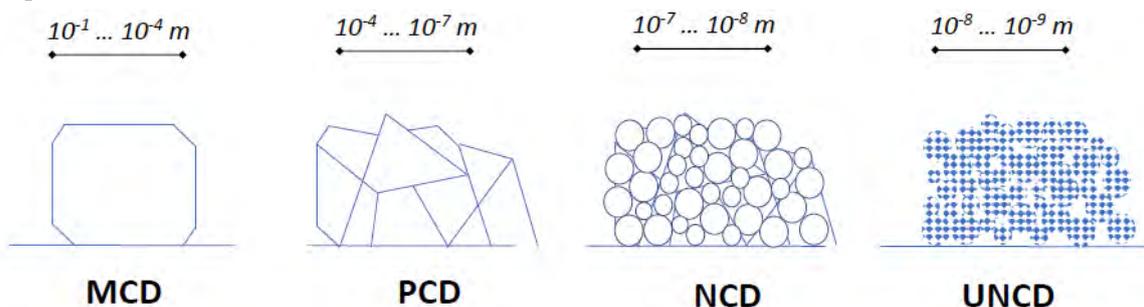


Figure 5 . Exemple de structure cristalline avec barre d'échelle (MCD, PCD, NCD, UNCD)

2.3 Propriétés et applications du diamant

L'hybridation de la liaison électronique entre les atomes de carbone ainsi que la structure cristalline qui en résulte donnent au diamant des propriétés mécaniques, thermiques, optiques, et électroniques qui en font un matériau recherché.

Un grand nombre d'applications en combinent plusieurs, même dans le cas de PCD et NCD. En effet, les joints de grains, entre les cristallites, les affectent où les dégradent. Dès lors, les principales sources de résistance sont les impuretés, les lacunes et les interfaces. Le Tableau 2 reprends les valeurs communément admises suivant [24], [25].

Propriété	Unité	(Diamant naturel)	(NCD)
Densité	kg.m ⁻³	3520	3400 -3500
Module d'Young	GPa	1200	400 < ...
Dureté	kg.mm ⁻²	10 000	< 10 000
Coefficient de friction		0.2-0,6	< 0,1
Coef. d'expansion thermique	m.K ⁻¹	1.5 – 4.8	2,5-3,5
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	2000	1000
Indice de réfraction réel	-	2.42	2,3
Coefficient d'absorption	-	10 ⁻⁴	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁴
Bande passante optique	nm	220 – 2500 puis >6µm	500-2500
Constante diélectrique	-	5.70	2,4 – 3,6
Largeur de bande interdite	eV	5.45	3,5 < ...
Résistivité	Ω.cm ⁻¹	10 ¹³ - 10 ¹⁶	10 ¹¹ - 10 ¹⁴
Energie de séparation	Jm ⁻²	20	10
Taille de grain	m	10 ⁻²	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷

Tableau 2 . Propriétés, valeurs et unités pour un diamant naturel, NCD.

2.3.1 Propriétés chimique

Le diamant de par sa structure cristalline possède une très grande inertie chimique. En effet, contrairement à beaucoup de matériaux, sa mise en œuvre dans les milieux corrosifs est possible car il ne se corrode pas et résiste aux attaques acides et basiques,

La biocompatibilité du diamant et la grande variété de type de fonctionnalisation de sa surface rendent possible l'absorption/conjugaison de biomolécules [26], [27] avec des applications biomédicales comme les biomarqueurs, biocapteurs [28] Ainsi, en raison de leur grande sensibilité et sélectivité, des biocapteurs et des capteurs chimiques, réalisés à partir de réseau de microélectrodes de diamant, ont été développés [28], [29].

Les propriétés mécaniques sont aussi utilisées pour le revêtement de vis orthopédiques diminuant ainsi le taux de rejet par rapport aux implants non revêtus [30].

Il possède d'autre part une fenêtre de potentiel électrochimique de l'ordre de 4 Volts (-3.0 Volts à +0.5 Volts) ce qui est très large notamment comparée à celle du platine qui n'est que de 1.5 Volts.

En milieu aqueux, il a l'avantage de ne pas réagir avec des composés à potentiel redox élevés. A titre d'exemple, une électrode de diamant plongée dans de l'eau pure ne subira aucune réaction électrochimique entre -3 volts et 0,5 volt. Cette propriété est utilisée pour la détection d'éléments (capteurs électrochimiques) et pour la purification de l'eau [31], [32].

2.3.2 Propriétés physique

Le diamant est surtout connu pour ses propriétés mécaniques qui en font le matériau de référence pour la dureté (Mosh). Il bénéficie de propriétés supérieures à celles de tous les autres matériaux et conduit à des fréquences de résonance élevées.

C'est un semi-conducteur, isolant électrique à basse température. La bande de valence peut être modifiée par un dopage de phosphore ou d'azote [33]. La conductivité thermique d'un monocristal est importante de l'ordre de 2000-2500 W.m⁻¹.K⁻¹ [34], [35].

Cela en fait un matériau de choix dans le domaine de la microélectronique pour des composants fonctionnant à haute température notamment ou qui sont insensibles aux rayonnements extérieurs alors que le dopage est relativement délicate comparé au silicium.

Le diamant aussi est connu pour sa transparence optique couvrant l'ultra-violet, le visible et l'infrarouge proche et lointain. Une transmission supérieure à 60 % a été rapportée dans la gamme de longueurs d'ondes de 255 nm à 20 μm [36], [37].

2.3.3 Quelques applications du diamant naturel ou synthétique

Outre le fait qu'il soit un matériau très connu pour son utilisation en joaillerie, son exceptionnelle dureté fait qu'il est très utilisé pour le façonnage des gemmes naturelles [38].

Dans le même cadre applicatif mécanique, la poudre de diamant naturelle, souvent obtenue lors des tailles des gemmes naturelles, est un abrasif utilisé directement par projection sur les surfaces de travail ou entre dans la composition de dispositifs abrasifs ou coupants (papiers, bandes, disques, câbles etc ...) [39].

Aujourd'hui encore la plupart des poudres de diamant vendues contiennent principalement des débris de diamant monocristallin de taille micrométriques. Avec l'avancée des procédés de fabrication, les poudres de diamant HPHT sont vendues suivant une sélection granulométrique [40].

Dans les industries minières, les carrières (marbre par exemple) et les forages pétroliers, il est mis en œuvre dans la fabrication des têtes de forage ou d'outils de sciage (câbles et disques diamantés). Dans les domaines de l'usinage ou de la miroiterie il entre dans la fabrication d'outils de coupe.

Ses propriétés mécaniques sont aussi mises à profit dans les microsystèmes électromécaniques (MEMS pour « Micro Electro Mechanical Systems ») [41], [42], la fabrication « d'enclumes » ou encore de pointes d'AFM [43], [44]. Pour les « enclumes » où de fortes pressions sont appliquées sur de petites surfaces, le diamant est ici de taille centimétrique voire millimétrique afin d'appliquer des contraintes supérieures au GPa.

Il est aussi recherché pour ses autres qualités telles que sa résistance à l'échauffement, sa très bonne conduction de la chaleur et sa transparence. Ainsi, dans le domaine de la microélectronique et/ou de l'électronique de puissance ou encore des applications radiofréquences, l'échauffement des composants est nuisible à leurs performances.

Ainsi, sa conductivité thermique élevée a montré son efficacité dans l'évacuation de la chaleur de transistors à effet de champ fonctionnant à haute puissance électrique [45].

Son comportement électrique est paramétrable, allant de l'isolant électrique au métal, par modification du dopage [46], [47].

Il permet l'élaboration de composants unipolaires pour l'électronique de puissance tels que les diodes Schottky [48], [49]. Le diamant est aussi un très bon candidat pour les applications de détection de rayonnements de haute énergie (fenêtres transparentes aux rayons X) [50].

L'association des propriétés optiques et thermiques sont utilisées pour les fenêtres de lasers infrarouges de forte puissance (CO₂). Sa capacité à « supporter » des charges mécaniques élevées ainsi que sa transparence dans l'IR combinée à son inertie chimique sont exploitées pour réaliser des fenêtres optiques de visualisations en milieu agressifs [51], [52].

Sa capacité à permettre la propagation d'ondes acoustiques peut être mise à profit pour la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface (SAW pour « Surface Acoustic Wave ») [53], [54]. Ainsi, l'interface avec un matériau piézoélectrique de type AlN ou LiNbO₃, permet d'obtenir des dispositifs SAW fonctionnant à haute fréquence (plusieurs GHz) [55].

II.3 Croissance du diamant de synthèse

Nous allons maintenant nous concentrer sur la croissance du diamant synthétique, sans aborder les croissances en HPHT.

La formation de carbone diamant est en concurrence avec celle du graphite. En effet, en CNTP, leurs énergies libres G de formation sont différentes mais ont des valeurs très proches.

Avec :

$$G = H - T.S \quad \text{Equation II.1}$$

Avec G l'enthalpie libre, H l'enthalpie, T la température, S l'entropie.

Les enthalpies libres du diamant et du graphite seront dans l'état standard (1 b ; 298 K) :

$$G^0_d = 720,6 - 298 \times 2,51 \times 10^{-3} = 719,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G^0_g = 718,7 - 298 \times 5,69 \times 10^{-3} = 717 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La variation d'enthalpie libre de la réaction de transformation du diamant en graphite peut être confondue ici avec la variation d'enthalpie libre standard (1 b ; 298 K ; $C_d \rightarrow C_g$) :

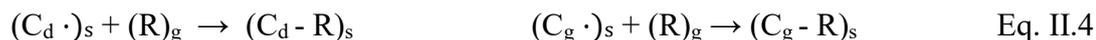
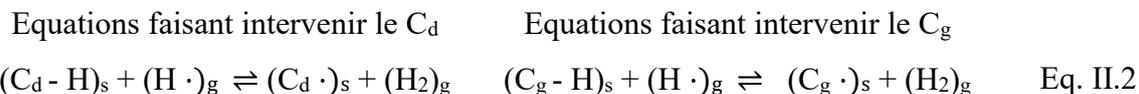
$$\Delta G^0 = G^0_g - G^0_d = -2,85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La quantité d'énergie nécessaire pour fabriquer du diamant ou du graphite à partir de carbone est quasiment identique. Cependant, le passage de la forme graphite à la forme diamant, et inversement, nécessitera une grande quantité d'énergie ($\approx 1400 \text{ kJmol}^{-1} \equiv 13 \text{ eV}$). En effet, il faut additionner les deux énergies G^0_d et G^0_g pour effectuer ce passage.

Ceci signifie qu'il y a très peu de probabilité du passage de l'un à l'autre d'où une stabilité de la phase diamant métastable dans les CNTP.

Gardons à l'esprit que le diamant a un comportement de matériau carboné, que sous certaines conditions, il est susceptible d'évoluer fortement. Par exemple, à 1800 K sous vide, le diamant se sublime ; à 1000K, sous air (20% O_2), le diamant s'oxyde pour former du CO_2 , ...

Ainsi, pour stimuler la croissance de diamant et « nettoyer » la graphitisation, est-il nécessaire d'avoir une action de gravure des carbones graphitiques tout en permettant au carbone diamant de continuer à croître. Ceci est obtenu par au moins trois mécanismes concomitants :



Avec C_d , carbone diamant ; C_g , carbone graphitique ; H hydrogène atomique ; R , espèce radicalaire ; les indices (s) pour la phase solide, (g) pour la phase gazeuse.

Un carbone diamant/graphite, de surface, lié à un hydrogène va réagir avec un atome d'hydrogène de la phase gazeuse pour libérer une molécule de dihydrogène (Eq.II.2). Nous obtenons donc un atome de carbone avec une liaison pendante, qui a son tour va réagir soit avec un atome d'hydrogène (Eq. II.3, pour créer une liaison C-H), ou une espèce radicalaire carbonée de la phase gazeuse (Eq.II.4).

Il apparait donc que pour la croissance de carbone diamant ou graphite, il est nécessaire d'alimenter (de saturer) le milieu réactif en espèces carbonées (Eq. 2 et 3). La gravure en présence d'hydrogène (Eq. II.3) ainsi que la saturation des sites libres passe par la présence d'hydrogène atomique en phase gazeuse.

Il existe un consensus dans la communauté du diamant sur la croissance : (i) une croissance sélective par l'effet de la gravure/suppression du graphite (une décade plus rapide que pour le diamant). Rappelons aussi que la gravure du carbone amorphe est mille fois plus rapide que celle du diamant [56] ; (ii) une croissance initiée à partir de carbone en phase solide (si possible même du diamant) puis entretenue avec des radicaux carbonés en phase gazeuse ; (iii) des sites vacants pour l'adsorption des radicaux carbonés non pollués par l'adsorption d'espèces encore plus difficile à désorber et doivent donc être saturés, dans notre cas par H [57], [58].

Nous allons donc maintenant présenter une synthèse des réponses à ces points : croissance, mélange gazeux, initiation de la croissance.

3.1 Croissance hétérogène du carbone diamant

Les mécanismes de croissance du diamant ne sont pas clairement démontrés aujourd'hui. Nous nous limitons ici à un mélange gazeux (H_2 et CH_4).

Goodwin et al en 1993 [59], Harris et al. puis May et al. ont proposé un schéma réactionnel Fig. 6 conduisant à la croissance du diamant. Il met en jeu l'hydrogène atomique et un Fig. 6-a ou deux radicaux méthyl Fig. 6-b avec six étapes successives.

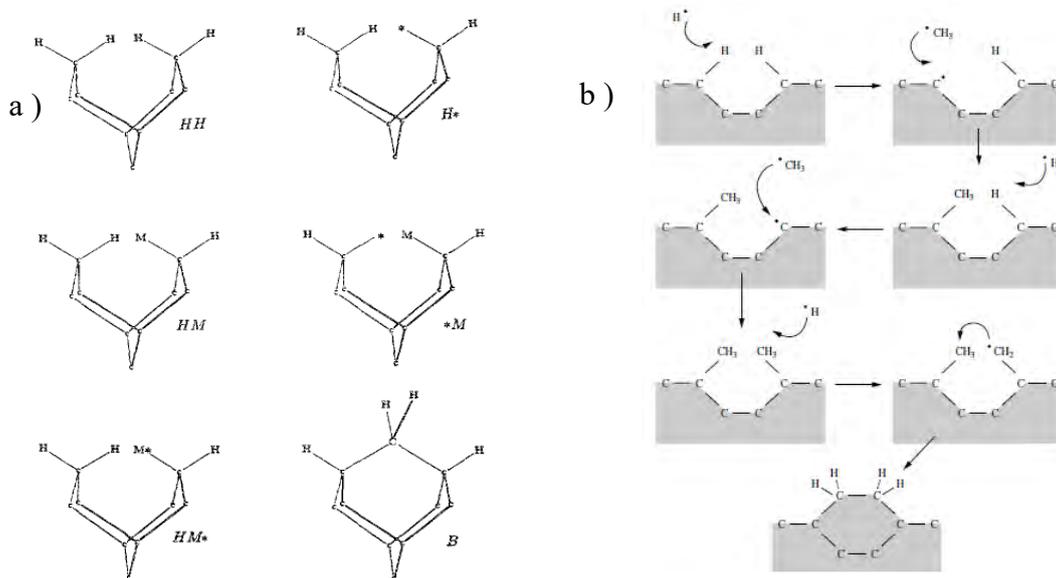


Figure 6. Schématisation du mécanisme de croissance du diamant par incorporation d'un carbone
a) Harris et al. avec M pour « groupe méthyl CH_3^* » b) May et al.

Seuls H et CH_x sont chimi-sorbés. Harris et al. [60] propose une seule incorporation d'un radical CH_x alors que May et al. en propose deux. Un atome d'hydrogène réagit avec un hydrogène de la surface pour former une molécule de H_2 . Le site libéré est comblé par un radical CH_x en phase gazeuse (deux dans la proposition de May et al. [61]–[63])

Puis la liaison se fait entre les atomes de carbones ou deux atomes de carbone récemment liés en surface. La présence de H serait donc nécessaire pour initier la croissance à partir d'une surface de diamant saturée en hydrogène, ainsi que pour réenclencher la série de mécanismes proposés. En revanche, il n'y a pas de consensus pour des mécanismes autour de radicaux CO, OH, O.

3.2 Diagramme de Bachmann – mélanges gazeux

Le principe de l'ajout d'éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène limitant la graphitisation a été compulsé par Bachmann et al. [24] (Fig.7) pour les méthodes CVD.

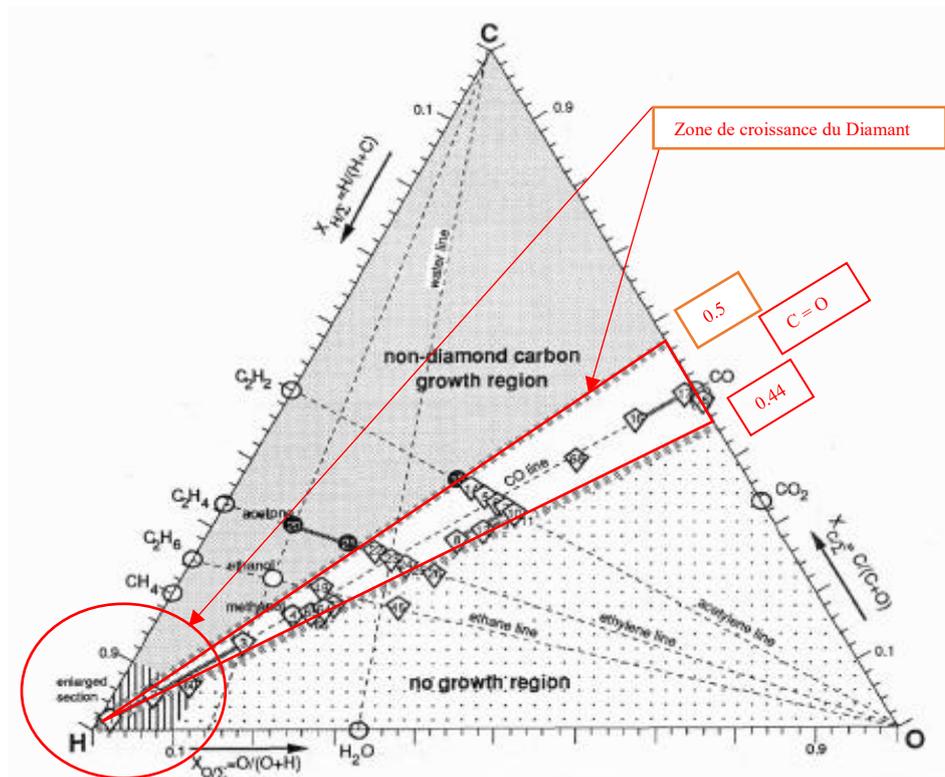


Figure 7. Diagramme de Bachmann

Il a été étendu par la suite [[64] ce qui permet de proposer un diagramme ternaire sur la base C, H, O gazeux. Nous retrouvons donc ici, le composant atomique principal (C) et les deux espèces (H et O) dont il est attendu une étape de gravure du carbone sp^2 .

La position dans ce diagramme ternaire se détermine par la composition stœchiométrique du mélange gazeux entrant, allant de $C_x H_y O_z$ (famille des alcools, alcanes, alcènes, ...) à des molécules binaires plus simples (CO , H_2 , H_2O , CH_4). Elle est déterminée par les coordonnées :

$$X_{O/\Sigma} = \frac{O}{(O+H)} ; X_{C/\Sigma} = \frac{C}{(C+O)} ; X_{H/\Sigma} = \frac{H}{(H+C)} \quad \text{Équation II.5}$$

La zone de croissance de diamant se trouve sur la ligne (C = O) encadrée par les conditions $\{ 0,44 \leq X_{C/\Sigma} \leq 0,57 ; \text{lignes rouges} \}$ ainsi qu'une zone contenant une grande quantité d'hydrogène $\{\text{cercle rouge}\}$.

3.3 Les précurseurs - Initier la croissance

Il est apparu que les premiers stades de la croissance des couches de diamant sont un paramètre crucial du démarrage de la croissance. En effet, la « nucléation » de diamant à la surface des substrats est extrêmement lente et difficile. Nous verrons ici qu'il est nécessaire de prévoir des précurseurs, initiateurs de la croissance de diamant [15].

Dans ce cas, la préparation et la connaissance de la surface des substrats devient primordiale. Plusieurs méthodes sont disponibles (succinctement décrites plus loin) pour augmenter significativement le démarrage de la croissance (Tableau 3) [15], [65], [66].

	Type de prétraitement initiateur de croissance	Densité de germes (diamant) ou nucléides par cm ²		Type de prétraitement initiateur de croissance	Densité de germes (diamant) ou nucléides par cm ²
1	Sans traitement	10 ³ ... 10 ⁵	6	Couche intermédiaire (Fe)	10 ⁵
2	Abrasion	10 ⁶ ... 10 ¹⁰	7	Couche intermédiaire (C)	10 ⁶
3	Abrasion ultrasonique	10 ⁷ ... 10 ¹¹	8	Couche intermédiaire (fibre C)	10 ⁹
4	Ensemencement liquide	10 ⁶ ... 10 ¹⁰	9	Couche intermédiaire (a-C)	10 ¹⁰
5	Prétraitement plasma avec polarisation (H ₂ /CH ₄ / ...)	10 ⁸ ... 10 ¹¹			

Tableau 3. Densité de germes ou nucléides suivant les types de prétraitement des substrats

Le Tableau 3 liste diverses voies de traitement (1-5 ; 6-9). Le cas 2 et le cas 3 concernent le frottement de la surface par une poudre de diamant [67] avec ou sans ultrasons. Dans ces deux cas, le gain de densité de germes est de l'ordre de 10³ à 10⁶. Le cas 4 consiste en un ensemencement dans des bains liquides avec ou sans apport de vibrations, pour un gain quasiment équivalent aux cas précédents. Le cas 5 est un traitement équivalent à un procédé de croissance diamant par plasma pour lequel une polarisation du substrat a été ajoutée afin d'augmenter la densité de germes [67]–[69].

Les traitements proposés dans les cas de 6 à 9 du Tableau 3 sont des couches déposées par divers type de procédés [70]–[72] directement sur le substrat. Les gains sont légèrement inférieurs ou équivalents aux cas précédents (2-5).

Il apparait cependant que la nucléation, est un point stratégique souvent peu décrit ou expliqué dans la littérature et la plupart du temps limité à une estimation de la densité de « nucléides ». Ainsi, l'ensemencement par voie liquide est la méthode la plus souvent mise en œuvre [73]–[75]. Il faut cependant noter que la réalisation d'un bon ensemencement sera soumise à divers facteurs critiques tels que la nature chimique, la topologie de surface, la température, la taille (10 à 100 nm) et la nature cristalline des germes.

II.4 Les méthodes de synthèse du diamant

L. Dobrhinetskaya [76] propose en 2012 une revue des méthodes de synthèse du diamant. Ainsi, la figure 8 résume l'ensemble de celles-ci sous la forme d'un diagramme de phase (pression /température).

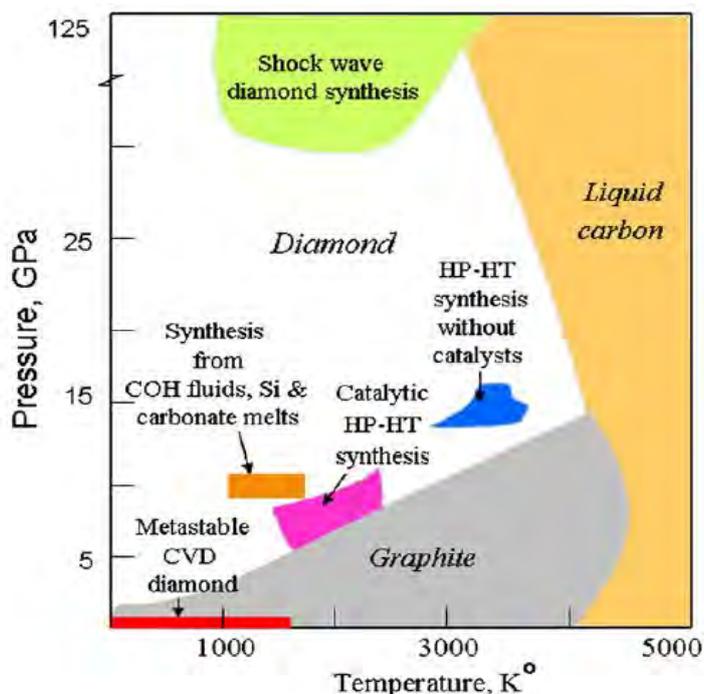


Figure 8. Méthodes de synthèses du diamant en fonction de la température et de la pression.

La zone grise représente le carbone graphitique solide, la zone orange le carbone en phase liquide. La zone verte représente les conditions d'obtention du diamant lors d'onde de choc métamorphique. Il est possible de distinguer les méthodes de synthèse par l'énergie nécessaire à leur mise en œuvre, comme par exemples celle en HPHT (High Pressure High Temperature) ou celle par synthèse par voie liquide à haute température (~ 2000 K ; métaux ou silicium liquide).

Une zone particulière de moindre énergie dite « zone de croissance métastable » (barre rouge sur la figure 8) nous intéressera en raison des faibles énergies consommées. Cela concerne principalement les procédés de croissance de couche mince en CVD ou PECVD.

4.1 Méthodes hautement énergétique

Nous présentons essentiellement deux méthodes : (i) la méthode dite « Haute Pression Haute Température, (HPHT) et (ii) les méthodes en phase liquide et sel fondu (Fig.8). Toutes deux se situent dans la phase stable du diamant (Fig.1) avec $T > 2000$ K et $p > 10$ GPa.

Les méthodes HPHT ont été développés à partir des années 1950 principalement aux Etats Unis [4]. Les températures vont de 2000 à 4000 K et les pressions de 5 à 15 GPa. Ces dernières sont obtenues par la mise en œuvre d'une presse (Fig.9-a) pour reproduire les conditions de phase stable.

Ceci nécessite un apport énergétique très important de plusieurs dizaines de kWh avec maintien en haute température pour obtenir des diamants de l'ordre d'une dizaine de carats [77].

Les méthodes en phase liquide et sel fondu (Mg-Fe silicate) sont principalement issues de travaux de recherche menés aux Etats Unis et en Russie. Des conditions spécifiques de température [1000 K - 1500 K] et de pression [~10 GPa] sont nécessaires à la génération des réactions chimiques amenant à la formation de carbone diamant. Par cette méthode, des diamants d'environ 4 carat ont pu être obtenus [78].

A titre d'exemples, la Figure 9 présente les systèmes de mise en œuvre « d'enclumes HPHT » et de « sels fondus ». En HPHT, l'ensemble des pièces (enclume, maintien, chauffage) sont composées de carbone. En « sel fondu », l'ensemble cherche à maintenir le couple (p ; T) pour que la croissance du diamant (solide) se fasse dans un environnement en phase liquide.

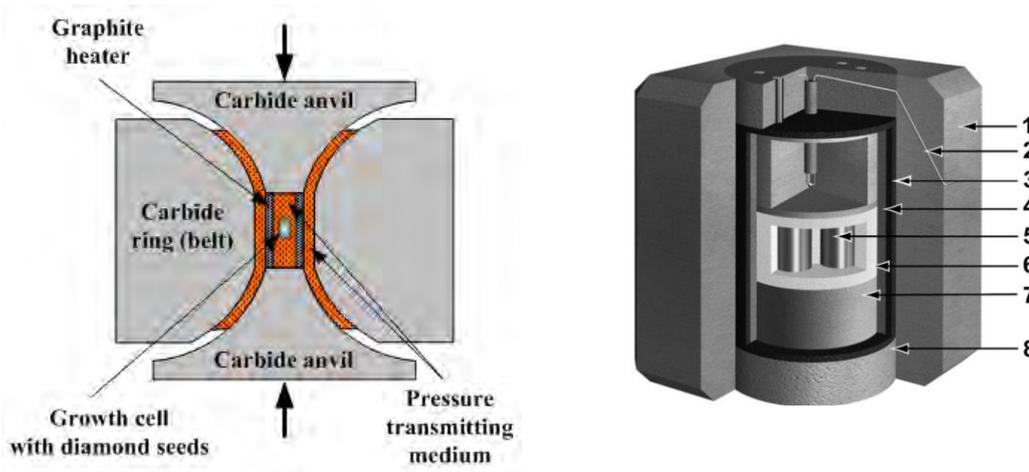


Figure 9. Méthodes hautement énergétiques de croissance de diamant
 A gauche) HPHT avec enclumes, anneaux et chauffage à base de carbone
 A droite) réacteur en sel fondu [1: enceinte, 2: thermocouple, 3: chauffage graphite, 4: gaine MgO, 5: Capsule platine, 6 ; gaine CsCl, 7: Maintien en ZrO_2 , 8: enclume céramique].

4.2 Méthodes faiblement énergétique

Nous présenterons ici, essentiellement des procédés de PVD (Physical Vapor Deposition – Dépôt Physique en phase Vapeur) et de CVD (Chemical Vapor Deposition – Dépôt Chimique en phase Vapeur). Ces procédés font intervenir des mécanismes réactionnels dans la phase gazeuse et la phase solide (substrat à traiter).

Nakao et al. [79], Sarakinos et al. [80] et ont montré que la PVD permettait d'obtenir des couches de DLC dont la teneur en carbone sp^3 pouvait atteindre 30 à 40 %.

De nos jours, les méthodes CVD offrent la possibilité de synthétiser des films de diamant mono-cristallin MCD [81], poly-cristallin PCD [82] ou encore nano-cristallin NCD [30]. De nombreuses techniques ont été développées depuis les années 1980 [12].

Ainsi, l'activation du mélange gazeux afin de le rendre réactif peut être réalisée par diverses méthodes (Fig.10) : (i) Thermique, par « filament chaud » notée « HFCVD » (Fig.10-a) REF ; (ii) Plasma, « Plasma Activated CVD » / « Plasma Enhanced CVD » (PACVD / PECVD) (Fig.10-b, c, d).

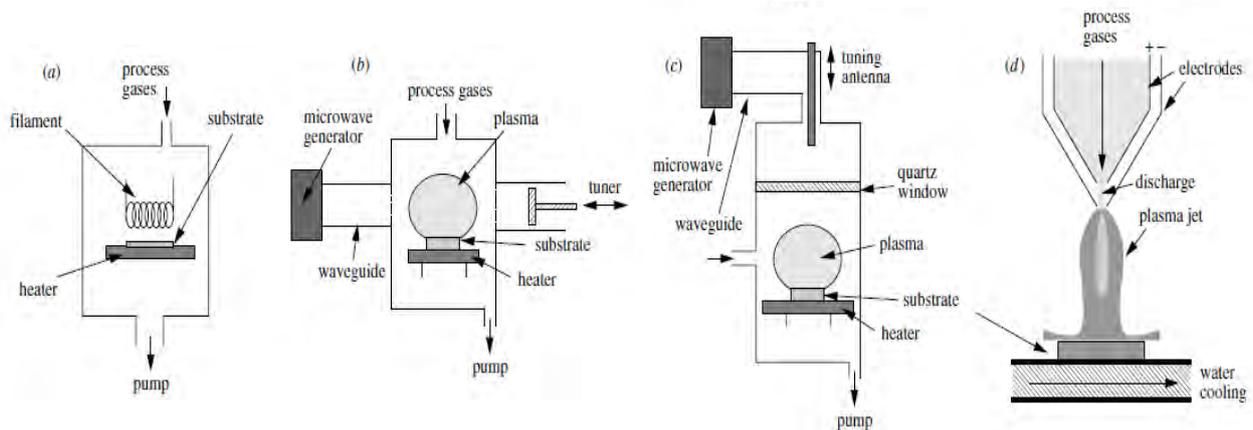


Figure 10. Méthodes CVD pour la croissance de couche mince de diamant
a) HFCVD b) PECVD micro-ondes c) PECVD microonde ECR d) Torche Plasma.

Les critères importants dans ces procédés pour la qualité, la fabrication et le coût sont : (i) la vitesse de dépôt ; (ii) la dimension et nature de la surface traitée ; (iii) la qualité des films (cristallinité et défauts) ; (iv) la complexité de mise en œuvre.

Les principaux consommateurs d'énergie sont ici le système de chauffage et le système de génération du plasma (plusieurs dizaines de kilowatt heure).

4.3 Les limitations des méthodes de synthèses

Comme nous l'avons vu, l'obtention de diamant synthétique est aujourd'hui maîtrisée bien que les mécanismes de cinétiques hétérogènes soient complexes et restent à identifier.

Quels que soient les procédés, en HPHT, sel fondu, CVD, HFCVD, PECVD, la consommation énergétique est très importante : soit pour le maintien du couple (p ; T) afin de se rapprocher de la phase stable du diamant, soit pour permettre un fort apport thermique et obtenir des vitesses de croissances importantes dans la phase métastable, ...

Notons que le diamant, germe de manière hétérogène et ponctuelle lors de (ou « dès ») l'apparition d'un regroupement d'atomes de carbone [13], [15], [63] et que l'ensemencement des surfaces est nécessaire pour tous ces procédés. La densité surfacique va fortement dépendre de la nature chimique du substrat et de sa topologie qui sont deux points clés incontournables.

Rappelons que les diamants de synthèse monocristallin (MCD) ont des dimensions maximales de l'ordre 1 cm^3 pour une surface de 1 cm^2 . Nous verrons par la suite que les méthodes CVD permettent d'atteindre des surfaces de traitement de l'ordre de 1 m^2 sur une épaisseur de l'ordre de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

La température des procédés de croissance est un des paramètres critiques. Nous avons vu que les conditions de températures sont très élevées ($\sim 1000 \text{ K}$), impliquant potentiellement, des modifications chimiques structurelles ou cristallines des substrats.

Ces détériorations pouvant même être destructrices, cela ne permet pas de traiter par exemple des surfaces polymères ou thermosensibles voire certains alliages métalliques.

Si Tsugawa et al. [83] ont montré la croissance sur PPS (polysulfure de phénylène) à 100°C sur 5 cm^2 , plus récemment, Baudrillart et al. [84], [85] ont mis en œuvre un procédé fonctionnant à des températures basses (100 à 400°C), pour de grandes surfaces (1 à 10 cm^2) de substrats de nature différentes (Si, Ti6Al4V, PTFE) à des puissances micro-ondes de plus de 1 kW .

Pour des substrats poly-métalliques ou polymères, ces points limitants (température, énergie consommée, surface de traitement ...) doivent être dépassés : *température du substrat* $< 500^\circ\text{C}$ pour les métaux, $< 300^\circ\text{C}$ pour polymères ; *puissance micro-onde* $< (1 - 2 \text{ kW})$; *surface de substrat* $> 10 \text{ cm}^2$.

Il faudra donc s'attacher à résoudre tout en permettant (dans notre cas) la croissance de NCD répondant aux attentes d'applications industrielles.

II.5 Dépôt chimique en phase Vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD)

Au contact avec une surface solide, les éléments constituant de la phase gazeuse et de la phase solide peuvent réagir entre eux par des mécanismes de cinétique hétérogène. Ainsi, des phénomènes de physisorption (adsorption, désorption) et des réactions chimiques peuvent avoir lieu en fonction de paramètres tels que la T° des gaz et du substrat, la pression, le flux des espèces gazeuses, etc ... (cf. § II.6.4).

Par simplification, nous nous baserons ici sur des lois de réactions chimiques de type « Arrhenius ». La température de ces réactions sera considérée comme celle du gaz au contact de la surface.

Nous focaliserons sur la croissance de diamant par les méthodes dites « CVD ». Notons qu'elles restent faiblement énergétiques pour des températures allant jusqu'à 1500K et des pressions de travail s'étalant dans la gamme [10^2 Pa – 10^5 Pa].

5.1 Les méthodes CVD pour le diamant

Les méthodes CVD [23] nécessitent un apport énergétique au système (phase gaz / phase solide) afin de créer les conditions thermodynamiques permettant les réactions de surfaces recherchées. Ainsi, divers systèmes de chauffages ou d'apport énergétique peuvent être mis en œuvre pour atteindre cet objectif.

Parmi ceux-ci, la Fig. 10 présente deux exemples de mode d'activation : la méthode d'activation de la phase gazeuse par filament chaud dite « Hot Filament » ou HF-CVD et la torche plasma.

La première utilise le principe du chauffage résistif à l'aide de filaments métalliques (Fig.11a). Dans ce cas-là, les pressions de travail sont « très » inférieures à 10^5 Pa, de l'ordre de 10 Pa à

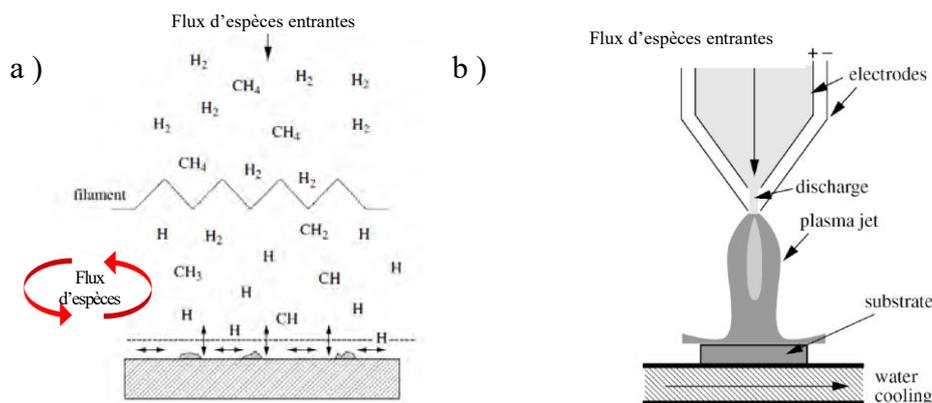


Figure 11. Activation de la phase gazeuse en CVD par (a) une source thermique HFCVD et (b) une torche plasma.

10^3 Pa et les températures atteintes peuvent être supérieures à 1000 K. Cependant, dans ce type de procédé le mélange gazeux ne peut pas comporter d'oxygène, car cela limiterait fortement la durée de vie des filaments [86].

Dans l'exemple de la figure 11-a, l'apport d'énergie thermique va donc permettre d'obtenir des espèces radicalaires issues de la dissociation des espèces moléculaires (flux entrants de dihydrogène et de méthane). Notons ici que l'apport thermique pour les réactions de chimie hétérogène de la croissance, via les filaments, est souvent excessif et nécessite un système de refroidissement complémentaires du porte substrat.

La seconde méthode (torche plasma, Fig. 11-b), met en œuvre un champs électrique intense (entre les deux électrodes) qui permet la création d'un plasma au sein duquel à lieu la dissociation des espèces moléculaires « mères » et donc la création d'espèces « filles » extrêmement énergétiques et réactives sous formes radicalaires notamment.

Les pressions, dans ce cas, sont généralement égales ou inférieures à la pression atmosphérique et les températures du substrat, du même ordre de grandeur qu'en HF-CVD (de l'ordre de 1000K à 1500 K) [62], [87].

Si les deux exemples ci-dessus présentent deux cas extrêmes notamment en ce qui concerne les pressions, chacune des méthodes permet une activation de la phase gaz par dissociation importante des molécules initialement injectées dans le système.

Ces méthodes CVD permettent, donc d'obtenir une croissance hétérogène par activation de la phase gazeuse et réaction au niveau du substrat [88]–[90].

Sur la base des paragraphes précédents, la croissance de diamant peut s'effectuer par des processus d'incorporation de carbone et/ou de radicaux carbonés.

A l'échelle de plusieurs mailles cristallines (10 nm), les mécanismes de croissance doivent tenir compte de l'orientation de ces dernières. Alors que [91], [92] montre que sur des substrats « non-diamant » la croissance s'effectue selon un mode de croissance dit « par îlot » [93] selon Hartmann [94], il existe des différences notables en termes de diffusion et d'ancrage des atomes/radicaux suivant les faces cristallines [100], [110], [111].

A partir de ces vitesses de croissances différentes, Wild et al. [10], [95] introduisent le paramètre « α », rapport des vitesses de croissance entre les faces et des MCD, respectivement $V[100]$ et $V[111]$.

Cependant May et al., [96] sur la base de leur modèle, calculent un diamètre moyen de cristallites $\langle d \rangle$ en fonction de la température du mélange gazeux. Ils définissent les MCD comme tout cristallite de diamètre $\langle d \rangle$ supérieur à 100 nm (Figure 12).

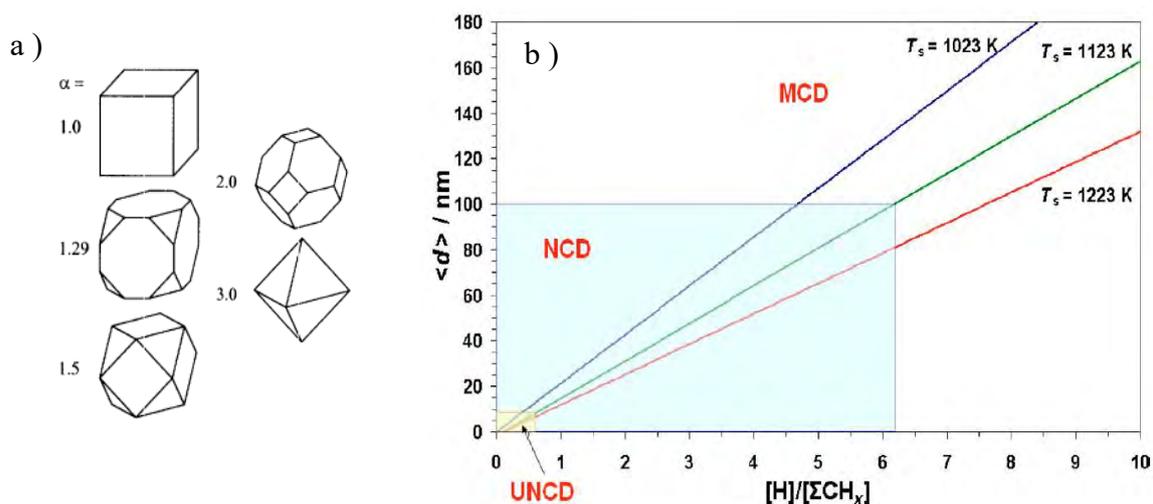


Figure 12. Croissance du diamant a) rapportée au facteur $\alpha = \sqrt{3} \cdot V\{100\}/V\{111\}$, b) taille moyenne des cristallites $\langle d \rangle$ en fonction de la température et du ratio du mélange gazeux.

La Figure 12-a présente les évolutions spatiales des nodules (leurs formes) en fonction du paramètre « α ».

La Fig. 12-b montre l'évolution de la taille des nodules ($\langle d \rangle$), quelque soient leurs formes, en fonction des conditions d'élaboration (température, mélange gazeux ...) sur $\langle d \rangle$.

Il apparait donc qu'en adaptant les conditions d'élaboration il sera possible d'obtenir non seulement divers modes de croissance de diamant : (i) micro-cristallin (MCD), poly-cristallin (PCD), nano-cristallin (NCD) mais aussi (ii) des tailles différentes de nodules/grains de ces mêmes cristallites [96].

Ainsi, pour des caractéristiques identiques à celles du diamant naturel (SCD), monocristallin, (MCD ou DMC), la synthèse CVD par homo-épitaxie sur des substrats de diamant ou autre est possible sur des surfaces de l'ordre de plusieurs centimètres carrés.[97]–[99].

Le mode de croissance poly-cristallin (PCD) est possible sur des substrats prétraités avec des orientations préférentielles colonnaires.

A partir des germes, au début de la croissance, un système colonnaire s'installe avec une surface présentant des plans différents de plusieurs micromètres, avec des arrêtes saillantes en surface [100].

Pour la croissance de diamant nanocristallin (NCD), les conditions rejoignent celles de la germination des PCD. Cependant, le mode de croissance se limite à des grains, ou nodules, de tailles inférieures à 100 nm.

Ils peuvent être vu comme un assemblage de cristallites, ou nodules, induits par une germination secondaire aussi appelée re-nucléation. Il y aura donc un phénomène de croissance de cristallite ainsi qu'un phénomène de re-nucléation en parallèle.

Enfin, pour des grains/nodules de tailles inférieures à la dizaine de nanomètres (UNCD), la re-nucléation ou germination secondaire induit une condition de croissance spécifique Fig. 12-b.

May et al. ainsi que Haubner et al. [101]–[103] montrent ainsi que les structures NCD ou UNCD peuvent se grouper en structure appelé par analogie « chou fleur » ou « boules ». Castro et al, [104] arrivent à modéliser et décrire le mode de croissance par le calcul pour une surface d' $1\mu\text{m}^2$ (Fig 13).

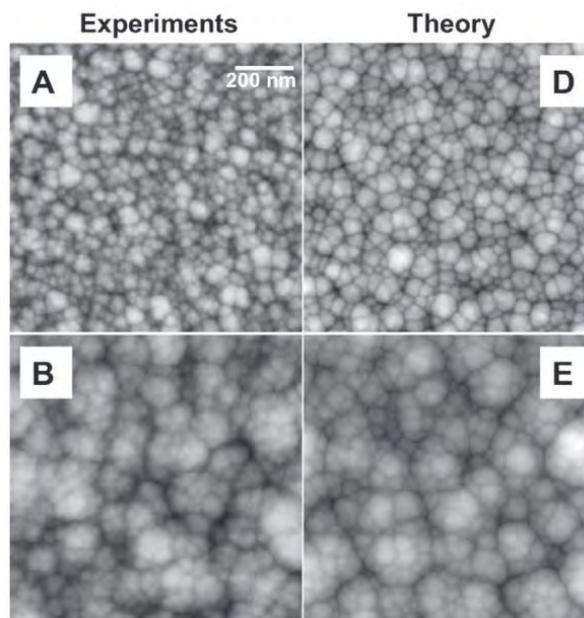


Figure 13. Croissance de NCD en « chou-fleur » avec un relevé de la surface par AFM (A-B) en comparaison avec le calcul (D-E) par Castro et al.

5.2 Croissance de NCD en CVD

Dans le cas de la croissance de NCD, nous avons vu que les valeurs des paramètres tels que la température, la taille des grains ou encore la concentration en espèces carbonées doivent être faibles [15], [95], [100].

Il est aussi acquis que la croissance nécessite un ensemencement et que la couche sera constituée de grains/nodules de tailles sub-micrométrique qui coalescent sur ces « germes » de même taille (Fig.14) [105].

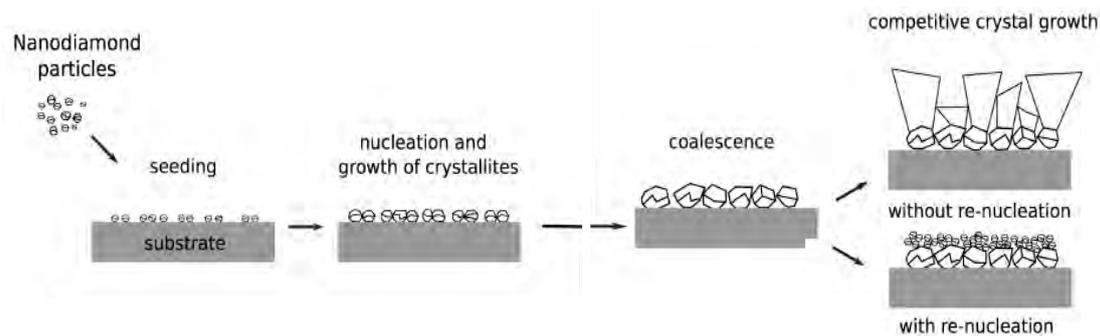


Figure 14. Croissance des NCD et UNCD schématique à partir de l'ensemencement jusqu'aux premiers cristallites.

L'ensemencement peut être vu comme une nucléation « primaire » [65], [106], [107].

La re-nucléation (ou germination secondaire) est continue et répétitive puisque la croissance de la couche progresse. Cependant, la plupart des auteurs décrivent des phénomènes chimiques à la base de cette re-nucléation.

Ainsi, compte tenu des dimensions des grains/nodules de NCD (de 20 à 100nm), les joints de grains, contiendraient des groupements moléculaires spécifiques de carbone sp^2 . Ce sont ces défauts, qui amènerait à une nouvelle germination en interrompant la croissance des grains/nodules [25], [61], [108].

Ainsi, May et al. [109], ont présenté des modèles numériques de croissance avec cet aspect concurrentiel (β -scissions décrivant la désorption de C_xH_y lors de l'adsorption d'un hydrogène ; B-scission ON = désorption de C_xH_y ; B-scission OFF = pas de désorption). Zeng et al. [110] ont montré l'aspect fractal dû à la répétition de renucléation (Fig. 15).

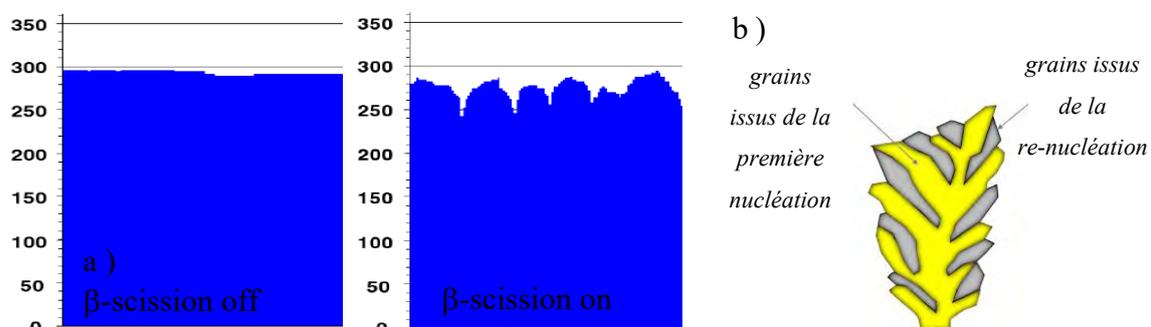


Figure 15. Modèles numériques de croissance de NCD
a) May et al. (β -scission) b) Zeng et al. Première nucléation en jaune et renucléation en gris

II.6 Activation de la phase gazeuse (PA-CVD)

Nous présentons ici, de manière non exhaustive, les informations nécessaires à la compréhension des plasmas en vue de réaliser la croissance par PA-CVD du diamant et plus spécifiquement de NCD à basse pression, basse température et basse densité de puissance.

6.1 Généralités sur l'état plasma

Dans les années 1920, Irving Langmuir fut le premier à utiliser le terme plasma pour décrire le gaz ionisé [111]. Le plasma est connu comme le quatrième état de la matière. Lorsque la matière est chauffée, à l'état solide, elle passe d'abord à l'état liquide, puis à l'état gazeux. En utilisant encore plus d'énergie, elle passera de l'état gazeux à l'état plasma.

Les étoiles, les atmosphères stellaires, les gaz interstellaires et intergalactiques sont des exemples de systèmes à l'état de plasma. Sur Terre, la matière à l'état de plasma se trouve dans l'ionosphère et la magnétosphère. La foudre et les aurores boréales sont par exemple des gaz en phase plasma.

Notons que, dans des milieux aux dimensions finies, les plasmas dit artificiels sont constitués de gaz rares (non réactifs chimiquement) et de gaz réactifs. Les plasmas de gaz rares sont composés d'électrons, d'ions positifs ou négatifs, de neutres, d'espèces excitées et de photons (émis par désexcitations des états électroniques). Les plasmas réactifs sont beaucoup plus riches en espèces et très complexes à analyser, car ils sont constitués de radicaux et de fragments moléculaires.

L'utilisation de ces plasmas « artificiels » a donné lieu à quantité d'applications dans de nombreux domaines : le dépôt de couches minces, le traitement de surface ou en encore la gravure de matériaux. Ils ont ainsi été à la base du développement de multiples traitements de surfaces tels que la microélectronique [17], [112], l'agroalimentaire [113], [114], l'automobile, l'aéronautique (traitements de surface pour l'adhésion) [115], [116], la métallurgie, le textile [117], les polymères, la production d'énergie (fusion nucléaire), l'incinération de déchets et diverses applications médicales.

D'autres applications dans la vie courante peuvent être citées telles que dans les domaines de l'éclairage [118], [119], de la stérilisation [120], des cellules solaires [121] de la fabrication de revêtements biocompatibles [122]–[125], hydrophobes [126] ou antibactériens [127].

Le plasma, au sens strict, est un état de la matière dans lequel tous les atomes et molécules sont ionisés, c'est-à-dire que toutes les particules sont chargées électriquement. Cependant, des gaz légèrement ionisés (~1 %) peuvent présenter un comportement caractéristique du plasma.

Presque tous les plasmas sur Terre sont en fait des gaz partiellement ionisés, composés de particules électriquement chargées et neutres. Le degré d'ionisation du plasma, α , est défini comme la proportion de particules ionisées dans le plasma :

$$\alpha = \frac{(n_i + n_-)}{(n_i + n_-) + n_n} \quad \text{Equation II.6}$$

Avec n_i et n_- , les densités de particules ionisées positives et négatives respectivement et n_n , la densité de particules électriquement neutres.

Le plasma est dit faiblement ionisé si la valeur du degré d'ionisation α est inférieure à 10^{-4} [128], [128], [129]

La phase « plasma » est caractérisée par la présence d'interactions collectives entre les particules. L'interaction Coulombienne à longue portée apparaît dans le plasma en raison de la présence en nombre particules chargées.

En phase « gazeuse », les particules interagissent lors de collisions, alors que dans le plasma, par le fait d'un nombre suffisant de particules chargées libres, la dynamique d'interaction est dominée par les forces électriques et magnétiques.

Elles y interagissent collectivement, formant un champ électromagnétique où chaque particule interagit simultanément avec toutes les autres.

Le plasma est donc un système quasi-neutre composé de particules chargées et neutres : électrons, atomes et molécules électriquement neutres, ions positifs et négatifs, espèces excitées et radicalaires et photons produits lors du processus de relaxation des espèces excitées. Le plasma est macroscopiquement neutre, c'est-à-dire qu'il est composé d'un nombre égal de particules chargées positivement et négativement :

$$n_+ + n_e \approx n_- \quad \text{Equation II.7}$$

où n_+ et n_- sont les densités de particules ionisées positives et négatives respectivement et n_e la densité des électrons, ou densité électronique.

La quasi-neutralité du plasma est dérivée du concept de gaine électrostatique ou « Debye shielding » (§ 6.2.4). L'interaction entre les particules individuelles dans le plasma est négligeable par rapport à l'interaction collective. Les particules du plasma se "voient" sur de longues distances, induisant l'effet de « gaine électrostatique ».

6.2 Paramètres caractéristiques d'un plasma

Nous proposons, dans cette partie de décrire les « paramètres plasma » qui nous apparaissent les plus importants concernant notre étude dans la phase « plasma » : densité électronique, température électronique, fréquence d'oscillation, longueur de Debye et libre parcours moyen.

6.2.1 Densité

Le nombre de particules présentes dans le plasma par unité de volume est dite densité. Pour chaque espèce une nomenclature spécifique est utilisée : n_e (pour les électrons), n_+ (pour les ions positifs), n_- (pour les ions négatifs), n_n (pour les espèces neutres). Comme vu plus haut, la neutralité macroscopique du plasma impose :

$$n_+ = n_e + n_- \quad (\text{Eq. II.7}).$$

Les collisions entre les électrons de « haute énergie » (électrons primaires) et les espèces neutres (atomes et molécules) provoquent une ionisation qui conduit à la formation de nouvelles espèces : des électrons dits « secondaires » d'énergie est plus faible que celle des électrons primaires (3 à 5eV) et des ions d'énergie encore plus faible (0.2 à 0.5 eV).

6.2.2 Température électronique

Lorsque l'état stationnaire du plasma est atteint, les températures T_j des différentes espèces sont reliées aux énergies cinétiques moyennes de chacune d'entre elles suivant la relation :

$$\frac{1}{2}m_j V_{qj}^2 = \frac{3}{2}k_B T_j \quad \text{Equation II.8}$$

Avec : « j » : indice désignant la particule considérée, V_{qj} : la vitesse quadratique moyenne de la particule j , m_j : la masse de la particule j , k_B : constante de Boltzmann ($1,380649 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$)

Ces notions de température seront reprises plus bas, notamment dans le classement des types de plasma. Dans les plasmas froids, suite à la création de nouvelles espèces, le milieu ionisé n'est plus en équilibre thermodynamique.

Dès lors, la température des électrons primaires (T_e) très énergétiques ($>15 \text{ eV}$) est très élevée par rapport à la température des ions (T_i) et des espèces neutres (T_n) présents dans le plasma.

6.2.3 Fréquence d'oscillation

Lorsqu'un plasma initialement neutre subit une perturbation électrique locale (champs électriques par exemple), il aura tendance à revenir à l'état d'équilibre (neutralité).

Or, il s'avère que la perturbation initiale engendrera un comportement collectif du plasma prenant la forme d'une oscillation autour de son état d'équilibre, dites : oscillation de plasma électronique.

Les ions étant beaucoup plus lourds que les électrons, en première approximation, il est possible d'estimer qu'ils restent pratiquement immobiles alors que les électrons, moins lourds, « mobiles », vont se déplacer sous l'effet de la perturbation d'un champ électrique.

Ceci provoque d'abord une séparation momentanée des charges de signes opposés, puis ces particules vont tendre ensuite à revenir à leur position d'équilibre.

Si nous posons comme hypothèse que l'agitation thermique et les collisions jouent un rôle négligeable, le mouvement des électrons obéit alors à un mouvement sinusoïdal de pulsation ω_{pe} , appelée pulsation plasma et la fréquence associée pour une particule :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_{e0} q_e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad ; \quad f_{pj} = \frac{\omega_{pe}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{n_j q_j^2}{\epsilon_0 m_j}} \quad \text{Equation II.9}$$

Avec : q_e , la charge élémentaire d'un électron ($q = 1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ_0 , la permittivité du vide ($8,85 \times 10^{-12}$ F.m⁻¹), n_{e0} , la densité électronique du plasma non perturbé, m_e , la masse de l'électron ($m_e = 9,1 \times 10^{-31}$ kg), q_j , la charge de la particule j, n_j , la densité de particules j dans le plasma, m_j , la masse de la particule j

La fréquence plasma est une fréquence fondamentale intervenant à tout instant et dépendante de la densité électronique. Elle rend compte de la capacité des électrons à suivre ou non la variation périodique du champ électrique (appliqué par un générateur extérieur, dans le cas de plasmas artificiels produits en laboratoire). Les ions sont considérés comme alors immobiles ne dépendant pas les variations du champ électromagnétique.

Notons, que si la fréquence d'excitation est supérieure à la fréquence d'une entité chargée déterminée, elle ne pourra pas suivre les oscillations du champ électrique, ce qui peut être le cas dans le domaine des radiofréquences (MHz) ou des micro-ondes (GHz).

6.2.4 Longueur de Debye

La séparation, ou distance « x », des particules chargées dans le volume induit un champ électrique « \vec{E} » qui vérifie la loi de Poisson et s'écrit en une dimension suivant la relation :

$$\text{div}(\vec{E}) = \frac{\partial \|\vec{E}\|}{\partial x} = \frac{1}{2} \cdot \frac{q_e n_e x}{\epsilon_0} \quad \text{Equation II.10}$$

Avec q_e la charge d'un électron, n_e la densité électronique ϵ_0 la permittivité du vide.

La différence de potentiel « V » entre les deux zones de charges opposées et son énergie « U » sont données par les relations :

$$V = Ex = \frac{1}{2} \cdot \frac{q_e n_e x^2}{\epsilon_0} \quad U(x) = q_e V = \frac{1}{2} \cdot \frac{q_e^2 n_e x^2}{\epsilon_0} \quad \text{Equation II.11}$$

Les particules chargées possèdent une agitation thermique, et dans le cas de électrons : T_e . Pour une densité n_e donnée, si la température électronique est élevée, la séparation des charges se manifestera sur une plus grande distance, à l'inverse d'une température faible. La longueur caractéristique du milieu, « λ_D », dite « longueur de Debye », est obtenue en posant l'égalité de l'énergie thermique égale l'énergie électrique [128], [128] soit avec Eq. II-10-11:

$$U(\lambda_D) = q_e V = \frac{1}{2} \cdot \frac{q_e^2 n_e \lambda_D^2}{\epsilon_0} = \frac{1}{2} \cdot k_b T_e \Rightarrow \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad \text{Equation II.12}$$

En considérant une sphère de rayon « λ_D », il n'y a pas de neutralité électrique à l'intérieur, alors que, en revanche elle apparaît par effets collectifs à l'extérieur de celle-ci.

L'existence d'un plasma en quasi neutralité implique que la dimension de l'enceinte L doit être bien supérieure à la longueur de Debye ($L \gg \lambda_D$). Par exemple, pour des plasmas froids de laboratoire, à basses pressions, nous aurons ($n_e \sim 10^{18} \text{ m}^{-3}$; $T_e \sim 10^3 \text{ K}$; $\lambda_D \sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$).

6.2.5 Libre parcours moyen

Pour caractériser le plasma, la distance parcourue par une particule, autre qu'un électron, entre deux collisions dans la phase gaz est le libre parcours moyen :

$$l = \frac{k_B T_g}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad \text{Equation II.13}$$

avec, k_B est la constante de Boltzmann, T_g la température du gaz, p la pression et d le diamètre des particules constituant le gaz.

Le libre parcours moyen sera d'autant plus faible que la pression sera élevée. Ceci induit qu'à basse pression, dans les réacteurs de laboratoire, il n'y a pas d'interaction dans la phase plasma alors que la plupart des collisions se feront niveau des surfaces en interaction avec le plasma.

Le libre parcours moyen est aussi une indication de la distance libre de toute collision à mettre en vis-à-vis des rugosités des surfaces en interaction avec le plasma.

6.2.6 Les différents types de plasma

Pour classer et comparer les différents types de plasmas (Fig. 16)[130], les deux paramètres principaux sont la température électronique T_e et la densité électronique n_e .

La température des particules peut être exprimée en électronvolt : $1 \text{ eV} \equiv 11600 \text{ K}$.

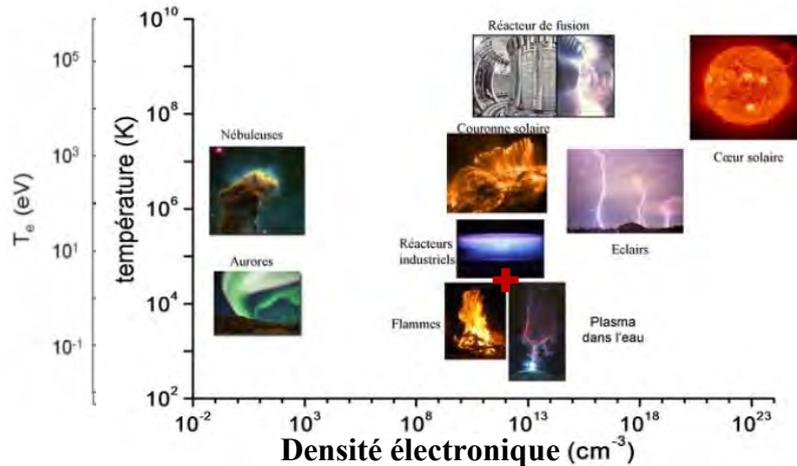


Figure 16. Différents types de plasmas classés en fonction de leur température électronique et densité électronique (adapté de [129]).

Pour rappel, la phase plasma contient des électrons, « particules légères », et des atomes et molécules neutres et ionisés, « particules lourdes ». Ceci permet une classification en deux catégories suivant les températures relatives de ces espèces :

- (i) les plasmas sont dits à l'équilibre thermodynamique (appelés plasmas thermiques), lorsque la température des électrons e , des ions i , et des neutres n sont telles que ($T_e = T_i = T_n$),
- (ii) les plasmas sont hors équilibre thermodynamique, dits « plasmas froids ». lorsque les températures des espèces du plasma ne sont pas égales et que la température des électrons est bien plus élevée que celles des particules lourdes ($T_e \gg T_i, T_n$),

Dans ce travail, nous utiliserons un plasma, basse pression, hors équilibre thermodynamique dont la position est indiquée par une croix rouge en Fig. 16 ($n_e \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$; $T_e \sim 1 \text{ eV}$).

6.3 Génération de plasma

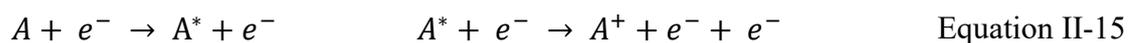
6.3.1 Les phénomènes de base

L'ionisation des atomes et molécules est le processus le plus important dans le plasma et ce d'autant plus quand des réactions chimiques sont attendues. Pour qu'un atome/molécule soit ionisé, il doit absorber une quantité d'énergie suffisante. L'état de plasma est entretenu par des collisions fréquentes, génératrices de nouvelles particules chargées, et ainsi de suite.

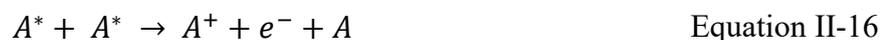
L'ionisation peut avoir lieu de plusieurs manières. La plus notable est l'ionisation directe par impact électronique. Un électron (e^-) transmet une partie de son énergie à un atome/molécule « A » lors d'une collision. A l'issue de cette réaction, un électron supplémentaire peut être libéré ainsi qu'un ion, « A^+ ».



Dans les plasmas à basse température, ce processus nécessite que l'énergie des électrons soit suffisamment élevée, et nettement supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes/molécules. A partir de cette ionisation collisionnelle directe, les électrons peuvent ioniser « A » “progressivement” en plusieurs étapes. Lors de la première collision, « A » se trouve dans un excité, « A^* » puis lors de la collision suivante, il est ionisé :



où « A » est une particule neutre, « A^* » une particule neutre excitée, « A^+ » un ion positif et « e^- » un électron. Un électron peut aussi être libéré lors d'une collision entre deux atomes neutres dans des états excités :



Ce type de réaction peut aussi avoir lieu lors d'une collision entre particules lourdes (deux neutres, un ion et un atome neutre ou encore deux ions). Dans les plasmas à haute température, dans lesquels l'énergie des photons est suffisamment élevée, la photo-ionisation est un processus important pour des photons d'énergie ($E = h\nu$), absorbée par un « A » fournissant suffisamment d'énergie pour l'ioniser :



Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie d'ionisation, la différence se transforme en énergie cinétique pour l'électron libéré.

La production d'électrons libres peut également être obtenue dans ce que l'on appelle l'ionisation de surface. Des électrons, des ions ou des photons peuvent frapper les surfaces internes du réacteur et de nouveaux électrons sont créés.

6.3.2 Les plasmas en laboratoire

Dans un environnement de laboratoire, les plasmas à basse pression et basse température sont principalement générés en fournissant de l'énergie électrique (continu - CC, radiofréquence - RF ou micro-onde - MW) qui va accélérer les quelques électrons libres présents et initier les processus collisionnels [131]–[133]. Le type de source utilisée pour générer le plasma définit la gamme des paramètres du plasma tels que T_e , n_e et la pression de travail (voir Tableau 4).

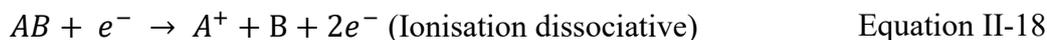
Type de source	Pression (Pa)	n_e (cm^{-3})	T_e (eV)
Source Capacitive RF (13.56 MHz)	10^{-1} - 10^2	10^{11}	1-10
Cathode creuse ou hollow cathode	10^2	10^{12}	0.1
Inductive RF (13.56 MHz)	10^{-1} - 10^2	10^{12}	1
Inductive « mode héliçon »	10^2 -1	10^{13}	1
Microonde MW (2.45 GHz)			
ECR	10^{-1}	10^{12}	5
Surfatron	10^5	10^{12}	5
Planar	10^4	10^{11}	2
Structure fermée	10^5	10^{12}	3
Ponctuelles :			
Elementary plasma source	$10 - 10^3$	10^{13}	2
Aura-Wave (ECR)	$10^{-2} - 10$	10^{11}	3
Hi-Wave	$1 - 10^2$	10^{12}	2
Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) (Quelques KHz en général)	10^5	10^{14}	5
DC Glow (décharge Luminescente)	10^{-1} - 10^4		
Région cathodique		10^{12}	100
Lueur négative		10^{11}	0.1
Colonne positive	1 - 10^4	10^{12}	1-10
Cathode Creuse			0.1

Tableau 4: Paramètres Plasma correspondants aux types de génération de plasma [134]–[137].

6.4 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD) est un type particulier de procédé CVD. Le principe repose sur le dépôt de matière sur un substrat exposé à des particules réactives, créées en phase plasma.

Rappelons brièvement que les processus en phase plasma comprennent l'ionisation, l'excitation et la dissociation, la recombinaison d'atomes et de molécules de gaz, ainsi que la production de photons. Les particules peuvent être ionisées, excitées et dissociées lors de collisions avec des électrons (Eq. II.14 à II.17), ainsi que Eq. II.18 et II.19 :



avec, A et B des atomes neutres, AB une molécule neutre, A⁺ un ion positif.

Les réactions dans la phase plasma dépendent des paramètres du procédé tels que les pressions partielles des constituants et de la puissance électrique injectée (Fig. 17). Ces paramètres influencent le type d'espèces créées puis leurs transports à la surface du substrat. Ces réactions contribuent à la formation et à la croissance du film mince par le résultat d'interactions plasma-substrat (adsorption, désorption, bombardement ionique, gravure) complétées de celles à la surface (diffusion dans et sur le substrat/film, nucléation, coalescence du film) [138].

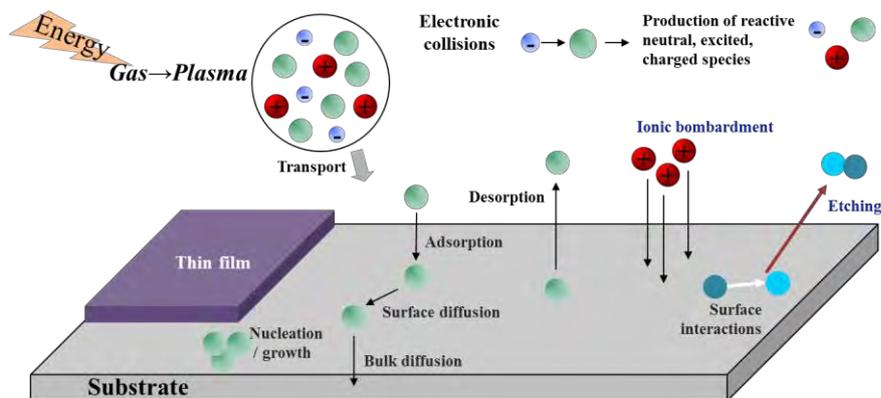


Figure 17 : Schéma des interactions plasma/surface dans un procédé PE-CVD adapté de [138].

6.5 Les plasmas « basse pression » PE-CVD pour le diamant

Comme nous l'avons présenté plus haut (Tableau 4), le type de source conditionne fortement les paramètres externes du procédé (pressions partielles, énergie fournie au plasma, température, ...).

Le couple {nature des précurseurs gazeux ou du mélange gazeux} / « nature de la surface » est aussi primordial dans l'interaction entre le plasma et la surface (Fig.17). En effet, à titre d'exemple, un atome d'oxygène n'aura pas le même effet sur un substrat de silicium ou de polymère. Dans le premier cas il y a aura formation d'un oxyde alors que dans le second il y a aura une action de gravure du carbone par l'oxygène par formation d'un CO_x volatile.

Wang et al., Hartmann et al. [94], [139] ont montré que la mise en œuvre d'un plasma DC magnétron, dans une gamme de pression de 10^2 à $2 \cdot 10^4$ Pa, permettait la croissance de diamant avec des vitesses variant de 30 à $220 \mu\text{m h}^{-1}$, sur un substrat de 3 cm^2 à 900°C .

Nakazato et al. [140] ont mis en évidence la maturité de ce procédé en y incluant des conditions d'accélération centrifuge (100 G) par mise en rotation du réacteur sur des substrats de $0,3 \text{ cm}^2$ à 900°C . Cela permet une meilleure orientation des flux gazeux et donc une augmentation de la vitesse de croissance.

Il apparait cependant, que les plasmas micro-ondes (dans les gammes 915 MHz et 2.45 GHz), dit Micro Wave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (MW PE-CVD), soient le plus couramment utilisés grâce à une large gamme de pressions ($10^{-1} \text{ Pa} < p < 10^5 \text{ Pa}$; Tableau 4) afin d'obtenir des valeurs de densités électroniques et de températures électroniques très variées ($1\text{eV} < T_e < 5 \text{ eV}$, $10^{10} \text{ cm}^{-3} < n_e < 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; Tableau 4).

La Fig. 18 présente les schémas de réacteurs microondes les plus couramment mis en œuvre ASTEX (Fig.18-a) [141], [142], NIRIM (Fig.18-b) [12], [143], [144], Bell-Jarr (Fig.18-c) [145], [146], ASTEX HPMS (Fig.18-d) et un réacteur ellipsoïdal (Fig.18-e) Tableau 5.

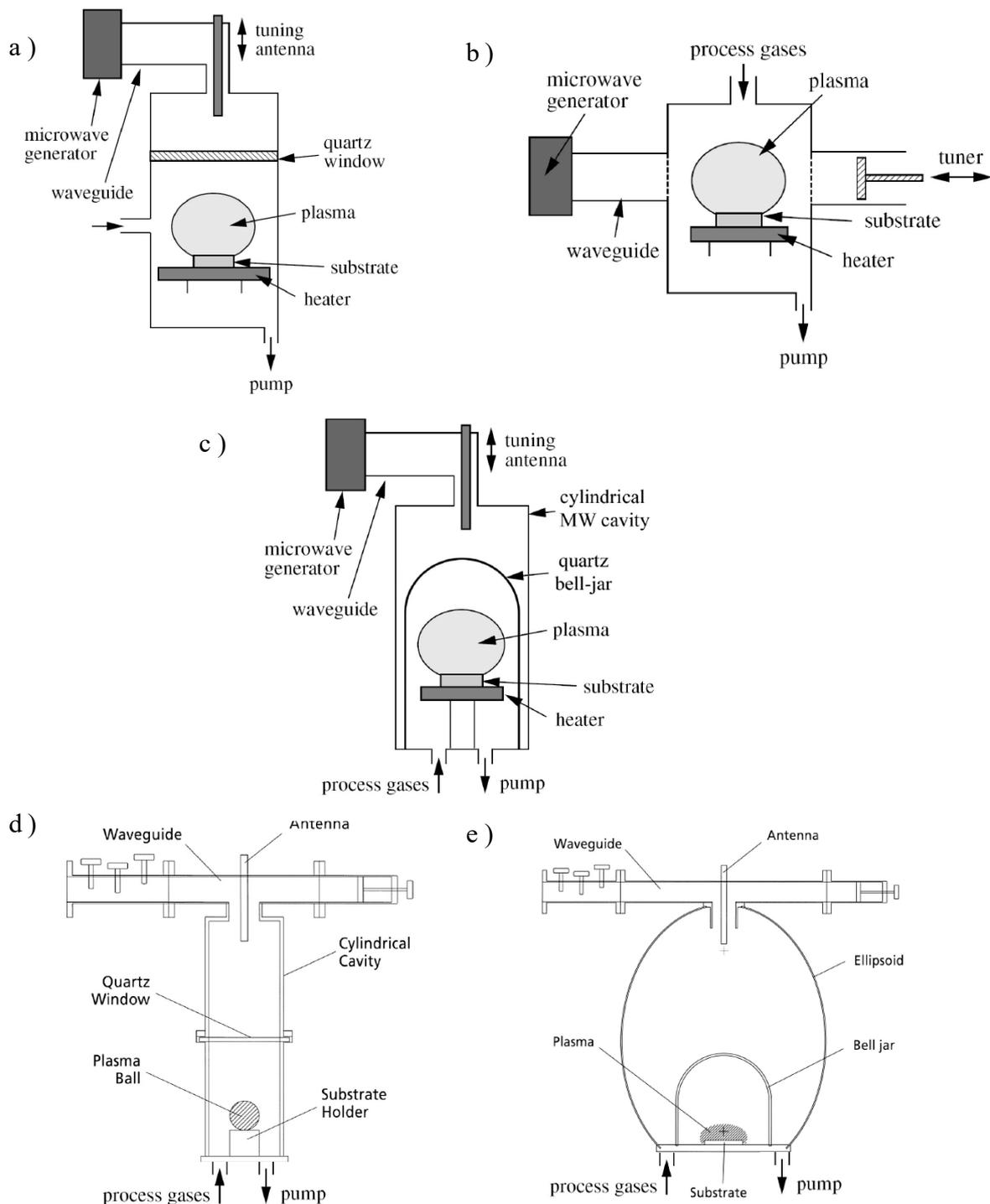


Figure 18. Types de réacteurs MW PE CVD pour la croissance de diamant.

a) Réacteur de type ASTEX, couplage micro-onde avec antenne à travers une fenêtre de quartz.

b) Réacteur de type NIRM, couplage micro-onde à travers un tube de quartz.

c) Réacteur de type « Bell jar », couplage micro-onde avec antenne à travers une cloche en quartz.

d) Réacteur HPMS, « High Pressure Microwave Source » avec couplage par antenne et fenêtre en quartz.

e) Réacteur à cavité ellipsoïdale, couplage micro-onde par antenne et cloche en quartz.

Grace à un système d'adaptation d'impédance, associé à un court-circuit, la transmission de puissance microonde au plasma est optimisée (minimisation de la puissance réfléchie). D'autre part dans certains cas, le couplage de puissance se situe dans un volume proche des échantillons, il est alors possible, en plus du phénomène de création du plasma, d'atteindre des températures élevées par chauffage micro-onde.

Type de réacteur	Pression (Pa)	T° gaz (K)	T° Substrat (K)	Croissance ($\mu\text{m h}^{-1}$)
ASTEX - NIRIM	1 ... 10 ⁵	10 ⁴	< 1500	10 ⁻¹ ... 10
Bell-Jar	5 10 ⁴ ... 10 ⁵	4 10 ³	< 1000	10 ⁻¹ ... 10 ²
ASTEX HPMS	10 ⁴ ... 2 10 ²	1,6 10 ⁴	< 1300	1 ... 10
Ellipsoïdal	5 10 ³ ... 2 10 ⁴	-	-	1 ... 10

Tableau 5. Ordres de grandeurs des conditions de croissances de diamant en MW PECVD

6.6 MW PE CVD pour la croissance de diamant sur de grandes surfaces

La croissance de diamant peut être réalisée par la mise en œuvre de plasma microondes (MW PA CVD) dans des mélanges gazeux constitués de quelques pourcents de méthane dans du dihydrogène pour des pressions totales variant de la pression atmosphérique (10⁵ Pa) jusqu'à des valeurs aussi faibles que 100 Pa.

Aujourd'hui, une avancée possible et souhaitable, consiste à augmenter la surface de traitement des substrats sans pour autant augmenter les énergies fournies par les générateurs micro-ondes et la régulation de température.

Füner et al. [147] ont montré que, par un « effet géométrique », la croissance de diamant sur un diamètre de 150 mm était possible dans un réacteur ellipsoïdal (Fig. 18-e). La Figure 19 présente des réacteurs MW PECVD pour la croissance de NCD sur de grandes surfaces.

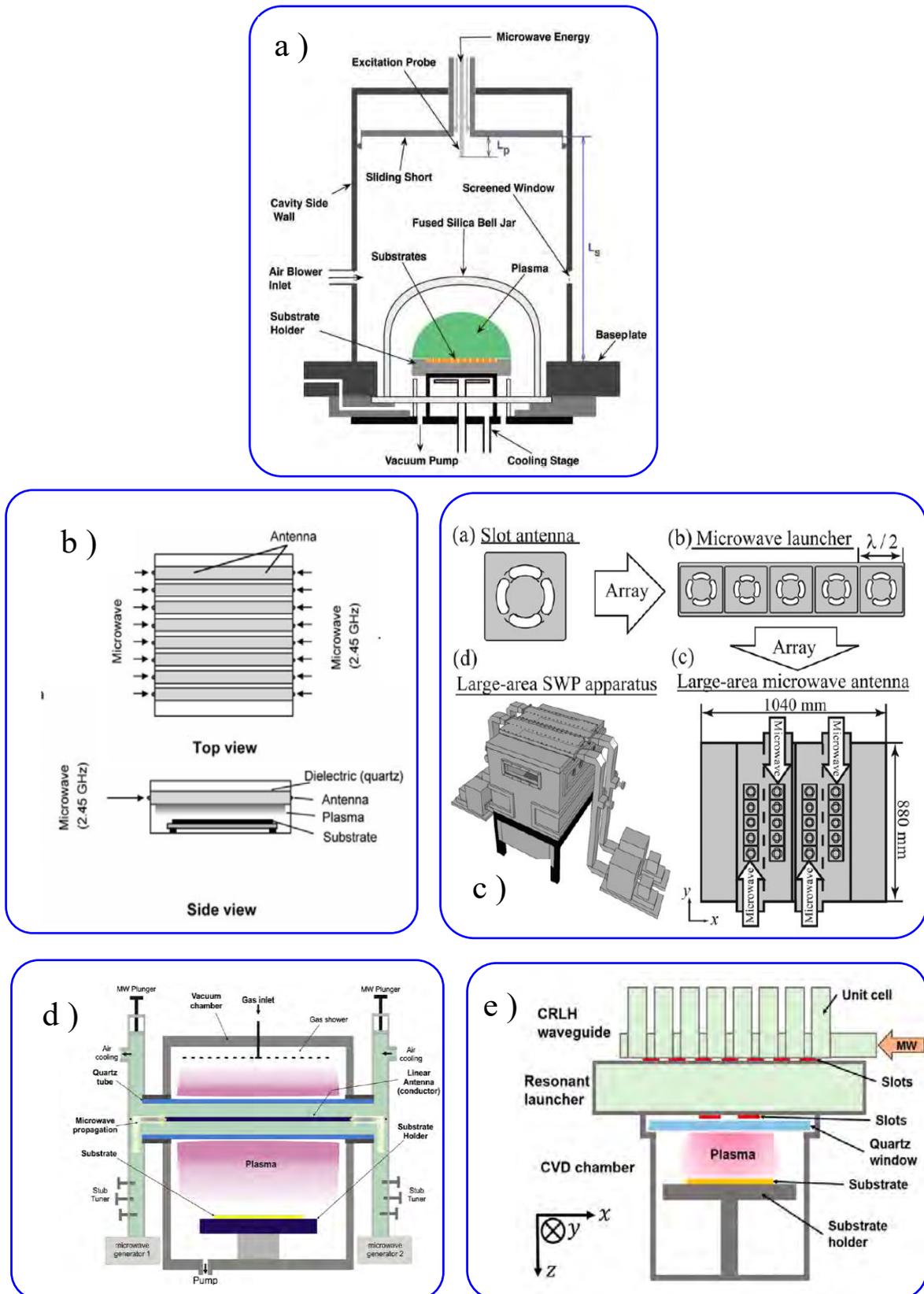


Figure 19. Réacteur MW PA CVD pour la croissance de NCD sur des substrats de grandes tailles
 a) Asmussen et al. b) Tsugawa et al. c) Kim et al. d) Kromka et al. e) Zialeckas et al.

Asmussen et al. [148] propose, dans un réacteur de type Bell-Jar, Fig. 19-a, (915 MHz, 10 kW, $1,5 \cdot 10^4$ Pa) une vitesse de croissance de $20 \mu\text{m h}^{-1}$ sur une mosaïque de 70 substrats de 9 cm^2 chacun, dans un mélange gazeux composé de (8% de CH_4 – 92% H_2) et une température de substrat de 1100°C .

Tsugawa et al. [149], ont obtenu des vitesses de dépôt de l'ordre de 50 nm h^{-1} sur des substrats polymères (PPS) de 900 cm^2 par couplage d'antennes microondes et de fenêtres de quartz (20kW ; 100 Pa) Fig. 19-b, dans un mélange (1% CH_4 , 99% H_2) pour une température de 100°C .

Kim et al. [150] ont obtenu quant à eux, des vitesses de dépôt de l'ordre de 50 nm h^{-1} sur des substrats de 900 cm^2 par couplage par antennes à fentes (20kW ; 100 Pa) Fig. 19-c, dans un mélange (5% CH_4 , 5% CO_2 , 90% H_2) à 300°C .

Frendrych et al., Kromka et al. [151]–[153] proposent un couplage par des antennes linéaires autour de tube de quartz (Fig. 19-d). Ils créent ainsi un plasma homogène (8 kW ; 200 Pa) et obtiennent une vitesse de croissance de NCD de 30 nm h^{-1} sur 200 cm^2 dans un mélange (1% de CH_4 , 99% H_2) à 750°C .

Zialeckas et al. [154] ont proposé une solution de couplage micro-onde par une cavité à fentes et une fenêtre de quartz (Fig. 19-e). Ils obtiennent un plasma homogène (2kW ; 50 Pa) qui permet une vitesse de croissance de NCD de 80 nm h^{-1} sur un substrat de 5 cm de diamètre dans un mélange (5% CH_4 , 10 % CO_2 , 85% H_2) à 400°C .

En résumé, la croissance de diamant NCD a été démontré en MW PE CVD, sur de grandes surfaces.

Dans la plupart des cas, les densités électroniques mises en œuvre sont de l'ordre de 10^{10} à 10^{11} cm^{-3} avec des puissances injectées pouvant atteindre plusieurs dizaines de kW, et des mélanges gazeux constitués de quelques pourcents de (CH_4) dans (H_2).

6.6. MW PA CVD par matrice d'applicateurs ponctuels

Rappelons que les enjeux scientifiques et industriels de nos travaux visent à maîtriser la croissance de NCD sur de grandes surfaces, à basse température et à faible bilan énergétique. Il faut donc contrôler l'homogénéité spatiale du plasma micro-onde à basse pression, obtenir des densités électroniques comprises entre 10^{10} et 10^{12} cm^{-3} avec des puissances micro-ondes inférieures ou de l'ordre du kW et tenter de rester à des températures maximales de 500°C .

Les applicateurs micro-ondes ponctuels en matrice de type RCE (Résonance Cyclotron Electronique) fonctionnant uniquement à basse pression ($0.1 < p < 1\text{Pa}$) sont concurrencés par une nouvelle génération d'applicateurs qui s'affranchit de l'utilisation de champ magnétique. De plus, ces *nouveaux* applicateurs permettent de monter en pression, ce qui les rend plus apte à une utilisation pour la croissance de couches minces et notamment de NCD en MW PECVD [155].

Ainsi, Latrasse et al. [156] ont montré la croissance en MW PECVD de SiOCH et SiNCH à partir de monomères organo-siliciés. Avec des applicateurs micro-ondes ponctuels non RCE, ils ont réussi à créer des plasmas « homogène », uniformes sur de grandes surfaces ($\sim 180\text{cm}^2$), de densité électronique élevée (10^{12}cm^{-3}), à des pressions inférieures à 100Pa (Fig. 20).

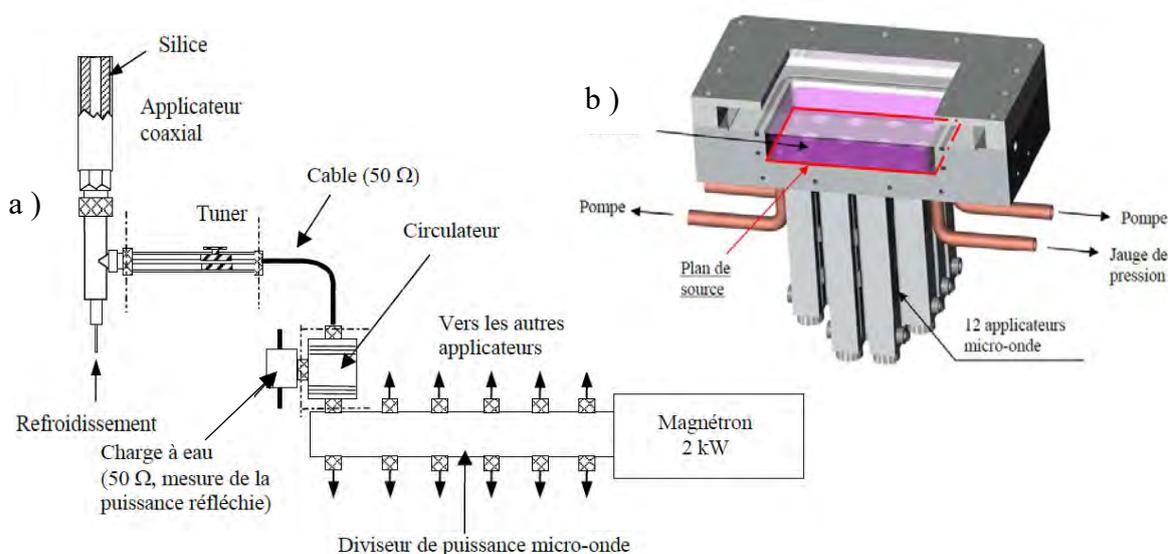


Figure 20. Applicateurs ponctuels en matrice suivant Latrasse et al.

a) Schéma avec générateur micro-onde de type magnétron b) schéma de la mise en matrice

Le Laboratoire des Sciences et des Procédés de Villeteuse, LSPM, propose une solution dite DAA (Distributed Array of Antenna, Fig. 21-a,b) par la mise en place d'une matrice d'applicateurs micro-ondes identiques à ceux utilisés par Latrasse et al. (Fig.21-c).

Mehedi et al. [157], en 2014, ont montré qu'en DAA, avec seize applicateurs (4 x4 dans un carré d'arrête 16 cm), à (3 kW ; 50 Pa) la croissance de NCD est uniforme et de 40 nmh^{-1} sur un substrat de 80.4 cm^2 , dans un mélange (5% de CH_4 , 1% CO_2 et 94% de H_2) pour une température de substrat de 500°C .

Ce travail a été poursuivi, de 2014 à 2017, par B. Baudrillart [84], [158]–[160] qui a étudié la croissance de NCD en DAA sur Si dans les conditions suivantes : la puissance micro-onde (2,45 GHz) varie entre 1,6 et 3,2 kW, la pression est inférieure à 100 Pa, la température reste inférieure à 400°C pour des mélanges gazeux de (2,6% CH_4 ; 1% CO_2) dans H_2 . Baudrillart, Nave et Dekkar [85], [161]–[164] ont complété ces travaux jusqu'en 2020 par des études spectroscopiques (Fig. 21-d) du plasma et des applications biomédicales des NCD.

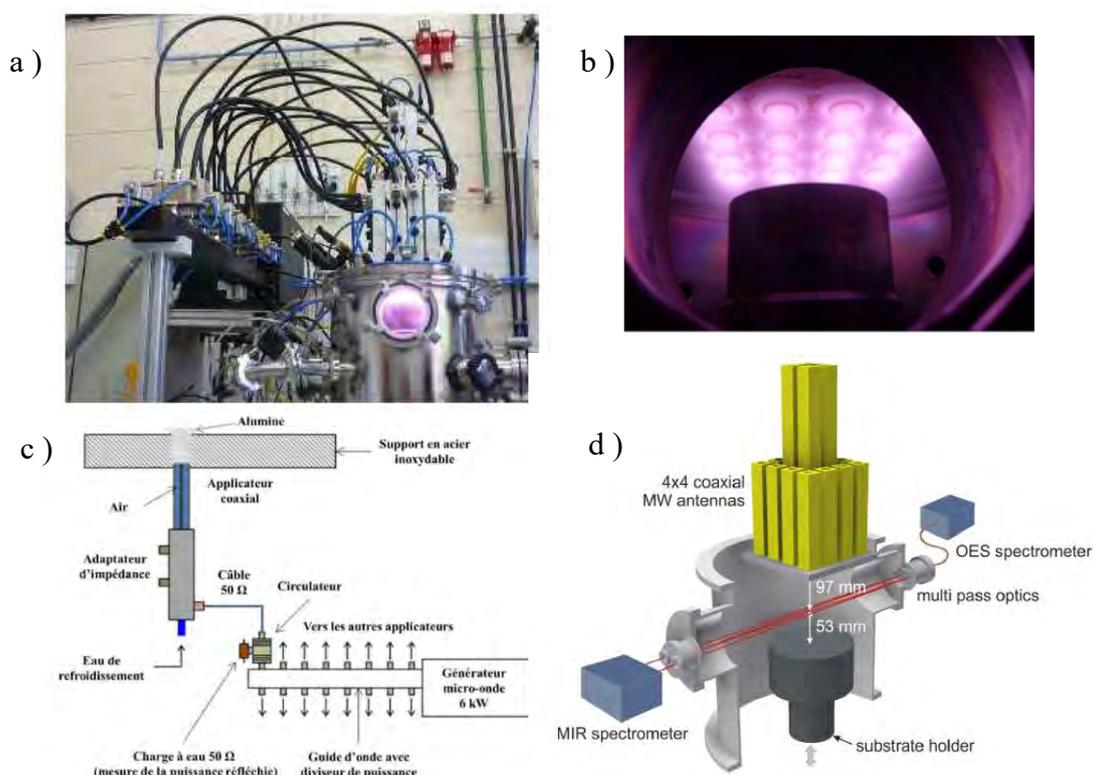


Figure 20. Réacteur Distributed Array of Antenna, DAA du LSPM, a) réacteur avec générateur micro-onde, b) vue d'un plasma (H_2 , 50 Pa, 1,6 kW) c) schéma du réacteur DAA

II.7 Conclusion, objectifs de la thèse et applications visées

Dans ce chapitre nous avons vu que l'initiation de la croissance est un facteur clé pour obtenir une croissance de diamant (sous diverses formes) sur divers types de substrats. L'initiation de la croissance par ensemencement est aujourd'hui connue et semble relativement bien mise en œuvre. En ce qui concerne les procédés plasmas, le contrôle des paramètres des procédés (activation de la phase gazeuse, densité électronique, composition du mélange des précurseurs) ainsi que le traitement de substrats de grandes surfaces ne sont pas parfaitement maîtrisés.

Les travaux de cette thèse se situent dans le cadre du projet « CTI » entre les sociétés « NeoCoat », « Sairem » et la « BFH ». Pour cela, le design et la mise en œuvre complète d'un nouveau réacteur de MW PA CVD va inclure un nouveau type d'applicateurs micro-ondes ponctuels sans champ magnétique (donc non RCE) dit « Hi-Wave » [165]–[168]. Nous nous attacherons à démontrer que la croissance de NCD à basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$) sur des substrats métalliques plans ou structurés (3D) est possible avec un procédé maîtrisé tant du point de vue de la surface que du plasma.

Le volet « surface » de cette étude concerne la maîtrise et le contrôle de l'homogénéité des dépôts, de la vitesse de croissance, de la microstructure, de la pureté et des propriétés mécaniques des films de NCD. Le volet « plasma » concerne, lui, l'homogénéité spatiale des densités électroniques en fonction des organisations matricielles possibles ainsi que l'identification des espèces présentes dans la phase plasma en fonction des mélanges de précurseurs injectés.

Ainsi, ce type de procédé devrait être à même d'ouvrir de nouvelles perspectives en matière de croissance de couches minces de diamant nano-cristallin (NCD) sur des objets sensibles thermiquement (acier inoxydable notamment) 2D et/ou ayant des rapports d'aspect importants (micro-structurées – « 3D »). La mise en matrice d'applicateurs vise, quant à elle, à démontrer la capacité d'adaptation du procédé pour le traitement de grandes surfaces (facteur d'échelle ou « up-scaling ») tout en permettant une réduction de la puissance micro-onde mise en jeu.

Bibliographie :

- [1] L. Latrasse, « Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle », Université Joseph Fourier, 2006.
- [2] B. Baudrillart, « Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression », Paris XIII, Villetaneuse, 2017.
- [3] H. Moissan, « Le diamant : conférence faite à la Société des amis de la science », Société des amis de la science, 1893.
- [4] F. P. Bundy, « Diamond synthesis », 2947611, 1960
- [5] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strond, et R. H. Wentorf, « Man-made diamonds », *Nature*, p. 51-55, 1955.
- [6] P. S. DeCarli et J. C. Jamieson, « Formation of Diamond by Explosive Shock », *Science*, vol. 133, n° 3467, p. 1821-1822, juin 1961, doi: 10.1126/science.133.3467.1821.
- [7] R. Cowan, « Process for synthesizing diamond », 3401019, 1968
- [8] W. G. Eversole, « Synthesis of diamond », 3030188
- [9] B. V. Derjaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov, et A. V. Lavrentyev, « Filamentary diamond crystals », *Journal of Crystal Growth*, vol. 2, n° 6, p. 380-384, déc. 1968, doi: 10.1016/0022-0248(68)90033-X.
- [10] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, et B. V. Derjaguin, « Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces », *Journal of Crystal Growth*, vol. 52, p. 219-226, avr. 1981, doi: 10.1016/0022-0248(81)90197-4.
- [11] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, et N. Setaka, « Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas », *J Mater Sci*, vol. 17, n° 11, p. 3106-3112, nov. 1982, doi: 10.1007/BF01203472.
- [12] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, et N. Setaka, « Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma », *Journal of Crystal Growth*, vol. 62, n° 3, p. 642-644, août 1983, doi: 10.1016/0022-0248(83)90411-6.
- [13] M. A. Prelas, G. Popovici, et L. K. Bigelow, *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*. CRC Press, 1997.
- [14] J. Asmussen et D. K. Reinhard, Éd., *Diamond films handbook*. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [15] D. Das et R. N. Singh, « A review of nucleation, growth and low temperature synthesis of diamond thin films », *International Materials Reviews*, vol. 52, n° 1, p. 29-64, janv. 2007, doi: 10.1179/174328007X160245.
- [16] J. M. Zazula, « On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced by Absorption of the LHC Beam », *LHC Project*, vol. Note 78 / 97, p. 15, 1997.
- [17] J. Robertson, « Diamond-like amorphous carbon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, n° 4-6, p. 129-281, mai 2002, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
- [18] D. K. Rajak, A. Kumar, A. Behera, et P. L. Menezes, « Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications », *Applied Sciences*, vol. 11, n° 10, p. 4445, mai 2021, doi: 10.3390/app11104445.
- [19] User:Itub, *Adapté de : Diamond and graphite samples with their respective structures. The bottom right formation of carbon is what is known as « graphene, » characterized by infinite, single atom sheets of carbon.* 2007. Consulté le: 1 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diamond_and_graphite.jpg

- [20] A. Karczemska *et al.*, « Extraterrestrial, terrestrial and laboratory diamonds — Differences and similarities », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 7-10, p. 1179-1185, juill. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.02.021.
- [21] M. Szurgot, A. Karczemska, et M. Kozanecki, « Extraterrestrial diamonds », p. 30.
- [22] « Diamant », *Wikipédia*. 30 juin 2022. Consulté le: 1 août 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Diamant&oldid=194957361>
- [23] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition*, 2nd ed. Norwich, NY: Noyes Publications, 1999.
- [24] P. K. Bachmann *et al.*, « Diamond Chemical Vapor Deposition : Gas compositions and film properties », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Aachen, Germany, p. 267-277, 1994.
- [25] D. M. Gruen, « Nanocrystalline Diamond Films », p. 50, 1999.
- [26] N. E. Santos, F. Figueira, M. Neto, F. A. A. Paz, S. S. Braga, et J. C. Mendes, « Diamonds for Life: Developments in Sensors for Biomolecules », *Applied Sciences*, vol. 12, n° 6, p. 3000, mars 2022, doi: 10.3390/app12063000.
- [27] V. Damle *et al.*, « Influence of diamond crystal orientation on the interaction with biological matter », *Carbon*, vol. 162, p. 1-12, juin 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.01.115.
- [28] Y. Tian et K. Larsson, « Effect by Diamond Surface Modification on Biomolecular Adhesion », *Materials*, vol. 12, n° 6, p. 865, mars 2019, doi: 10.3390/ma12060865.
- [29] C. A. Rusinek, M. F. Becker, R. Rechenberg, et T. Schuelke, « Fabrication and characterization of boron doped diamond microelectrode arrays of varied geometry », *Electrochemistry Communications*, vol. 73, p. 10-14, déc. 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2016.10.006.
- [30] S. Mitura, K. Mitura, P. Niedzielski, P. Louda, et V. Danilenko, « Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications », *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 16, n° 1, p. 9, 2006.
- [31] A. Perret *et al.*, « Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes », *Diamond and Related Materials*, vol. 8, n° 2-5, p. 820-823, mars 1999, doi: 10.1016/S0925-9635(98)00280-5.
- [32] W. Haenni *et al.*, « LOOP-CONTROLLED CHLORINE PRODUCTION FOR DISINFECTION OF P00L- WATER USING BORON-DOPED DIAMOND ELECTRODES », p. 8.
- [33] M. H. Nazaré, A. J. Neves, et Institution of Electrical Engineers, Éd., *Properties, growth and applications of diamond*. London: INSPEC, 2001.
- [34] E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, et P. Koidl, « Thermal conductivity of CVD diamond films: high-precision, temperature-resolved measurements », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 6-8, p. 688-692, mai 1996, doi: 10.1016/0925-9635(95)00390-8.
- [35] S. Kidalov et F. Shakhov, « Thermal Conductivity of Diamond Composites », *Materials*, vol. 2, n° 4, p. 2467-2495, déc. 2009, doi: 10.3390/ma2042467.
- [36] S. E. Coe et R. S. Sussmann, « Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 9, n° 9-10, p. 1726-1729, sept. 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00298-3.
- [37] H. R. Philipp et E. A. Taft, « Optical Properties of Diamond in the Vacuum Ultraviolet », *Phys. Rev.*, vol. 127, n° 1, p. 159-161, juill. 1962, doi: 10.1103/PhysRev.127.159.
- [38] E. Universalis, J.-P. Poirot, et H.-J. Schnubel, « GEMMES Techniques de taille », *Encyclopædia Universalis*. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/gemmes/>

- [39] N. Y. J. Tan, D. W. K. Neo, X. Zhang, K. Liu, et A. S. Kumar, « Ultra-precision direct diamond shaping of functional micro features », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 64, p. 209-223, avr. 2021, doi: 10.1016/j.jmapro.2020.12.064.
- [40] « Van Moppes - Accueil ». <https://www.vanmoppes.ch/FR/> (consulté le 2 août 2022).
- [41] N. Sepulveda, D. Aslam, et J. P. Sullivan, « Polycrystalline diamond MEMS resonator technology for sensor applications », *Diamond and Related Materials*, vol. 15, n° 2-3, p. 398-403, févr. 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.08.032.
- [42] A. Han, H. H. Henrichsen, A. Savenko, D. H. Petersen, et O. Hansen, « Towards diamond micro four-point probes », *Micro and Nano Engineering*, vol. 5, p. 100037, déc. 2019, doi: 10.1016/j.mne.2019.05.002.
- [43] W. Smirnov *et al.*, « Diamond-Modified AFM Probes: From Diamond Nanowires to Atomic Force Microscopy-Integrated Boron-Doped Diamond Electrodes », *Anal. Chem.*, vol. 83, n° 12, p. 4936-4941, juin 2011, doi: 10.1021/ac200659e.
- [44] R. S. Peterson, P. A. Baker, S. A. Catledge, Y. K. Vohra, et S. T. Weir, « Optical defect centers and surface morphology of isotopically enriched diamond layers in designer diamond anvils », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 7, p. 073504, avr. 2005, doi: 10.1063/1.1872203.
- [45] P. W. May, H. Y. Tsai, W. N. Wang, et J. A. Smith, « Deposition of CVD diamond onto GaN », *Diamond and Related Materials*, vol. 15, n° 4-8, p. 526-530, avr. 2006, doi: 10.1016/j.diamond.2005.11.036.
- [46] A. Fujishima, Y. Einaga, TN. Rao, et Q. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*. 2005.
- [47] Y. V. Pleskov, « Electrochemistry of Diamond: A Review », vol. 38, n° 12, p. 17, 2002.
- [48] D. Takeuchi, S. Yamanaka, et H. Okushi, « Schottky junction properties of the high conductivity layer of diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 11, n° 3-6, p. 355-358, mars 2002, doi: 10.1016/S0925-9635(01)00682-3.
- [49] V. Grushko *et al.*, « Energy conversion efficiency in betavoltaic cells based on the diamond Schottky diode with a thin drift layer », *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 157, p. 109017, mars 2020, doi: 10.1016/j.apradiso.2019.109017.
- [50] K. Desjardins, M. Bordessoule, et M. Pomorski, « X-ray position-sensitive duo-lateral diamond detectors at SOLEIL », *J Synchrotron Rad*, vol. 25, n° 2, p. 399-406, mars 2018, doi: 10.1107/S1600577517016769.
- [51] R. Phillips, J. Wei, et Y. Tzeng, « High quality flame-deposited diamond films for IR optical windows », *Thin Solid Films*, vol. 212, n° 1-2, p. 30-34, mai 1992, doi: 10.1016/0040-6090(92)90496-X.
- [52] O. Mangla et S. Roy, « Synthesis of nano-diamond-like carbon for protective optical window coating applications », *Bull Mater Sci*, vol. 44, n° 4, p. 273, déc. 2021, doi: 10.1007/s12034-021-02561-9.
- [53] L. Carton, R. Riva, D. Nelias, M. Fourmeau, F. Coustier, et A. Chabli, « Comparative analysis of mechanical strength of diamond-sawn silicon wafers depending on saw mark orientation, crystalline nature and thickness », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 201, p. 110068, oct. 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.110068.
- [54] M. Sinusia Lozano, L. Fernández-García, D. López-Romero, O. A. Williams, et G. F. Iriarte, « SAW Resonators and Filters Based on Sc_{0.43}Al_{0.57}N on Single Crystal and Polycrystalline Diamond », *Micromachines*, vol. 13, n° 7, p. 1061, juin 2022, doi: 10.3390/mi13071061.
- [55] F. Bénédic *et al.*, « Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography »,

- Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 4-5, p. 804-808, avr. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2007.10.015.
- [56] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, et Ch. Wild, « The reaction of atomic hydrogen with a-C:H and diamond films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 47, n° 1-3, p. 156-161, août 1991, doi: 10.1016/0257-8972(91)90277-4.
- [57] M. Frenklach et K. E. Spear, « Growth mechanism of vapor-deposited diamond », *J. Mater. Res.*, vol. 3, n° 1, p. 133-140, févr. 1988, doi: 10.1557/JMR.1988.0133.
- [58] J. C. Angus et C. C. Hayman, « Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and “Diamondlike” Phases », *Science*, août 1988, doi: 10.1126/science.241.4868.913.
- [59] D. G. Goodwin, « Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry », *Journal of Applied Physics*, vol. 74, n° 11, p. 6888-6894, déc. 1993, doi: 10.1063/1.355063.
- [60] S. J. Harris, « Mechanism for diamond growth from methyl radicals », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, n° 23, p. 2298-2300, juin 1990, doi: 10.1063/1.102946.
- [61] P. W. May, J. N. Harvey, J. A. Smith, et Yu. A. Mankelevich, « Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, n° 10, p. 104907, mai 2006, doi: 10.1063/1.2195347.
- [62] P. W. May, « Diamond thin films a 21st-century material », *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, vol. 358, p. 473-495, 2000, doi: 10.1098/rsta.2000.0542.
- [63] Yu. A. Mankelevich et P. W. May, « New insights into the mechanism of CVD diamond growth: Single crystal diamond in MW PECVD reactors », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 7-10, p. 1021-1028, juill. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.03.022.
- [64] S. C. Eaton et M. K. Sunkara, « Construction of a new C–H–O ternary diagram for diamond deposition from the vapor phase », *Diamond and Related Materials*, vol. 9, n° 7, p. 1320-1326, juill. 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00245-4.
- [65] M. Daenen, O. A. Williams, J. D’Haen, K. Haenen, et M. Nesládek, « Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 203, n° 12, p. 3005-3010, sept. 2006, doi: 10.1002/pssa.200671122.
- [66] J. C. Sung, M. Sung, et E. Sung, « Diamond growth on an array of seeds: The revolution of diamond production », *Thin Solid Films*, vol. 498, n° 1-2, p. 212-219, mars 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.07.091.
- [67] S. Mandal, « Nucleation of diamond films on heterogeneous substrates: a review », *RSC Adv.*, vol. 11, n° 17, p. 10159-10182, 2021, doi: 10.1039/D1RA00397F.
- [68] S. Yugo, T. Kanai, et T. Kimura, « Effects of hydrogen plasma on the diamond nucleation by chemical vapour deposition », *Diamond and Related Materials*, vol. 1, n° 9, p. 929-932, sept. 1992, doi: 10.1016/0925-9635(92)90113-3.
- [69] H. Kanda et T. Ohsawa, « Growth hillocks on the {111} surface of high pressure synthetic diamond », p. 5, 1996.
- [70] Y. Tang, Y. S. Li, Q. Yang, et A. Hirose, « Study of carbide-forming element interlayers for diamond nucleation and growth on silicon and WC-Co substrates », *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 5, p. 1606-1610, déc. 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.07.110.
- [71] C. Sarrieu, E. Bauer-Grosse, et S. Barrat, « Influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates », *Diamond and Related Materials*, vol. 20, n° 8, p. 1246-1249, août 2011, doi: 10.1016/j.diamond.2011.07.006.

- [72] E. Scorsone, S. Saada, J. C. Arnault, et P. Bergonzo, « Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 1, p. 014908, juill. 2009, doi: 10.1063/1.3153118.
- [73] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédic, F. Silva, K. Hassouni, et G. S. Senesi, « Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol. 14, n° 3-7, p. 421-425, mars 2005, doi: 10.1016/j.diamond.2004.12.025.
- [74] NEOCOAT, « Neocoat - US20160032450A1 », US20160032450A1
- [75] NEOCOAT, « Neocoat - WO2014154424 », WO2014154424
- [76] L. F. Dobrzhinetskaya, « Microdiamonds — Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review », *Gondwana Research*, vol. 21, n° 1, p. 207-223, janv. 2012, doi: 10.1016/j.gr.2011.07.014.
- [77] B. Deljanin, M. Alessandri, M. Astrom, et A. Katrusha, « NDT breaking the 10 carat barrier – world record synthetic diamonds investigated ». Gemresearch Swissslab, 2015.
- [78] O. V. Polyakov, D. V. Gorodetskii, et A. V. Okotrub, « The effect of number of carbon atoms in a molecular precursor on the crystallite size in diamond films prepared by plasma-enhanced chemical-vapor deposition », *Tech. Phys. Lett.*, vol. 39, n° 6, p. 501-504, juin 2013, doi: 10.1134/S1063785013060096.
- [79] S. Nakao, K. Yukimura, H. Ogiso, S. Nakano, et T. Sonoda, « Effects of Ar gas pressure on microstructure of DLC films deposited by high-power pulsed magnetron sputtering », *Vacuum*, vol. 89, p. 261-266, mars 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.07.004.
- [80] K. Sarakinos *et al.*, « Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, n° 10, p. 2706-2710, janv. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.11.032.
- [81] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, et A. Gicquel, « Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges », *Comptes Rendus Physique*, vol. 14, n° 2-3, p. 169-184, févr. 2013, doi: 10.1016/j.crhy.2012.10.008.
- [82] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, et Th. Chauveau, « Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 3-5, p. 338-344, avr. 1996, doi: 10.1016/0925-9635(95)00428-9.
- [83] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, et M. Hasegawa, « Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 ° C from low-temperature plasma », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 12, p. 125460, sept. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.125460.
- [84] B. Baudrillart, F. Bénédic, Th. Chauveau, A. Bartholomot, et J. Achard, « Nanocrystalline diamond films grown at very low substrate temperature using a distributed antenna array microwave process: Towards polymeric substrate coating », *Diamond and Related Materials*, vol. 75, p. 44-51, mai 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2017.01.001.
- [85] D. Dekkar *et al.*, « Microstructure and biological evaluation of nanocrystalline diamond films deposited on titanium substrates using distributed antenna array microwave system », *Diamond and Related Materials*, vol. 103, p. 107700, mars 2020, doi: 10.1016/j.diamond.2020.107700.
- [86] R. Beckmann, B. Sobisch, et W. Kulisch, « On the gas-phase mechanisms in MWCVD and HFCVD diamond deposition », *Diamond and Related Materials*, vol. 4, n° 4, p. 256-260, avr. 1995, doi: 10.1016/0925-9635(94)05243-3.

- [87] D. C. Barbosa, F. A. Almeida, R. F. Silva, N. G. Ferreira, V. J. Trava-Airoldi, et E. J. Corat, « Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture », *Diamond and Related Materials*, vol. 18, n° 10, p. 1283-1288, oct. 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2009.05.002.
- [88] A. Gicquel, F. Silva, et K. Hassouni, « Diamond Growth Mechanisms in Various Environments », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, n° 6, p. 2218, 2000, doi: 10.1149/1.1393510.
- [89] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, et J. Achard, « CVD diamond films: from growth to applications », *Current Applied Physics*, vol. 1, n° 6, p. 479-496, déc. 2001, doi: 10.1016/S1567-1739(01)00061-X.
- [90] A. Gicquel *et al.*, « Quantitative analysis of diamond deposition reactor efficiency », *Chemical Physics*, vol. 398, p. 239-247, avr. 2012, doi: 10.1016/j.chemphys.2011.08.022.
- [91] X. Jiang, K. Schiffmann, et C.-P. Klages, « Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 12, p. 8402-8410, sept. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.8402.
- [92] N. A. Feoktistov, V. V. Afanas'ev, V. G. Golubev, S. A. Grudinkin, S. A. Kukushkin, et V. G. Melekhin, « Initial stages of growth of diamond island films on crystalline silicon », *Semiconductors*, vol. 36, n° 8, p. 848-851, août 2002, doi: 10.1134/1.1500458.
- [93] K. Reichelt, « Nucleation and growth of thin films », *Vacuum*, vol. 38, n° 12, p. 1083-1099, janv. 1988, doi: 10.1016/0042-207X(88)90004-8.
- [94] P. Hartmann, R. Haubner, et B. Lux, « Characteristics of a pulsed DC-glow discharge CVD reactor for deposition of thick diamond films », *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 16, n° 3, p. 207-216, janv. 1998, doi: 10.1016/S0263-4368(98)00020-1.
- [95] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller Sebert, et P. Koild, « Oriented CVD diamond films twin formation structure and morphology », vol. 3, p. 273-381, 1994.
- [96] P. W. May, M. N. R. Ashfold, et Yu. A. Mankelevich, « Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size », *Journal of Applied Physics*, vol. 101, n° 5, p. 053115, mars 2007, doi: 10.1063/1.2696363.
- [97] M. Schreck, J. Asmussen, S. Shikata, J.-C. Arnault, et N. Fujimori, « Large-area high-quality single crystal diamond », *MRS Bull.*, vol. 39, n° 6, p. 504-510, juin 2014, doi: 10.1557/mrs.2014.96.
- [98] T. Teraji, « High-quality and high-purity homoepitaxial diamond (100) film growth under high oxygen concentration condition », *Journal of Applied Physics*, vol. 118, n° 11, p. 115304, sept. 2015, doi: 10.1063/1.4929962.
- [99] T. Teraji, « Chemical vapor deposition of homoepitaxial diamond films », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 203, n° 13, p. 3324-3357, oct. 2006, doi: 10.1002/pssa.200671408.
- [100] A. Van der Drift, « Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour deposited layer », *Philips Res. Repts*, p. 267-288, 1967.
- [101] P. W. May et Yu. A. Mankelevich, « Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n° 2, p. 024301, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2214304.
- [102] R. Haubner et W. Kalss, « Diamond deposition on hardmetal substrates – Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications », *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 28, n° 4, p. 475-483, juill. 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004.
- [103] R. Haubner et M. Rudigier, « Raman Characterisation of Diamond Coatings Using Different Laser Wavelengths », *Physics Procedia*, vol. 46, p. 71-78, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.07.047.
- [104] M. Castro, R. Cuerno, M. Nicoli, L. Vázquez, et J. G. Buijnsters, « Universality of cauliflower-like fronts: from nanoscale thin films to macroscopic plants », *New J. Phys.*, vol. 14, n° 10, p. 103039, oct. 2012, doi: 10.1088/1367-2630/14/10/103039.
- [105] V. Ralchenko *et al.*, « Nanodiamond Seeding for Nucleation and Growth of CVD Diamond Films », in *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, vol. 192, D. M. Gruen, O. A. Shenderova, et A. Ya. Vul', Éd. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, p. 109-124. doi: 10.1007/1-4020-3322-2_9.
- [106] F. Benedic, « Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde : contrôles optiques in situ et caractérisation des films élaborés », Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2000.
- [107] A. Kromka *et al.*, « Early stage of diamond growth at low temperature », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 7-10, p. 1252-1255, juill. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.03.035.
- [108] O. A. Williams, « Nanocrystalline diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 20, n° 5-6, p. 621-640, mai 2011, doi: 10.1016/j.diamond.2011.02.015.
- [109] P. W. May, N. L. Allan, M. N. R. Ashfold, J. C. Richley, et Y. A. Mankelevich, « Simplified Monte Carlo simulations of chemical vapour deposition diamond growth », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, n° 36, p. 364203, sept. 2009, doi: 10.1088/0953-8984/21/36/364203.
- [110] H. Zeng, N. Moldovan, et G. Catausan, « Diamond nanofeathers », *Diamond and Related Materials*, vol. 91, p. 165-172, janv. 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2018.11.016.
- [111] H. M. Mott-Smith et I. Langmuir, « The Theory of Collectors in Gaseous Discharges », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 727-763, oct. 1926, doi: 10.1103/PhysRev.28.727.
- [112] S. Logothetidis, « Optical and electronic properties of amorphous carbon materials », *Diamond and Related Materials*, vol. 12, n° 2, p. 141-150, févr. 2003, doi: 10.1016/S0925-9635(03)00015-3.
- [113] J. Walker, « Optical absorption and luminescence in diamond », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 42, n° 10, p. 1605-1659, oct. 1979, doi: 10.1088/0034-4885/42/10/001.
- [114] F.-G. Chizoba Ekezie, D.-W. Sun, et J.-H. Cheng, « A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends », *Trends in Food Science & Technology*, vol. 69, p. 46-58, nov. 2017, doi: 10.1016/j.tifs.2017.08.007.
- [115] S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drévilion, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, et F. Poncin-Epaillard, « Improvement of the adhesion of silica layers to polypropylene induced by nitrogen plasma treatment », *Thin Solid Films*, vol. 290-291, p. 68-73, déc. 1996, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09132-8.
- [116] D. Hegemann, H. Brunner, et C. Oehr, « Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 208, p. 281-286, août 2003, doi: 10.1016/S0168-583X(03)00644-X.

- [117] U. Vohrer, M. Müller, et C. Oehr, « Glow-discharge treatment for the modification of textiles », *Surface and Coatings Technology*, vol. 98, n° 1-3, p. 1128-1131, janv. 1998, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00549-5.
- [118] M. Heintel, M. Neiger, et R. Scholl, « Investigation of the Radiation Mechanism of Microwave Excited Cluster Lamps », *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 38, n° 3, p. 419-433, 1998, doi: 10.1002/ctpp.2150380304.
- [119] M. Mironova *et al.*, « Measurement of the relative response of TowerJazz Mini-MALTA CMOS prototypes at Diamond Light Source », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 956, 2020, doi: 10.1016/j.nima.2019.163381.
- [120] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, et L. Yahia, « Low-temperature sterilization using gas plasmas: a review of the experiments and an analysis of the inactivation mechanisms », *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 226, n° 1-2, p. 1-21, sept. 2001, doi: 10.1016/S0378-5173(01)00752-9.
- [121] J. K. Nelson et Y. Hu, « Nanocomposite dielectrics—properties and implications », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, n° 2, p. 213-222, janv. 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/2/005.
- [122] R. D'Agostino *et al.*, « Polymer film formation in C₂F₆/H₂ discharges », *Thin Solid Films*, vol. 143, n° 2, p. 163-175, oct. 1986, doi: 10.1016/0040-6090(86)90384-6.
- [123] O. Auciello, S. Renou, K. Kang, D. Tasat, et D. Olmedo, « A Biocompatible Ultrananocrystalline Diamond (UNCD) Coating for a New Generation of Dental Implants », *Nanomaterials*, vol. 12, n° 5, p. 782, févr. 2022, doi: 10.3390/nano12050782.
- [124] A. Chambers, S. Praver, A. Ahnood, et H. Zhan, « Diamond Supercapacitors: Towards Durable, Safe, and Biocompatible Aqueous-Based Energy Storage », *Front. Chem.*, vol. 10, p. 924127, mai 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.924127.
- [125] P. U. Arumugam, S. Siddiqui, H. Zeng, et J. A. Carlisle, « Nanocrystalline Diamond Biosensors », in *Biosensors Based on Nanomaterials and Nanodevices*, 1^{re} éd., L. Jun et W. Nianqiang, Éd. CRC Press, 2017, p. 243-272. doi: 10.1201/b16234-12.
- [126] G. Bonizzoni et E. Vassallo, « Plasma physics and technology; industrial applications », *Vacuum*, vol. 64, n° 3-4, p. 327-336, janv. 2002, doi: 10.1016/S0042-207X(01)00341-4.
- [127] I.-H. Loh et M.-S. Sheu, « Plasma Surface Modification in Biomedical Applications », *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, vol. 414, ed 1995, doi: 10.1557/PROC-414-43.
- [128] J. L. Delcroix et A. Bers, *Physique des plasmas*, vol. I.
- [129] J. F. Denisse, J. L. Delcroix, et L. C. Levitt, « Théorie des Ondes dans les Plasmas », *Physics Today*, vol. 15, n° 2, p. 58, janv. 2009, doi: 10.1063/1.3058026.
- [130] « LPP - Laboratoire de Physique des Plasmas - UMR 7648 - Notre recherche en quelques mots... » <https://www.lpp.polytechnique.fr/Notre-recherche-en-quelques-mots> (consulté le 1 août 2022).
- [131] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [132] Y. Raizer, *Gas Discharge Physics*. 1991.
- [133] D. W. Möller, « Fundamentals of Plasma Physics », p. 126, 2006.
- [134] H. Conrads et M. Schmidt, « Plasma generation and plasma sources », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, n° 4, p. 441-454, nov. 2000, doi: 10.1088/0963-0252/9/4/301.
- [135] S. Bechu, T. V. Tran, A. Lacoste, A. Bès, M. Rayar, et J. Pelletier, « Dipolar Plasma Source Modeling: a First Approach », p. 7, 2007.

- [136] L. Latrasse, M. Radoiu, T. Nelis, et O. Antonin, « Self-matching plasma sources using 2.45 GHz solid-state generators: microwave design and operating performance », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 51, n° 4, p. 237-258, oct. 2017, doi: 10.1080/08327823.2017.1388338.
- [137] O. Antonin *et al.*, « A novel microwave source for collisional plasma for nanocrystalline diamond deposition », p. 4, 2015.
- [138] A. Soum-Glaude, L. Thomas, et A. Dollet, « Interaction ion/surface en PACVD basse fréquence du TMS », *7emr JR Plasmas Froids*, vol. Bonascre, p. 21, 2009.
- [139] W. Wang, « High Growth Rate of Diamond Films by DC Plasma CVD Using Organic Compounds », *Chinese Physics Letters*, vol. 9, n° 8, 1992.
- [140] M. Nakazato, T. Suzuki, Y. Nagasaka, Y. Abe, S. Bellingeri, et G. Maizza, « Diamond Synthesized by DC-Plasma CVD at High Gravity », in *Processing by Centrifugation*, L. L. Regel et W. R. Wilcox, Éd. Boston, MA: Springer US, 2001, p. 107-112. doi: 10.1007/978-1-4615-0687-4_14.
- [141] C. Wang, M. Irie, et T. Ito, « Growth and characterization of hillock-free high quality homoepitaxial diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol. 9, n° 9-10, p. 1650-1654, sept. 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00295-8.
- [142] L. Schäfer, M. Fryda, T. Stolley, L. Xiang, et C.-P. Klages, « Chemical vapour deposition of polycrystalline diamond films on high-speed steel », *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 447-451, sept. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00102-4.
- [143] E. L. H. Thomas, L. Ginés, S. Mandal, G. M. Klemencic, et O. A. Williams, « A simple, space constrained NIRIM type reactor for chemical vapour deposition of diamond », *AIP Advances*, vol. 8, n° 3, p. 035325, mars 2018, doi: 10.1063/1.5009182.
- [144] L. De Poucques, G. Henrion, J. Bougdira, et R. Hugon, « Diagnostic of a pulsed CH₄-H₂ plasma to improve microwave plasma assisted chemical vapour deposition process for diamond synthesis », *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, p. 586-592, sept. 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01436-0.
- [145] A. Gicquel, E. Anger, M. F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, et Z. Z. Wang, « Diamond deposition in a bell-jar reactor : influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate », p. 417-424, 1993.
- [146] C. F. M. Borges, M. Moisan, et A. Gicquel, « A novel technique for diamond film deposition using surface wave discharges », *Diamond and Related Materials*, vol. 4, n° 2, p. 149-154, févr. 1995, doi: 10.1016/0925-9635(94)00237-1.
- [147] M. Fünér, C. Wild, et P. Koidl, « Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, n° 10, p. 1149-1151, mars 1998, doi: 10.1063/1.120997.
- [148] J. Asmussen *et al.*, « Multiple substrate microwave plasma-assisted chemical vapor deposition single crystal diamond synthesis », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, n° 3, p. 031502, juill. 2008, doi: 10.1063/1.2961016.
- [149] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, et Y. Koga, « Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition », *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 16, n° 6, p. 13, 2006.
- [150] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, et M. Hasegawa, « Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 1, p. 015003, févr. 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/1/015003.

- [151] F. Fendrych *et al.*, « Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, n° 37, p. 374018, sept. 2010, doi: 10.1088/0022-3727/43/37/374018.
- [152] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, et B. Rezek, « Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas », *Vacuum*, vol. 86, n° 6, p. 776-779, janv. 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.07.008.
- [153] A. Kromka *et al.*, « Pulsed linear antenna microwave plasma - a step ahead in large area material deposition and surface functionalization », p. 9, 2011.
- [154] J. Zalieckas, P. Pobedinskas, M. M. Greve, K. Eikehaug, K. Haenen, et B. Holst, « Large area microwave plasma CVD of diamond using composite right/left-handed materials », *Diamond and Related Materials*, vol. 116, p. 108394, juin 2021, doi: 10.1016/j.diamond.2021.108394.
- [155] L. Latrasse, M. Radoiu, J. Lo, et P. Guillot, « 2.45-GHz microwave plasma sources using solid-state microwave generators. Collisional-type plasma source », *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, vol. 51, n° 1, p. 43-58, janv. 2017, doi: 10.1080/08327823.2017.1293589.
- [156] L. Latrasse, A. Lacoste, J. C. Sánchez-López, A. Bès, M. Rayar, et J. Pelletier, « High deposition rates of uniform films in tetramethylsilane-based plasmas generated by elementary microwave sources in matrix configuration », *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 16, p. 2343-2349, mai 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.121.
- [157] H.-A. Mehedi *et al.*, « Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor », *Diamond and Related Materials*, vol. 47, p. 58-65, août 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.05.004.
- [158] B. Baudrillart *et al.*, « Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor: Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 11, p. 2611-2615, nov. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532276.
- [159] B. Baudrillart, F. Bénédict, A. S. Melouani, F. J. Oliveira, R. F. Silva, et J. Achard, « Low-temperature deposition of nanocrystalline diamond films on silicon nitride substrates using distributed antenna array PECVD system: Deposition of NCD on Si₃N₄ using distributed antenna array PECVD », *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, n° 10, p. 2575-2581, oct. 2016, doi: 10.1002/pssa.201600221.
- [160] B. Baudrillart *et al.*, « Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study », *Diamond and Related Materials*, vol. 71, p. 53-62, janv. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2016.11.018.
- [161] A. S. C. Nave *et al.*, « Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part I: on temperature determination and energetic aspects », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 6, p. 065002, oct. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/6/065002.
- [162] A. S. C. Nave *et al.*, « Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part II: on plasma chemical processes », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 6, p. 065003, oct. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/6/065003.
- [163] D. Dekkar, « Films de diamant nanocrystallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué: du procédé de croissance aux applications », Université Sorbonne Paris Nord, 2020.

- [164] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Falentin-Daudré, O. Brinza, R. Issaoui, et J. Achard, « Investigation of a distributed antenna array microwave system for the three-dimensional low-temperature growth of nanocrystalline diamond films », *Diamond and Related Materials*, vol. 94, p. 28-36, avr. 2019, doi: 10.1016/j.diamond.2019.02.016.
- [165] A. Grandemange, J.-M. Jacomino, M. Radoiu, et L. Latrassé, « SAIREM - US-2014-0197761-A1 »
- [166] A. Grandemange, J.-M. Jacomino, M. Radoiu, et L. Latrassé, « SAIREM - FR WO12146870 »
- [167] « SAIREM Hi-Wave CPS EN.pdf ».
- [168] « SAIREM_N2_Candidat_Prix_Innovation_SFV.pdf ».

CHAPITRE III.

MOYENS EXPERIMENTAUX,

*CONCEPTION DU REACTEUR, METHODES D'ANALYSES DU PLASMA ET
DES COUCHES MINCES, CARACTERISATION D'UN APPLICATEUR MICRO-
ONDE*

PRÉSENTATION DU CHAPITRE III

Ce chapitre présente l'environnement expérimental de ces travaux de thèse. Il est divisé en quatre parties :

- Présentation du réacteur CVD,
- Protocoles expérimentaux,
- Présentation des diagnostics et enfin
- Caractérisation de l'applicateur « Hi-Wave » [1].

L'introduction de ce chapitre reprendra les grandes lignes choisies en vue de l'obtention du diamant synthétique, nanocristallin (NCD). Il garde en ligne de mire les trois points clés de la croissance de NCD :

- Rester à basse puissance micro-onde,
- A basse température
- Permettre le traitement de grandes surfaces.

Le réacteur sera présenté dans sa forme finale (description des applicateurs, des générateurs microondes, et présentation des matrices d'applicateurs - MEPS).

Les protocoles expérimentaux de mises en œuvre des plasmas et de croissances des couches minces de diamant ainsi que les diagnostics mis en œuvre pour les mesures du plasma et des couches minces seront ensuite détaillés et critiqués.

La dernière partie présente les résultats caractérisant un applicateur « Hi-Wave » au mieux de ses capacités et en fonction des conditions nécessaires à la croissance de NCD.

CHAP. III. MOYENS EXPERIMENTAUX.

III.1 INTRODUCTION.....	95
III-2 CONCEPTION DU REACTEUR.....	96
2.1 REACTEUR	96
2.2 APPLICATEUR MICROONDE “HI-WAVE”	101
2.3 MATRICES D’APPLICATEURS « HI-WAVE »	102
2.4 GENERATEUR MICRO-ONDE A ETAT SOLIDE – ADAPTATION D’IMPEDANCE	103
2.5 PORTE SUBSTRAT ET TEMPERATURE	105
III.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	106
3.1 MISE EN ŒUVRE DES PLASMAS	106
3.2 PREPARATION DES SUBSTRATS	109
3.2.1 FABRICATION DES STRUCTURES 3D	111
III. 4 DIAGNOSTICS ET CARACTERISATIONS.....	113
4.1 DIAGNOSTICS DE LA PHASE GAZEUSE (PLASMA).....	113
4.2 CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES.....	119
4.2.1 TOPOGRAPHIE DE SURFACE ET PROPRIETES MECANIQUES	119
4.2.1 COMPOSITION ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES	125
III. 5 CARACTERISATIONS DES APPLICATEURS « HI-WAVE ».....	134
5.1 PUISSANCE MICRO-ONDE TRANSMISE, TAUX DE TRANSFERT	135
5.2 DENSITE ELECTRONIQUE	140
5.3 OES – DANS LE CAS DE LA CROISSANCE DE NCD.....	143
5.4 ROLE DU PLASMA SUR LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT ET IMPACT SUR LE PROCEDE DE CROISSANCE DE NCD	144
III. 6 CONCLUSIONS - APPORT ET INNOVATION.....	146
III. BIBLIOGRAPHIE.....	147

III.1 INTRODUCTION

Le domaine de pression de la croissance de diamant sous vide est généralement au-dessus du millibar, soit de l'ordre de 100 Pa.

Dans le cas présent, le domaine fonctionnel des plasmas micro-ondes, MW PE-CVD, nécessite un vide limite de l'ordre de 0,8 Pa qui le situe dans le domaine du vide primaire donc facile à mettre en œuvre.

En ce qui concerne les conditions de températures pour la croissance de couche de diamant, elles sont généralement supérieures à 500°C (cf. Chap. II). Dans le cas présent, les travaux sont effectués en dessous de cette limite.

Le porte substrat doit donc pouvoir supporter ces températures et permettre la mise en place de substrats de grandes dimensions. Son chauffage additionnel, si nécessaire, doit prendre en compte un fonctionnement à cette température et permettre l'apport de l'énergie sous vide au sein d'un plasma microonde.

Les parois du réacteur sont portées à la masse et il faut avoir en mémoire que tout effet d'antenne qui perturberait le plasma et la transmission de puissance microonde doit être éliminé.

Même si, dans notre cas, les puissances fournies par les générateurs microondes restent faibles (la centaine de watts), il est malgré tout nécessaire de leur apporter un refroidissement par air et par eau. Ceci est une condition absolue pour la stabilité du processus de croissance puisque certains dépôts peuvent durer plusieurs dizaines d'heures.

Une fois la croissance effectuée, la caractérisation des dépôts se fait toujours à l'extérieur du réacteur et à pression atmosphérique. Les échantillons peuvent rester plusieurs jours dans ces conditions mais sont protégés dans des boîtes hermétiques.

III-2 CONCEPTION DU RÉACTEUR

Cette partie présente l'ensemble des moyens utilisés pour la mise en œuvre de la croissance des couches minces de diamant de la manière la plus simple et efficace possible. La première étape a été de concevoir et mettre en œuvre un réacteur MEPS MW PE-CVD. Ce réacteur est conçu pour permettre de satisfaire aux conditions suivantes :

- Mise en œuvre de plasma à basse pression (<100 Pa),
- Traitement des substrats à « basse » température (<500°C)
- Traitement de substrat de grandes dimensions (80 cm²)
- Nettoyage des substrats et du réacteur des procédés plasmas.

2.1 REACTEUR

Le réacteur (Figure 1) est un cylindre en acier inoxydable de 320 mm de diamètre et 170 mm de haut. Il possède six connections DN40 latérales espacées de manière égale sur son périmètre (entrée des mélange gazeux, pompage, analyse d'émission optique et sonde de Langmuir). Deux brides d'acier inoxydable KF320 viennent le fermer par le dessous et le dessus. L'intérieur du caisson est protégé par un cylindre de quartz avec des ouvertures circulaires face aux connections DN40.

La bride supérieure est celle sur laquelle sont implantées les applicateurs (Figure 1). Le pompage est assuré par une pompe primaire à palettes Edwards EM40 (15 m³h⁻¹) ce qui autorise des débits d'injection total de gaz compris entre 10 à 300 sccm (bride latérale du caisson). Ce dernier débit permet de maintenir une pression de 100 Pa.

Les joints sont de type « Viton » sur toutes les connections à vide. La pression limite obtenue est de 0,8 Pa. Une vanne manuelle permet un laminage et un réglage en pression. La sonde de pression TPR 200 Pfeiffer est positionnée à cet endroit, elle-même reliée à son boîtier de contrôle Dual Jauge Pfeiffer.

Le taux de fuite, mesuré avec un détecteur à spectrométrie de masse utilisant de l'hélium, est de moins de 10⁻⁹ mbls⁻¹ (10⁻¹⁰ Pa.m³/s, SI).

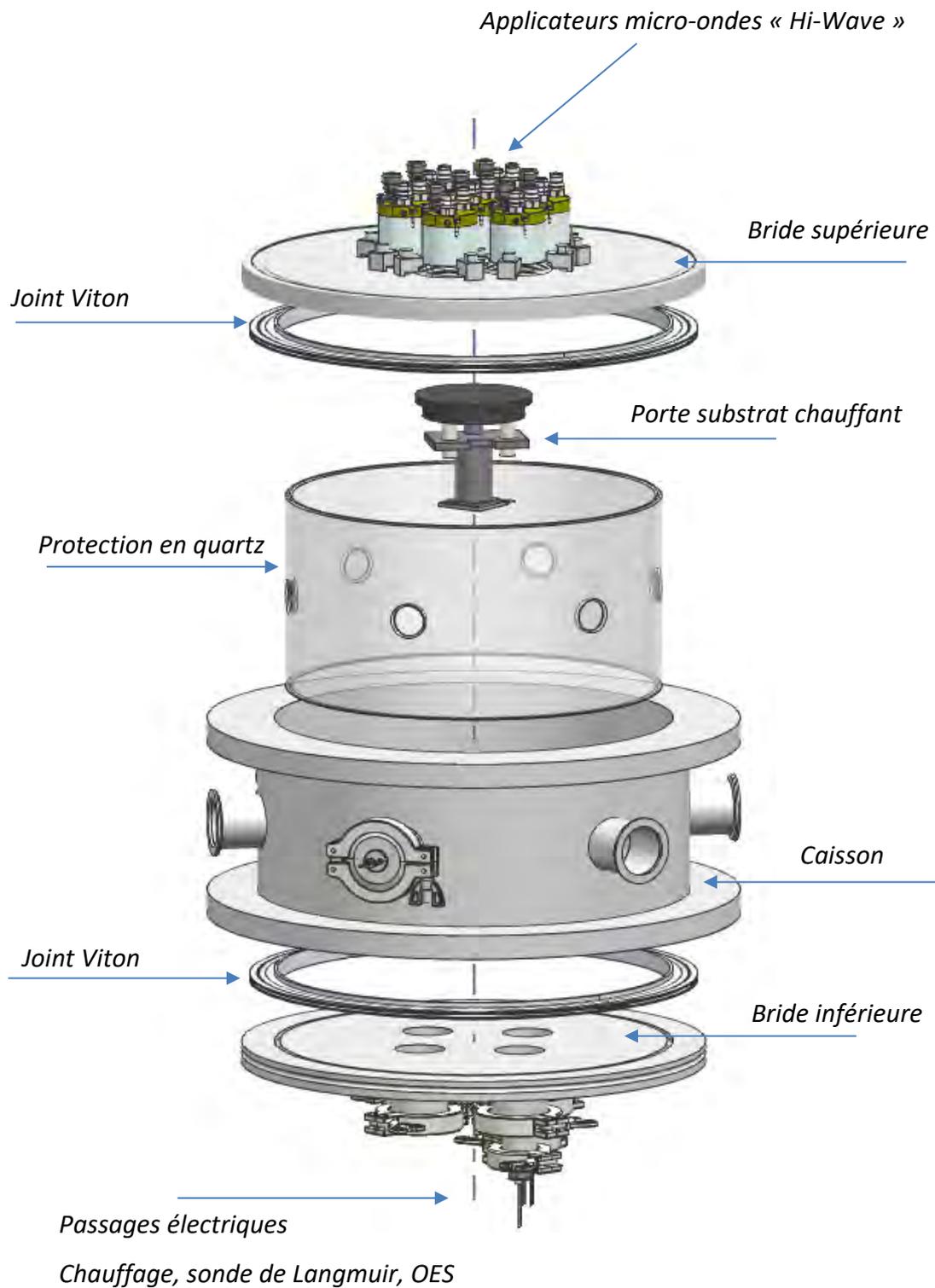


Figure 1. Réacteur MEPS MW-PECVD BFH (Vue éclatée).

La Figure 2 présente les évolutions vers un ensemble complètement instrumenté.

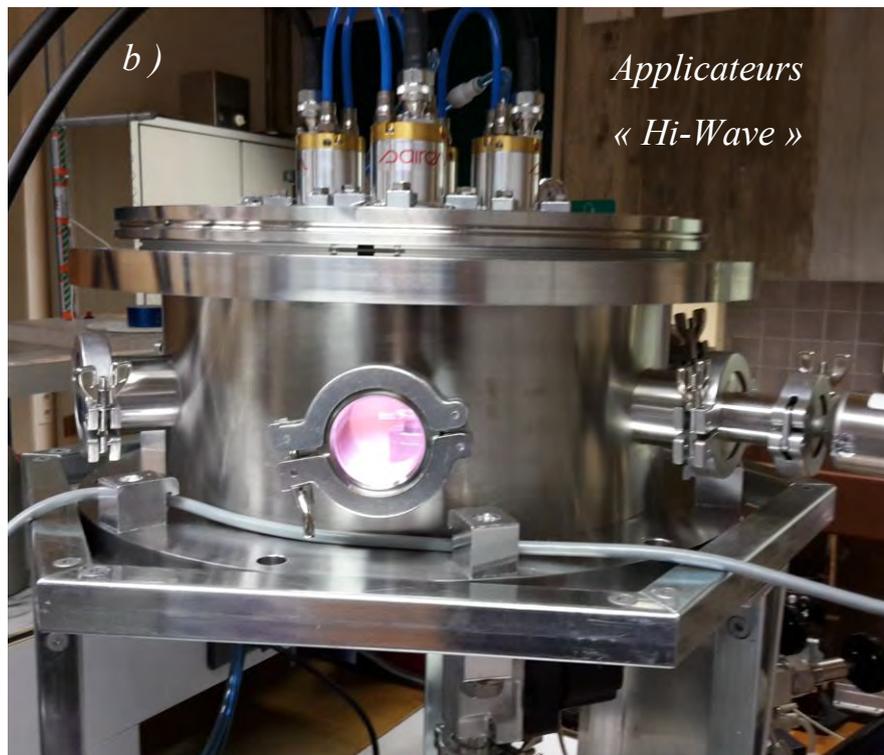
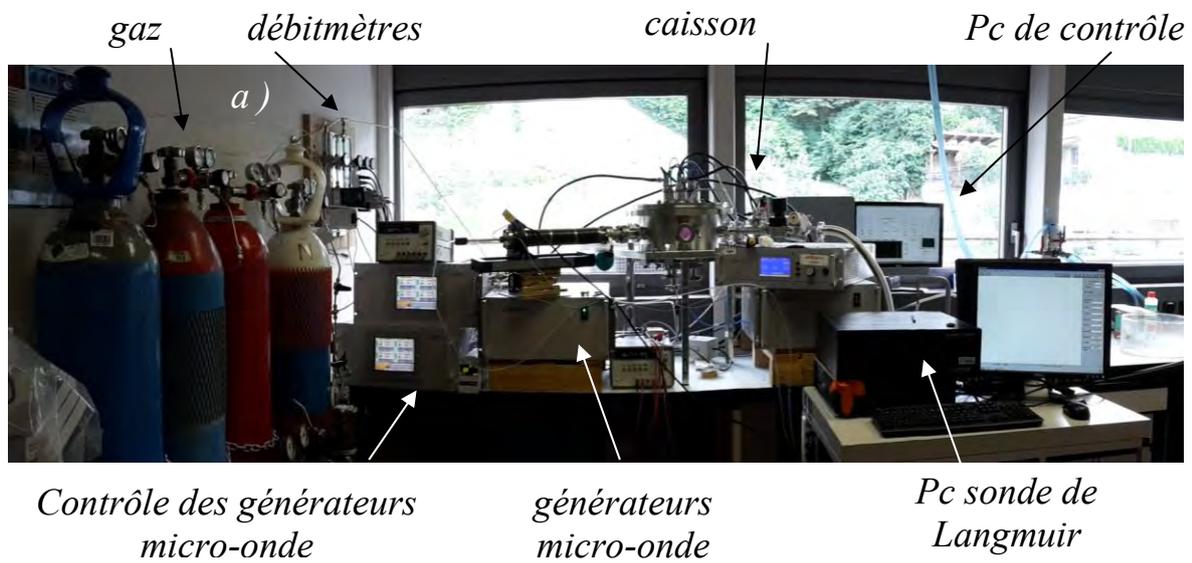


Figure 2. Photos réacteur MEPS BFH
a) version finale instrumentée, b) réacteur en configuration quatre applicateurs (plasma allumé H_2 visible par le hublot en face avant).

Chaque gaz possède sa ligne spécifique avec son débitmètre : H₂ avec un débitmètre de 100 sccm ; CH₄ avec un débitmètre de 20 sccm. ; CO₂ avec un débitmètre de 10 sccm. ; Ar et/ou O₂ avec un débitmètre de 500 sccm.

L'ensemble est connecté à un robinet d'isolement puis vers une des brides latérales pour introduire le mélange gazeux dans le caisson. Les gaz sont d'une pureté de 99,99%.

Les parois latérales du caisson n'étant pas refroidies, un écran thermique (Figure 1) est placé dans le caisson. Il s'agit d'un cylindre en quartz de 300 mm de diamètre et d'1 mm d'épaisseur.

Le transfert thermique sur les brides supérieure et inférieure reste cependant important car ces dernières ne sont pas protégées.

Un porte substrat est positionné sur le bas du caisson, face aux applicateurs micro-ondes. Sa hauteur est réglable et son axe est celui du caisson. Il contient une résistance thermique (100 Ω).

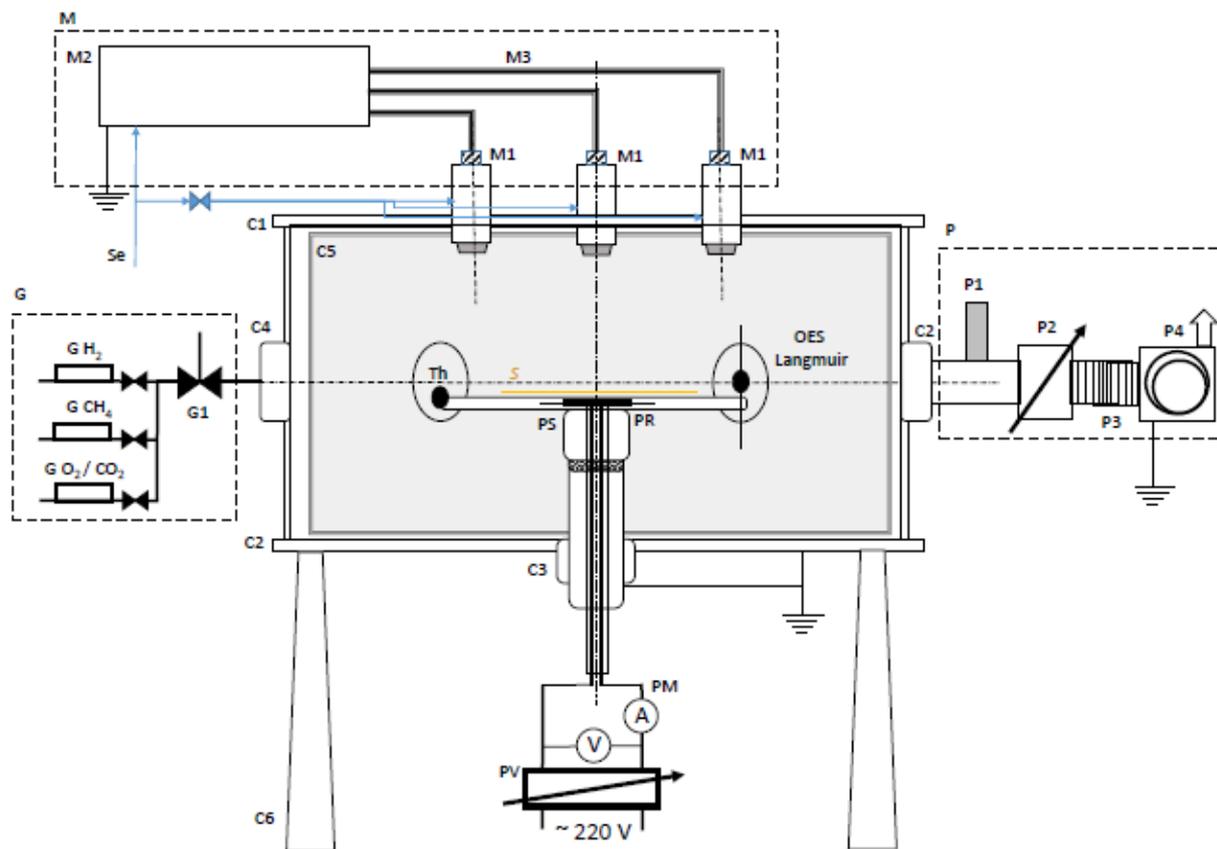
Ceci permet un apport régulé de chaleur durant le processus de croissance de couches par la lecture du courant et de la tension appliquée. Les connections électriques (variateur AC 220V) sont assurées par des passages sous vide sur la bride inférieure.

Une régulation, isolée du secteur, permet la commande et le contrôle de la température. La mesure de température est assurée par un thermocouple de type K à travers un passage sous vide sur une des brides latérales. La mesure est assurée par un multimètre Keithley 2000.

Sur une des brides latérales, une fenêtre optique en silice fondue permet un accès visuel au plasma (Fig. 2-b).

Enfin, la dernière des brides latérales dispose d'une fuite réglable manuellement pour la remise à l'atmosphère du réacteur.

La Figure 3 est un schéma global du caisson et de son instrumentation avec « M » pour le système microonde, « C » pour caisson (réacteur), « P » pour groupe de pompage, « G » pour la gestion des gaz et « Se » pour servitudes. Le porte substrat et les moyens de mesures sont décrits en complément ci-dessous.



M : Système « Micro-onde » (SAIREM)

- M1. Applicateur Hi-Wave
- M2. Bloc de quatre générateur « état solide » 2,45MHz
- M3. Câble BNC N

P : Système de pompage

- P1. Jauge Pirani
- P2. Vanne manuelle de régulation de pression
- P3. Tombac
- P4. Pompe primaire à palettes EM5 (Edwards)

C : Constituants du caisson

- C1. Bride supérieure des applicateurs
- C2. Bride inférieure du porte substrat
- C3. Liaison du porte substrat
- C4. Hublot optique (quartz) ou passage ss vide
- C5. Isolation thermique en quartz
- C6. Structure portante du caisson

G : Gestion des gaz

- G1. Vanne d'entrée, isolation et remise à l'air
- G H₂. Contrôleur de débit massique H₂
- G CH₄. Contrôleur de débit massique CH₄
- G O₂ / CO₂. Contrôleur de débit massique O₂ / CO₂

Se : Servitudes (Eau)

S : Substrat quatre pouces maximum

PS : Ensemble porte substrat

PR : Plaque chauffante résistive

PM : Mesure du chauffage (Ampèremètre et Voltmètre)

PV : Variateur de régulation et isolation

Th : Mesure par thermocouple K

OES : Passage pour la mesure d'émission optique

Langmuir : Passage pour la sonde de Langmuir

Figure 3. Schéma fonctionnel du caisson « BFH »

2.2 APPLICATEUR MICROONDE “HI-WAVE”

Les applicateurs “Hi-Wave” développés et fournis par la société SAIREM [1]–[3] s’apparentent à des antennes micro-ondes débouchant sur un élément en céramique (Figure 4). Le corps des applicateurs est en aluminium de diamètre 38 mm. L’extérieur du corps possède une connexion type DN40 ce qui permet la tenue au vide à l’aide d’un joint et d’une entretoise.

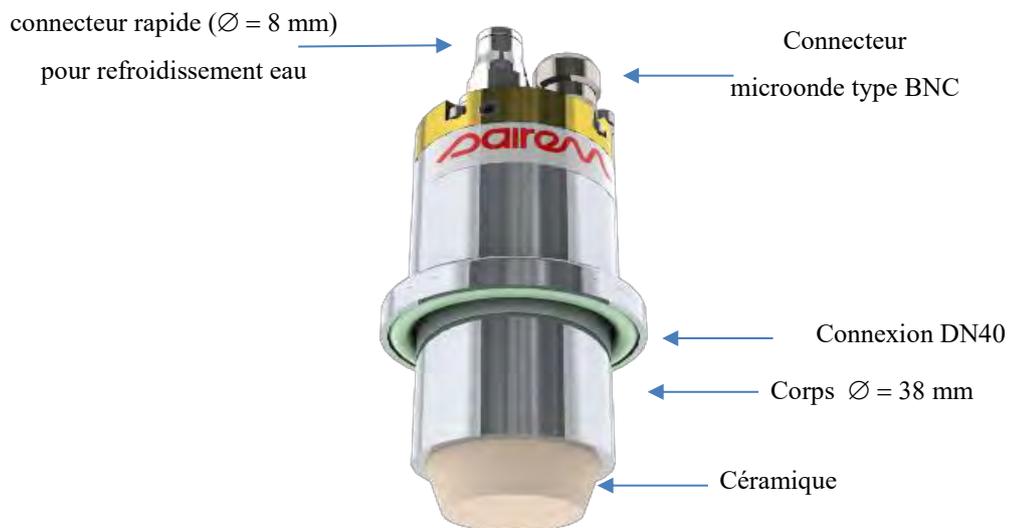


Figure 4. Applicateur « Hi-Wave »

Ces applicateurs, refroidis à l’eau, sont reliés au circuit de refroidissement par des connecteurs rapides, de diamètre 8 mm. Le circuit de refroidissement possède une entrée et une sortie identifiées. Le débit d’eau est de 2.2 lmin^{-1} à température ambiante ($14 < .. < 28^\circ\text{C}$). Le refroidissement est absolument nécessaire. Sans lui, la durée de vie de l’applicateur passe de 4000 h à quelques heures.

Un câble microonde standard relie alors le générateur à l’applicateur BNC N. Ces applicateurs microonde (2.45 GHz) possèdent en interne une partie calculée pour jouer le rôle de court-circuit et une seconde partie s’intégrant dans la céramique qui termine l’applicateur. Ainsi, il est inutile d’avoir une adaptation d’impédance extérieure par un court-circuit réglable. Des joints « Viton » assurent l’étanchéité interne des applicateurs entre le corps et la céramique, cette partie plongeant dans le réacteur.

La puissance microonde transmise par applicateur est de 200 W. Ce type d'applicateur peut fonctionner dans une gamme de pression de 1 Pa à 100 Pa. Dans cette gamme, nous passons d'un régime non collisionnel à un régime collisionnel. Des densités électroniques supérieures à 10^{12} cm^{-3} peuvent être obtenues, notamment en configuration matricielle [4]–[7].

2.3 MATRICES D'APPLICATEURS « HI-WAVE »

Deux configurations matricielles ont été mises en œuvre : une en matrice carrée et une matrice hexagonale centrée. Pour cela, deux brides supérieures ont été réalisées (Figure 5).

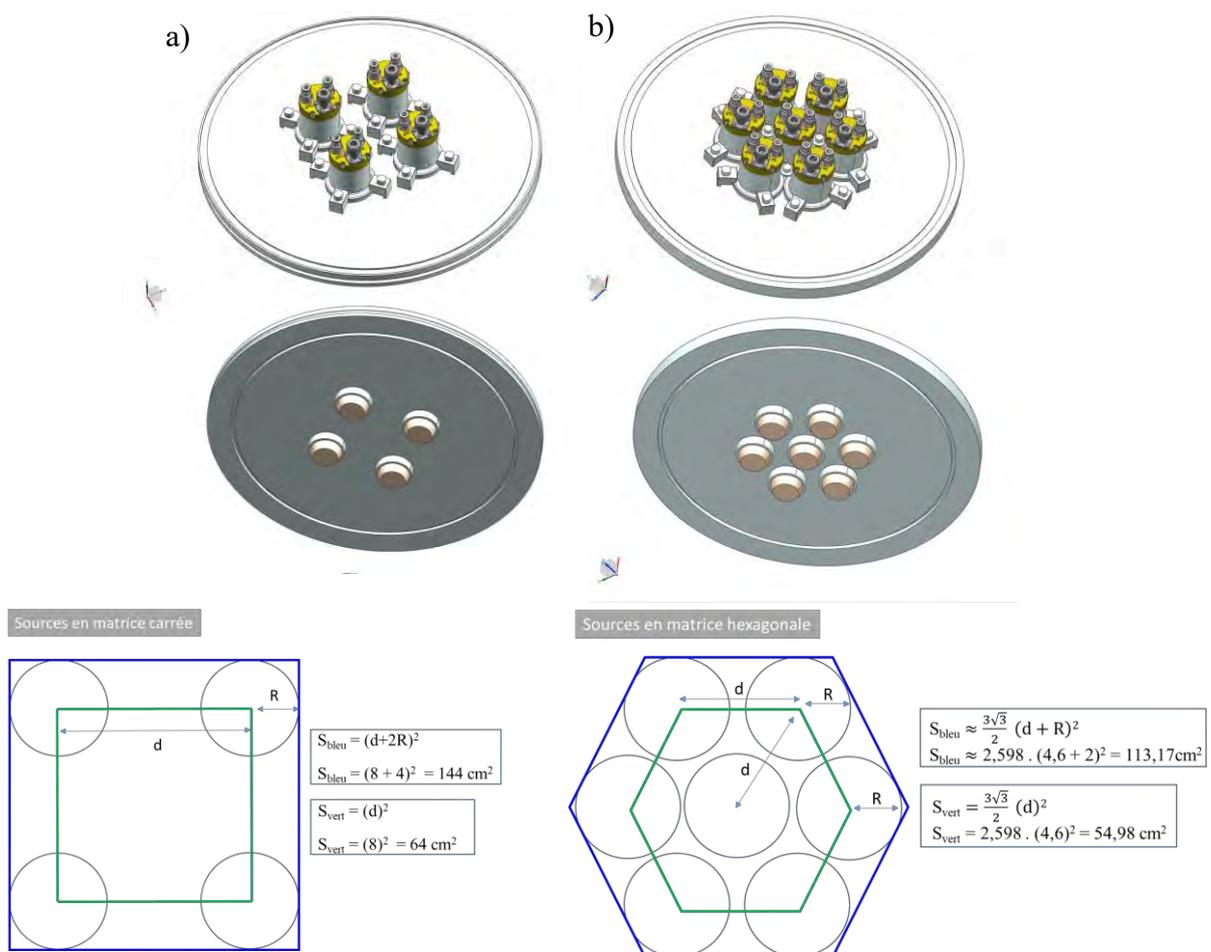


Figure 5. Matrices d'applicateurs a) carrée b) hexagonale centrée et descriptif des maillages.

Les applicateurs pénètrent d'un centimètre dans le réacteur, c'est à dire que la céramique est placée en avant de la bride supérieure. Ce choix a été fait pour laisser le plasma libre sur la partie latérale de la céramique. Ceci permet de faire des mesures plus proches de l'applicateur (OES et Langmuir) et évite un recours à un système de refroidissement de la bride de support.

La première bride (Fig. 5-a) supporte quatre applicateurs disposés en carré, avec une distance entre deux axes de 80 mm. La connectique aux quatre générateurs microondes prend en compte le placement des applicateurs pour éviter tout échauffement des câbles par contact. L'ensemble est refroidi par l'air ambiant. Le refroidissement par eau des applicateurs est en série.

Sur la seconde bride (Fig. 5-b) les sept applicateurs sont disposés suivant une figure hexagonale centrée, la distance entre deux axes est de 46 mm. Ils sont positionnés au plus près les uns des autres (en tenant compte de l'encombrement des systèmes de fixation). Comme précédemment, l'ensemble des câbles microondes est placé de façon à éviter les contacts. Le refroidissement par eau est en série entre les applicateurs.

Les représentations schématiques matricielles sont présentées Figures 5-c et 5-d. Elles permettent d'avoir une idée des distances et des surfaces d'emprise. Les cercles représentent la surface de chaque source au niveau de la céramique. Les surfaces délimitées en vert et bleu donnent l'emprise totale des systèmes matriciels.

2.4 GÉNÉRATEUR MICRO-ONDE A ETAT SOLIDE – ADAPTATION D'IMPEDANCE

Chaque applicateur est connecté à un générateur dit à « état solide » fabriqué par la société SAIREM [8]. Des ensembles de quatre générateurs sont associés en rack. Un module de commande est dédié à chaque rack de quatre générateurs.

Ils sont refroidis par eau avec un débit minimum de $2,4 \text{ lmin}^{-1}$ à une température comprise entre 14 et 28°C. Lors de l'utilisation de la matrice hexagonale centrée, les circuits de refroidissement des deux racks sont montés en série.

Chaque générateur possède deux types réglages : (i) en puissance à ± 1 W (de 0 à 200 W), (ii) en fréquence à ± 1 MHz (de 2400 à 2500 MHz).

Deux modes de contrôle sont mis à disposition : (i) par la puissance fournie par le générateur (soit juste en sortie du générateur, avant le triptyque : câble-applicateur-plasma) ; (ii) par la puissance réellement transmise au plasma. Ainsi, l'opérateur a accès à un affichage en temps réel de la puissance fournie par le générateur et de la puissance réfléchiée de la ligne (correspondant au triptyque : câble-applicateur-plasma).

Comparons maintenant les signaux obtenus avec un générateur dit « magnétron » (cf. Chap. II) et un générateur à « électronique solide ». La Figure 6 présente les images prises lors de l'analyse des spectres en fréquences [9] de ces deux types de générateurs. Les Fig. 6-a et Fig. 6-b présentent en ordonnée les puissances en (dB) et en abscisses les fréquences en (MHz).

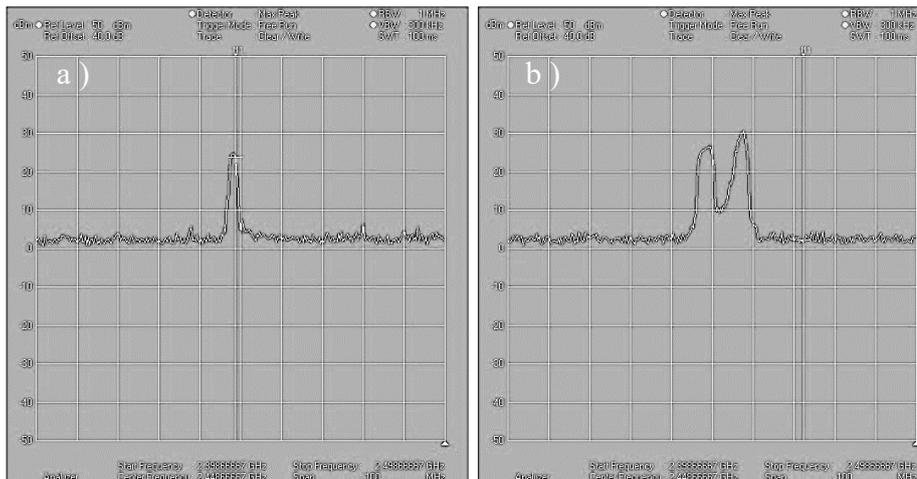


Figure 6. Spectre en fréquence a) générateur état solide, b) magnétron.

Il apparait très clairement qu'un générateur à « état solide » délivre toute la puissance avec un pic fin et précis en fréquence, alors que le générateur « magnétron » délivre la puissance sur un spectre plus large et peu précis en fréquence. L'avantage apporté par la technologie à « électronique solide » est considérable car la puissance est ainsi délivrée à une fréquence à ± 1 MHz sur un intervalle de ± 100 MHz autour de 2450 MHz. L'intérêt de générateur est un spectre en fréquence très propre.

Dans notre cas, il est donc possible de scanner la puissance disponible en fonction de la fréquence et donc d'adapter toute la chaîne électronique en faisant varier la fréquence sans utiliser de dispositif d'adaptation d'impédance mécanique de type stub. Ceci permet de réduire la puissance réfléchiée automatiquement par le choix de la fréquence.

2.5 PORTE SUBSTRAT ET TEMPERATURE

Le porte substrat est composé d'un plateau en inox horizontal (< 4 pouces) relié à la masse. La position verticale du porte substrat est réglable par pas de 1 mm via deux pas de vis. L'amplitude de déplacement vertical possible est de 3 cm.

Un chauffage additionnel du porte substrat par résistance chauffante permet d'ajuster la température du porte substrat (Fig. 7). La mesure de température est effectuée à l'aide d'une sonde thermocouple de type K placée dans le porte substrat.

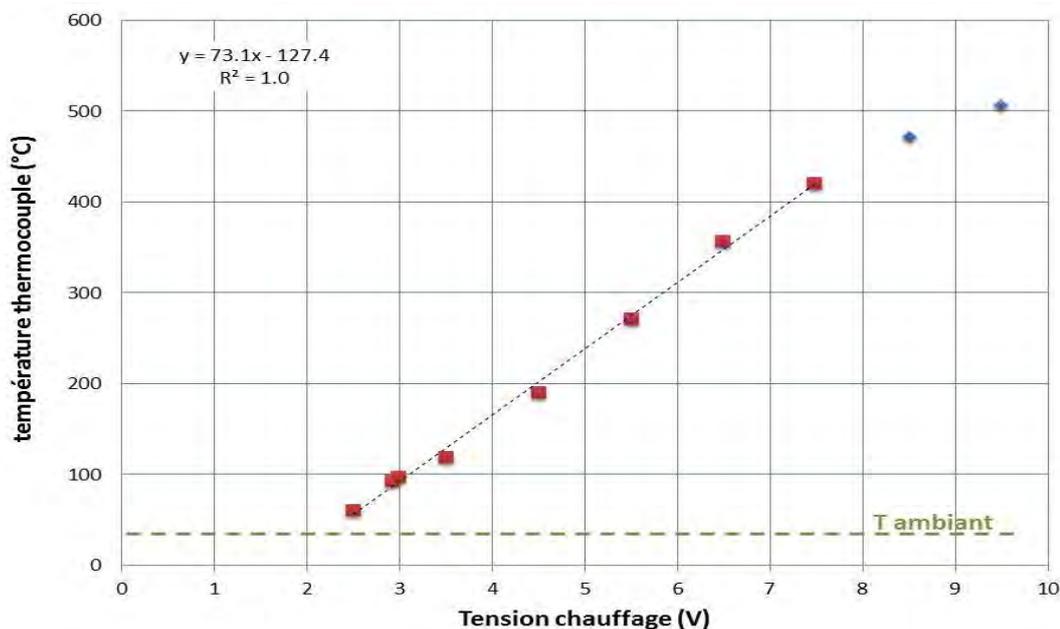


Figure 7. Chauffage additionnel du porte substrat sous vide limite.

Le thermocouple de type K est positionné sur le côté du porte substrat (5 mm). Le câble de mesure est isolé électriquement et protégé par un tube en quartz dans le réacteur jusqu'au connecteur électrique sous vide. La lecture de la température s'effectue par un multimètre à 1°C près, toutes les secondes.

Comme dans la plupart des systèmes PE-CVD, les phénomènes d'activation de la phase gazeuse participent à l'échauffement des substrats (chauffage des neutres, bombardement ionique, rayonnement microonde, ...). Pour simplifier, le plasma va imposer un transfert thermique à l'ensemble du réacteur. Si dans certains cas, cet apport thermique peut être considéré comme bénéfique pour le chauffage des substrats, il n'en demeure pas moins complexe et difficile à maîtriser et anticiper.

III.3 PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

Cette section présente les protocoles de la mise en œuvre des plasmas (mesures et croissance de NCD), de la préparation des échantillons « standards » et décrit le protocole de préparation des échantillons de silicium structuré 3D.

3.1 MISE EN ŒUVRE DES PLASMAS

3.1.1 Conditions initiales

L'enceinte du réacteur se trouve toujours sous un vide limite de 0,8 Pa même lorsqu'aucun essai n'a lieu. Les débitmètres des différentes lignes de gaz sont fermés mais les vannes d'entrées de gaz sont ouvertes afin que les lignes soient purgées en permanence avant toute utilisation. Tous les générateurs sont éteints et les circulations d'eau de refroidissement sont aussi arrêtées.

3.1.2 Mise en route standard

Lors de la mise en condition d'une procédure de mesure ou de croissance, le réacteur est isolé du pompage, remis à pression atmosphérique à l'air ambiant.

Le réacteur est alors ouvert, les éléments de mesures sont contrôlés, la position du porte substrat est ajustée et l'échantillon (substrat plan de quatre pouces de diamètre) est placé sur celui-ci.

Le caisson est ensuite refermé puis pompé au vide limite pendant plusieurs heures. Dans le même temps une vidange totale des lignes de gaz est effectuée jusqu'aux manomètres détenteurs de toutes les bouteilles de gaz.

Une fois la condition de vide limite atteinte, le mélange de gaz est alors préparé : chaque débitmètre reçoit sa consigne, et est commandé en fonction du type de séquence (nettoyage, croissance des NCD, fin de cycle).

La Figure 8 présente le protocole de mise en place des plasmas, soit pour effectuer une mesure soit pour réaliser la croissance de couches de NCD.

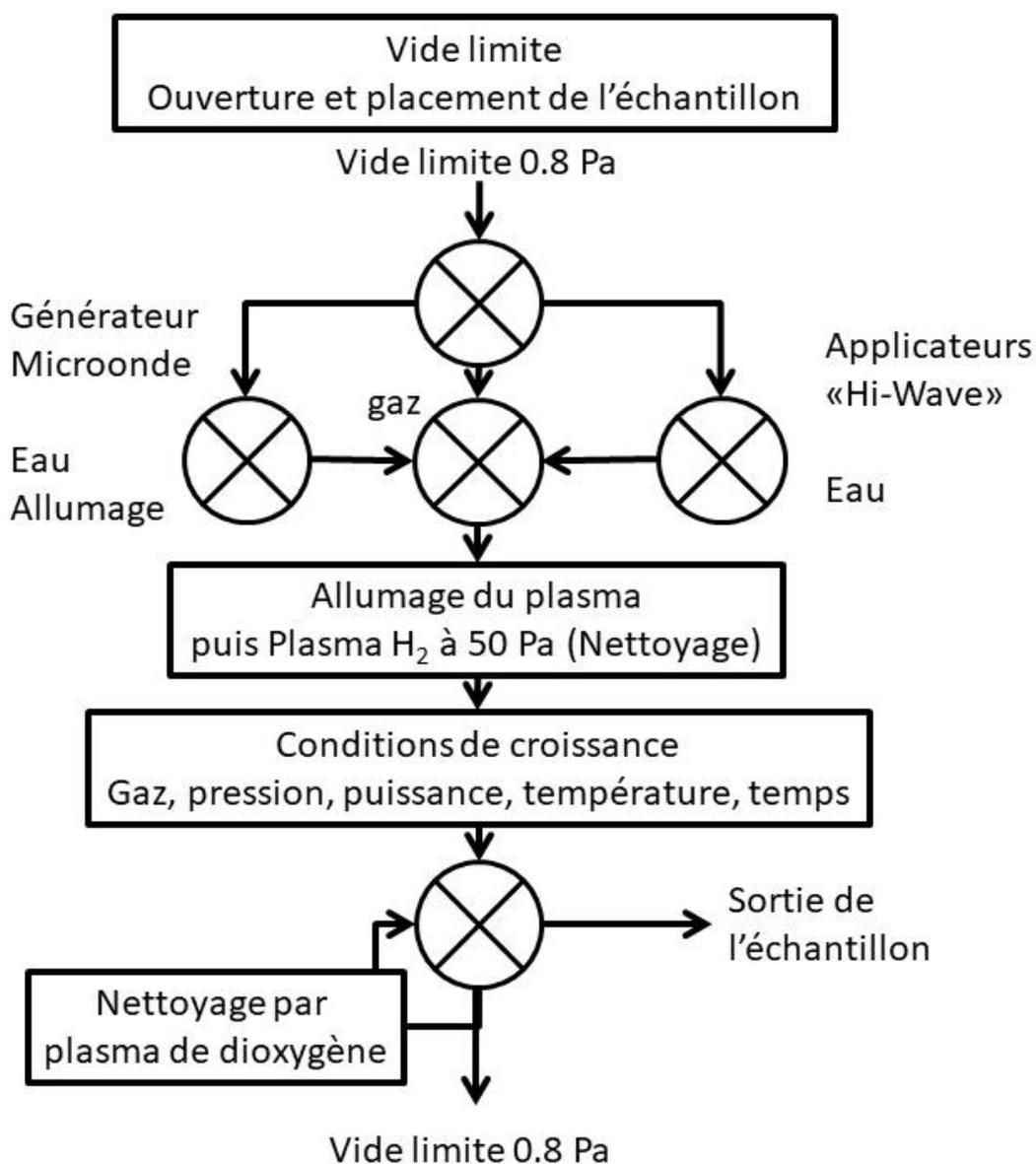


Figure 8. Représentation schématique des protocoles : pour la croissance de NCD, les mesures « plasma » et le nettoyage du caisson.

En fonction de la configuration choisie, il est nécessaire de respecter certaines conditions pour initier le plasma, présentées dans le Tableau 1.

	Un applicateur	Matrice carré	Matrice hexagonale centrée
Vide limite	5 Pa	0,8 Pa	0,8 Pa
Gaz introduit pour l'allumage du plasma	Argon	Argon, Argon + H ₂ (50,50)	Argon, Dihydrogène
Conditions particulières	Suppression au-delà de 100 Pa et un apport extérieur de champ Elec.	Suppression de 100 Pa (en une fois)	Allumage direct

Tableau 1. Conditions d'allumage des applicateurs « Hi-Wave ».

Les générateurs micro-ondes sont mis sous tension, le système de refroidissement de chacun des racks ainsi que des applicateurs « Hi-Wave » est réglé à 2,4 l.min⁻¹ d'eau courante, à une température maintenue dans la gamme 14°C – 28°C. Rappelons ici que le refroidissement des générateurs montés en rack ainsi que des applicateurs « Hi-Wave » se fait en série.

La commande de puissance microonde de chaque générateur est ajustée à la valeur de 120 W. L'allumage de chaque groupe de générateurs (quatre par quatre au maximum) est effectué pour un débit de 50 sccm de dihydrogène.

Le plasma initié, les puissances sont augmentées jusqu'à atteindre la puissance de travail, puis une adaptation en fréquence est effectuée en vue de réduire la puissance microonde réfléchie. Pendant une heure, ce plasma de H₂ est utilisé pour nettoyer le réacteur et le substrat.

L'ajustement en température du porte substrat est effectué par réglage de la tension d'alimentation de la résistance chauffante afin de correspondre aux conditions de croissance choisies.

Le mélange gazeux choisi pour le procédé est ensuite introduit en ouvrant les lignes de gaz restantes (méthane, dioxyde de carbone, argon). La pression est stabilisée à sa consigne ainsi que les débits de gaz choisis grâce à la vanne de laminage.

Une fois le temps de croissance atteint (de l'ordre de la dizaine d'heures en moyenne), les lignes de gaz sont fermées à l'exception de celle de dihydrogène. La puissance, la fréquence microonde et la pression sont réajustées en conséquence puis réduites par palier ainsi que le chauffage du porte substrat. La puissance microonde fournie à chaque applicateur est identique.

Lorsque la température du porte substrat est inférieure à 80°C, le plasma est éteint, la ligne de H₂ est fermée, le caisson isolé et remis à l'air (pression atmosphérique). L'échantillon est sorti du réacteur et ce dernier est refermé et remis sous vide limite. Un plasma de dioxygène est réamorcé pour nettoyer du réacteur pendant une heure.

A la fin de ce cycle, les générateurs micro-ondes sont éteints, les lignes de gaz purgées. Le réacteur est alors considéré comme se trouvant à l'état initial, prêt pour une nouvelle utilisation.

3.2 PREPARATION DES SUBSTRATS

Les substrats sont placés face aux applicateurs, sur le porte substrat au centre du réacteur, dans un plan perpendiculaire à l'axe vertical z, du réacteur. Ils ont été préalablement ensemencés de grains (10-20 nm) de diamant par la société « Neocoat » qui en détient la maîtrise [10], [11]. Les substrats utilisés lors de ces travaux de thèse sont de plusieurs types :

(i) *plaque de silicium mono-cristallin [100]* de diamètre quatre pouces soit 10,12 cm. Elle peut être clivée pour effectuer des échantillons particuliers de plus petites tailles.

(ii) *Plaque de silicium + couche mince métallique déposée par PVD magnétron*. Ce sont des plaques de silicium de diamètre deux pouces (5,06 cm). Placées dans un réacteur PVD magnétron de l'EMPA [12], [13], elles ont servi de substrats pour des couches métalliques (Figure 9) de (1 x 1) cm².

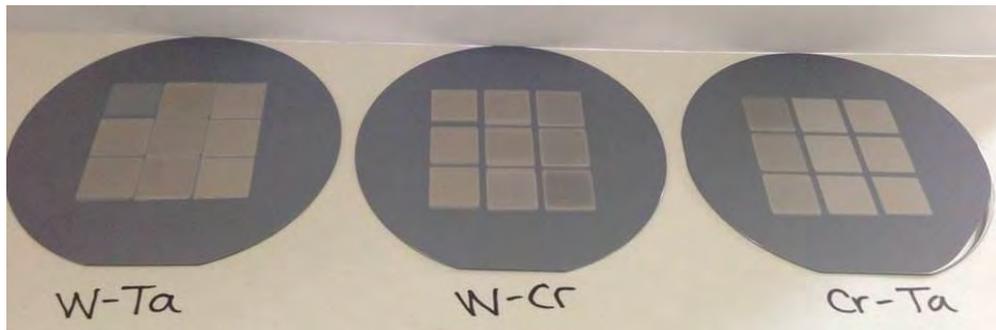


Figure 9. Substrats de silicium avec les couches métalliques déposées par PVD.

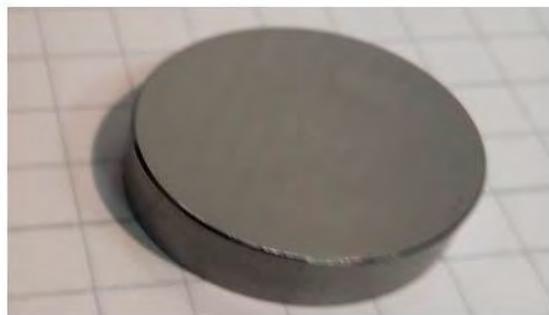


Figure 10. Echantillon d'acier inoxydable avant le traitement de croissance de NCD.

Elles sont composées de mélanges de deux métaux à partir de W, Ta et Cr. Ainsi, chaque petit carré correspond à une combinaison de mélange obtenue en ajustant le positionnement des écrans et des cibles de pulvérisation.

(iii) Cylindre d'aciers inoxydables austénitique et martensitique.

Leurs dimensions sont : 1 cm de diamètre et 5 mm d'épaisseur (Fig.10). Ces dimensions sont imposées par les dispositifs de prétraitement de surface (polissage mécanique). Dans notre cas, le grain des papiers abrasifs utilisés est 1/3000^{ème} pour une rugosité finale de l'ordre du micromètre. Les aciers inoxydables sont austénitiques (AISI : 316-L ; EU : X2CrNiMo18-10 1.4404) et martensitique (AISI : 420 ; EU : X20Cr13 1.4021).

(iv) Plaque de silicium monocristal [100] pour la gravure 3D. La description de ces plaques fait l'objet du paragraphe suivant.

3.2.1 FABRICATION DES STRUCTURES 3D

Il s'agit ici de présenter comment sont préparées les structures 3D sur les substrats de Silicium.

La plaque de silicium [100] est gravée suivant le procédé BOSH [14], [15] dit de gravure ionique réactive profonde (ou Deep Reactive Ion Etching - DRIE). Cette gravure est réalisée dans un réacteur de gravure « ADIXEN AMS200 » de l'EMPA. Elle met en œuvre un plasma à couplage inductif de type « ICP-RF » à 13,56 MHz ainsi qu'une polarisation en mode continu « DC » (Figure 11).

Ce procédé permet d'obtenir une gravure profonde des substrats avec un fort rapport d'aspect (rapport entre la profondeur gravée et la largeur de l'ouverture). Il alterne une phase de gravure du silicium par plasma de SF₆ à température ambiante et une phase de dépôt (ou passivation) à base de C₄F₈, C₂F₆, CF₄ ou CHF₃-Ar.

Les étapes principales du procédé sont les suivantes (Figure 11):

- Au départ, le substrat de silicium est recouvert d'une résine photosensible qui après insolation au travers d'un masque photo-lithographique. La figure 11-b montre le masque photo-lithographique avec ses différents motifs réalisables et retrait des parties exposées permet d'obtenir le motif voulu en résine. Le « module silicium + résine » subit une gravure initiale anisotrope en plasma de SF₆ (Figure 11-a).
- Un plasma de passivation isotrope (Fig. 11-a) dépose ensuite une couche dite « de passivation » (à base de C₄F₈) qui protège les parois latérales ainsi que la surface au fond du motif.
- L'étape suivante est une gravure anisotrope (par polarisation du substrat) à base de plasma SF₆, va détruire cette couche au fond du motif et permettre la gravure ciblée du Silicium en fond de motif tout en préservant les parois.
- Cette double séquence « gravure-passivation » est répétée N fois jusqu'à obtention de la profondeur recherchée.

Ceci permet d'obtenir des structures gravées dont les parois sont verticales sur des profondeurs importantes avec des rapport d'aspect élevés et des « oscillations latérales » de petites dimensions (de l'ordre du nm) dues aux étapes répétitives dépôt/gravure).

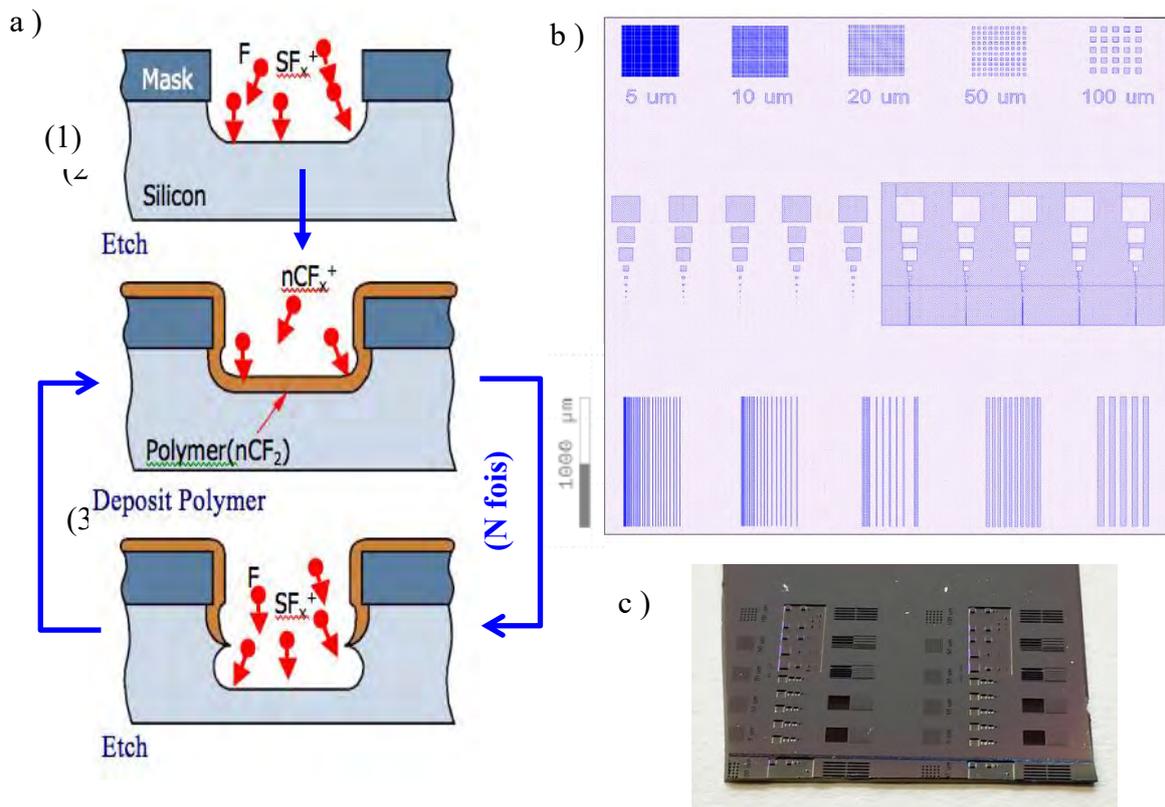


Figure 11. Substrat Si gravés 3D a) Etapes du procédé de gravure « BOSCH » DRIE. b) Masque des structures 3D, c) photo après clivage sur substrat.

Le motif présenté Fig. 11 a été répété plusieurs fois sur le wafer de silicium en vue de préparer les clivages pour les analyses de la croissance des NCD dans les structures.

La première ligne est constituée de trous de section carrée, répétées elles-mêmes en carré. La seconde ligne est constituée d'une part de motifs de trous carrés successifs de tailles décroissantes, puis de leur image opposée, soit de piliers de tailles décroissantes.

Enfin, la dernière ligne est constituée de lignes parallèles de largeurs successives et comme pour la seconde ligne ensuite imagée en opposée.

III. 4 DIAGNOSTICS ET CARACTÉRISATIONS

Cette partie est dédiée à la description succincte et ciblée des moyens mis en œuvre pour le diagnostic et l'étude du plasma ainsi que des caractérisations des couches minces obtenues. Dans ces travaux, les diagnostics du plasma ont été effectués sans porte substrat. Les caractérisations des couches ont toutes été réalisées ex situ.

Diagnostics de la phase gazeuse (plasma micro-onde) : spectroscopie optique d'émission (Optical Emission Spectroscopy - OES) ; Sonde de Langmuir

Diagnostics de la phase solide (NCD) : EDX, MEB FEG, SEM, TEM, XPS, MEB, AFM ; Spectrométrie Raman ; Profilométrie optique et mécanique ; Nano indentation

4.1 DIAGNOSTICS DE LA PHASE GAZEUSE (PLASMA)

Le plasma est une décharge électrique photoémissive (cf Chap. II-6.1). Il est donc possible d'en faire deux diagnostics simples à mettre en œuvre, l'un optique par spectrométrie d'émission, l'autre électrique par sonde de Langmuir. Ainsi, lors des réactions de dissociations par collisions électroniques, des espèces excitées (atomiques et/ou moléculaires) vont produire des photons caractéristiques analysés par spectroscopie d'émission optique.

C'est une ***méthode non-intrusive***. Le plasma, confiné à l'intérieur du réacteur, est sondé à travers une fenêtre en quartz, adaptée aux longueurs d'ondes analysées (300 ... 900 nm). L'analyse des raies atomiques ou des bandes d'émissions moléculaires est une signature des espèces issues des dissociations. Elles sont potentiellement utiles à la compréhension et la maîtrise des phénomènes de croissance de NCD.

La mesure par sonde de Langmuir est en revanche ***une méthode intrusive***. La sonde va se trouver dans le plasma perturbant potentiellement la prise de mesure. Ce type de diagnostic permet notamment d'avoir accès à la densité électronique, image des mécanismes réactionnels de la phase plasma. L'étude spatiale de celle-ci est une information primordiale pour la maîtrise du plasma des matrices d'applicateurs.

4.1.1 Spectroscopie optique d'émission

Dans le cadre de ces travaux, le spectre d'émission optique étudié se situe dans la gamme UV-visible (300 nm - 900 nm). Les intensités mesurées en fonction de la longueur d'onde seront relatives. Deux moyens ont été utilisés : un monochromateur JOBIN-YVON (ICP) de type Czerny Turner et un spectromètre OCEAN OPTICS.

La transmission du signal optique s'effectue par un hublot en quartz (sur une des connectiques DN40 latérale du caisson avec une visée verticale à $z = 50$ mm), un diaphragme, un système de lentilles (collimation) et une fibre optique (Figure 12-a). L'autre extrémité de la fibre est connectée à la fente d'entrée du monochromateur. Ainsi, la fibre capte le signal intégré des photons émis suivant le diamètre du réacteur 320 mm dans un volume quasi cylindrique de diamètre de 3 mm (Fig.11-b).

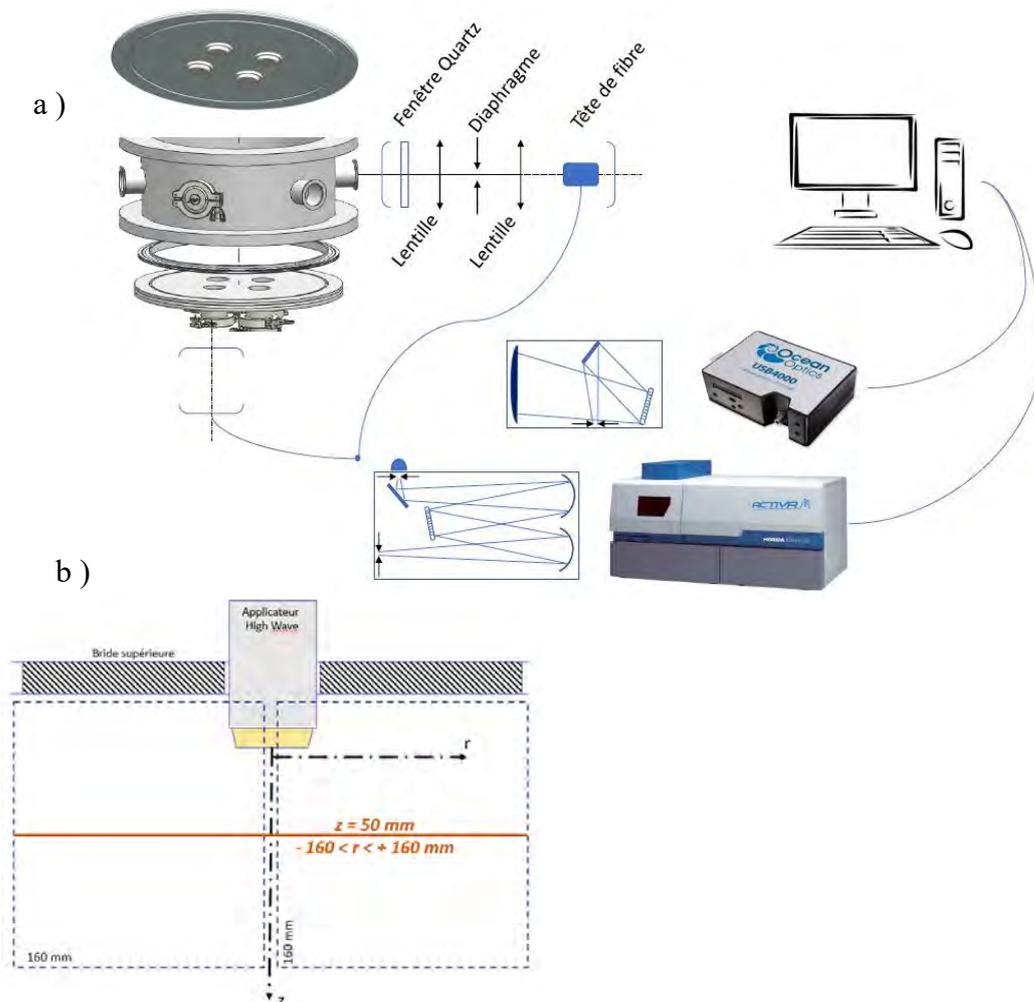


Figure 12. Schéma de montage optique MESP MW PE-CVD ; b) schéma avec les axes (r ; z)

Le monochromateur JOBIN-YVON est associé à des photomultiplicateurs Hamamatsu. Un logiciel permet de piloter le déplacement du réseau (1200 t.mm^{-1}) et de faire l'acquisition du signal en fonction de la longueur d'onde.

Le monochromateur OCEAN OPTICS possède un détecteur à matriciel de pixels (ILX511) ainsi qu'un réseau gravé (600tmm^{-1}). Un logiciel spécifique Ocean View permet de traiter directement les données ou de les obtenir en mode tableur.

Comme nous l'avons décrit au Chapitre II.3.2, le mélange gazeux se composera de dihydrogène (H_2), de méthane (CH_4), de dioxyde de carbone (CO_2), voire d'un complément d'argon (Ar).

Le tableau 2 présente les principales raies caractéristiques des espèces dissociées (raies atomiques H, C, O) ou encore des bandes moléculaire (CH) que nous observerons lors de ces travaux [16]–[20].

H α	656.28 nm	C	426,90 nm	O	777.19 nm
			505.21 nm		
H β	486.13 nm		516.52 nm		777.41 nm
H γ	434.04 nm	Ar	811.53 nm		777.53 nm
CH A-X 431.5 nm ; CH B-X 387.5 nm ; CH C-X 314.3 nm					

Tableau 2 . Principales raies d'émission observées dans notre cas pour un mélange gazeux (H_2 ; CH_4 ; Ar ; O_2)

Les mesures d'intensité des raies ne seront pas étalonnées. Seules les longueurs d'ondes seront corrigées et étalonnées par des références (Hg, Na, Ar).

Le logiciel libre « LifBase » [21] permettra une vérification de la cartographie spectrale des molécules diatomiques dont la base de données fournit les bandes électroniques. L'avantage de ce logiciel réside principalement dans l'adaptation possible de la résolution en longueur jusqu'à 10^{-12} m (1 pm).

4.1.2 Sonde de Langmuir

La théorie des sondes électrostatiques a été développée par Langmuir en 1926 [22], [23]. Une sonde est une petite surface métallique mise en contact avec le plasma pouvant être polarisée par rapport au potentiel plasma « V_p ». La partie collectrice des charges peut être soit un disque (sonde plane), soit un fil (sonde cylindrique) ou une sphère. Ces objets doivent être de petite taille de manière à ne pas perturber le plasma.

L'avantage de la sonde électrostatique est d'effectuer des mesures très locales au sein du plasma. Le courant recueilli par la sonde dépend du potentiel appliqué et des densités d'espèces chargées au voisinage de celle-ci. La Figure 13 décrit l'allure typique d'une caractéristique $I_s = f(V_s)$ en l'absence de champ magnétique et en présence d'ions négatifs.

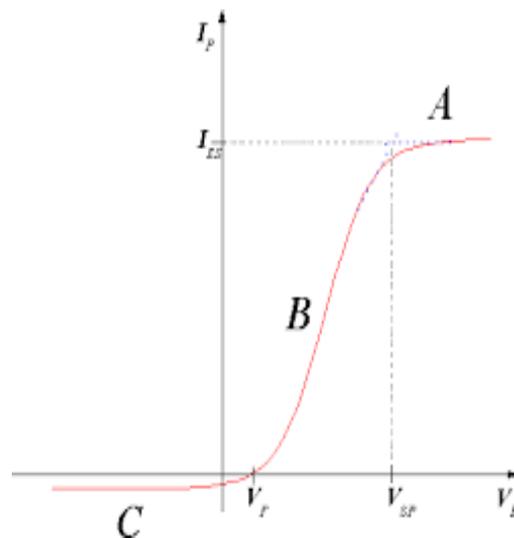


Figure 13. Variation du courant de sonde (I_s) en fonction de la tension appliquée (V_s)

Cette courbe se divise en trois zones (A, B, C) qui correspondent à des comportements électriques spécifiques, décrits ci-dessous. Ils dépendent des fonctions de distribution de vitesse des ions et des électrons, c'est-à-dire, de leur dynamique sous l'effet du champ électrique imposé par la sonde dans la gaine qui l'entoure.

La caractéristique $I_s = f(V_s)$ permet de calculer les paramètres suivants : la température électronique (T_e), la densité électronique (n_e) et ionique (n_i), le potentiel plasma (V_p), le potentiel flottant (V_f) et la fonction de distribution en énergie des électrons.

Zone A : $V_s \gg V_p$. On appelle cette zone *branche de saturation électronique*. Les ions positifs sont totalement repoussés et I_s est un courant purement électronique :

$$\text{Equation III.1 : } I_s = I_e = An_e e \left[\frac{kT_e}{m_e} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{e(V_s - V_p)}{kT_e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec A la surface de collection de la sonde, n_e et m_e la densité et la masse des électrons, e la charge de l'électron, V_s la tension appliquée à la sonde, V_p le potentiel plasma, k la constante de Boltzmann, et T_e la température électronique.

Zone B : $V_f < V_s < V_p$. Dans cette zone, le courant varie exponentiellement. Lorsque la tension atteint la valeur V_f du potentiel flottant, le courant total est nul et la sonde recueille autant d'ions que d'électrons. Lorsque V_s continue à croître le courant devient principalement électronique :

$$\text{Equation III.2 : } I_s = I_e = An_e e \left[\frac{kT_e}{\pi m_e} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{e(V_s - V_p)}{kT_e} \right]$$

Zone C : $V_s \ll V_p$. Les électrons sont repoussés par la sonde. Le courant recueilli (ions positifs) est donné par l'expression :

$$\text{Equation III.3 : } I_s = I_i = An_i e \left[\frac{kT_e}{m_i} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 - \frac{e(V_s - V_p)}{kT_e} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Avec n_i et m_i la densité et la masse des ions.

La densité électronique « n_e » se détermine dans la zone A, en se plaçant suffisamment loin de V_p de sorte que $V_s - V_p \gg kT_e$. L'équation 1 peut alors s'écrire :

$$\text{Equation III.4 : } I_s = I_e = An_e \frac{e^2}{\pi} \left(\frac{2}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} V_s^{\frac{1}{2}}$$

En traçant I_s^2 on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à n_e^2 . Elle peut être calculée avec le courant mesuré en V_p ainsi qu'avec un facteur correctif lié à la surface de la sonde :

$$\text{Equation III.5 : } n_e = \frac{I(V_p)}{A_{sonde}} \left(\frac{2 \pi m_e}{e^2 k T_e} \right)^{1/2}$$

Le potentiel plasma « V_p » correspond au point d'inflexion sur la caractéristique $I_s = f(V_s)$ de la sonde dans la zone **B**. Il peut donc être déterminé en calculant la valeur de V_s pour laquelle la dérivée seconde s'annule, ainsi :

$$\text{Equation III.6 :} \quad I = f(V) ; \frac{d^2I}{dV^2} = 0 \text{ pour } V = V_p$$

La température électronique « T_e » peut être obtenue en effectuant le calcul $I(V_p)$, divisée par l'intégrale de la courbe $I_s = f(V_s)$ entre V_p et V_f . Ainsi, il vient :

$$\text{Equation III.7 :} \quad \frac{I(V_p)}{\int_{V_f}^{V_p} I(V)dv} = \frac{1}{k T_e}$$

Le potentiel flottant V_f correspond au potentiel pour lequel le courant recueilli par la sonde est nul ($I^+ = I_e$; Fig. 10) Notons ici que la valeur théorique du potentiel flottant doit être corrigée quand la présence d'ions négatifs dans le plasma est significative.

Les limitations sont dues au diamètre de la sonde qui doit aussi être petit au regard des libres parcours moyens des espèces chargées. De même, la surface de la sonde doit rester homogène et sans pollution. Dans les plasmas réactifs ou moléculaires, une couche (potentiellement isolante) se déposant sur la surface de la sonde induira une dérive significative du courant collecté. Ceci est limité par un nettoyage entre chaque mesure (un potentiel fortement positif jusqu'à l'incandescence). La couche déposée est alors éliminée.

La sonde de Langmuir est donc un système intrusif dans la phase gaz. Dans notre cas elle est constituée d'une électrode conductrice cylindrique placée au bout d'une tige isolante en céramique. Deux systèmes (sonde et acquisition informatisée) ont été utilisés : (i) Le « SMART PROBE » de « Scientific System » ($l=5\text{mm}$; $\phi=0,38\text{mm}$) et (ii) « Langmuir Probe » d'IMPEDANS Plasma Measurements ($l=2\text{mm}$; $\phi=0,19\text{mm}$).

Les sondes ont été montées sur un déplacement linéaire ajustable manuellement (résolution spatiale de la longueur de sonde 5 mm). Pour chaque position, la valeur retenue correspond à une moyenne de onze mesures réalisées toutes les minutes avec une séquence de nettoyage.

4.2 CARACTERISATIONS DES COUCHES MINCES

La croissance des couches minces s'effectue à la surface d'un substrat plan avec ou sans structures tridimensionnelles micrométriques. Le substrat est positionné face à la matrice d'applicateurs « Hi-Wave ».

Comme vu dans le Chapitre II, un ensemencement de la surface est effectué pour initier la croissance de NCD. Ces derniers seront caractérisés au niveau de leur topographie, de leur arrangement cristallographique que de leur composition. Rappelons ici que toutes les mesures sont réalisées ex-situ.

4.2.1 TOPOGRAPHIE DE SURFACE ET PROPRIETES MECANIQUES

La détermination de la topographie de surface et de l'épaisseur des couches minces va permettre de comprendre les modes de croissances, de mesurer les rugosités de surface et enfin, d'avoir une vision directe des profils de couches.

Les appareils présentés ci-dessous (profilomètre optique et mécanique, MEB et AFM) autorisent des caractérisations spatiales de l'ordre du micromètre à quelques nanomètres. L'indentation Vickers sera exposée dans un dernier paragraphe. Cette technique permet d'évaluer la réponse mécanique des couches de NCD.

a) Profilomètres optique et mécanique

Le profilomètre « Sensofar PLU » installé à la BFH-Bienne (Figure 14-a) est un microscope optique confocal présentant les caractéristiques suivantes : objectif, oculaire, grossissement et pouvoir de résolution.

La mise au point est effectuée à différentes profondeurs de la couche afin d'obtenir une image nette pour chaque profondeur. Chaque image est stockée, puis un logiciel ad hoc permet la reconstitution en trois dimensions de la couche complète et *in fine* de mesurer la profondeur de la couche. Notre système dispose de deux types d'objectifs (simples ou interférométriques), utilisables en lumière bleue (300 nm) ou blanche.

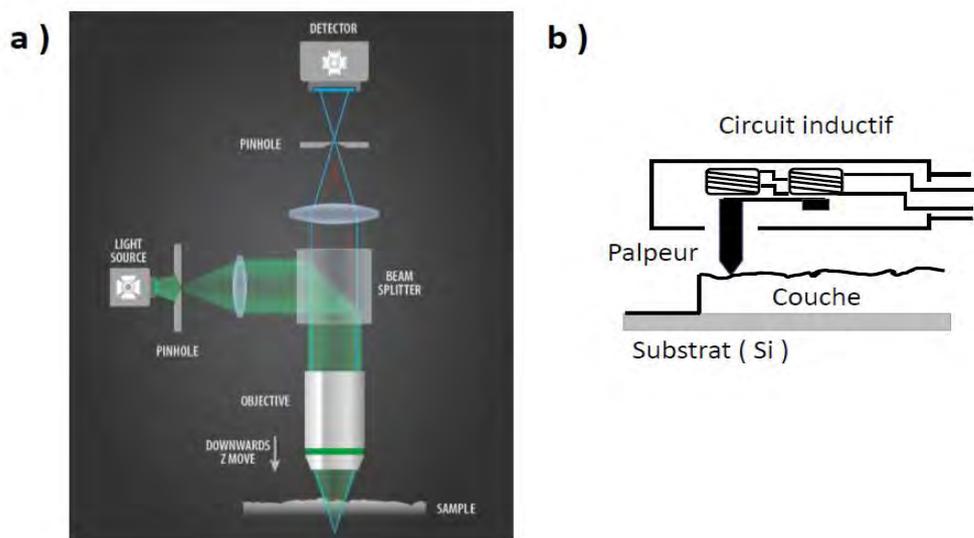


Figure 14. Schémas de principe a) microscope confocal, b) profilomètre mécanique.

Cependant, il faut noter que la réponse de ce type de système est très fortement dépendante de l'indice optique de la couche mince et de la réflexion à la surface. Ainsi, les substrats de silicium ont le double intérêt d'avoir non seulement une surface lisse mais aussi réfléchissante.

Le profilomètre mécanique installé à la BFH-Burgdorf (Figure 14-b) dispose d'une pointe (palpeur) de rayon $1\mu\text{m}$. La force appliquée par la pointe à la surface de l'échantillon est réglable et doit être adaptée à la dureté de l'échantillon. La pointe va parcourir, par contact, une distance horizontale de plusieurs mm durant lequel un relevé de l'altitude de la pointe est effectué. La mesure mécanique est transcrite en signal électrique par l'intermédiaire d'un système à couplage inductif amplificateur de signal.

La mesure importante est la « marche » entre l'altitude du substrat nu (en silicium par exemple) et l'altitude de la couche elle-même (Figure 14-b).

Dans le cas présent, les mesures sont généralement effectuées avec une résolution verticale de l'ordre de $\pm 20\text{ nm}$. Il est aussi possible de faire des mesures de rugosités de surface en tenant compte du rayon de courbure de la pointe. Le logiciel d'acquisition permet d'effectuer plusieurs mesures moyennées, ainsi que des corrections de la planéité du substrat.

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet d'avoir des amplifications d'images et des résolutions beaucoup plus élevées que la microscopie optique. Le principe de base est décrit suivant la Figure 15 [24], [25].

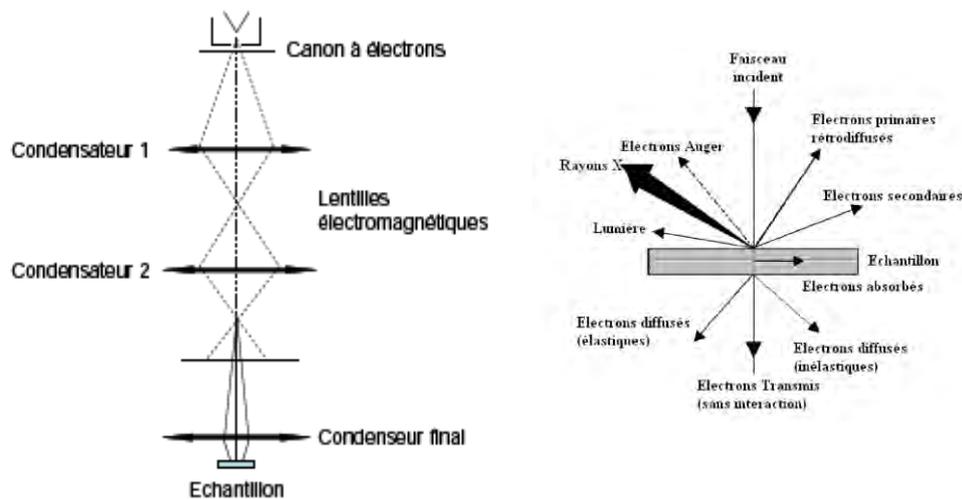


Figure 15 : Schémas de principe d'un MEB
a) du microscope électronique de balayage b) de l'interaction électron-échantillon

Les électrons produits par une source spécifique vont être accélérés par une anode puis condensés et focalisés en un point par une série de lentilles électromagnétiques.

L'interaction de l'électron avec l'échantillon est dite forte (interaction coulombienne) déclenchant : une émission d'électrons secondaires (électrons de faible énergie éjectés, après une interaction inélastique avec les électrons incidents), émission d'électrons rétrodiffusés (résultat des collisions élastiques), émission d'électrons induits et émission de photons et électrons Auger. (figure 15) [26].

Chaque type d'électrons ou photons sera recueilli par un détecteur approprié, pour former l'image d'une information spécifique. Le signal d'électrons secondaires obtenu dépend du relief de l'échantillon, ne provenant que d'une épaisseur de quelques nanomètres. Ils apportent une information topographique de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie supérieure aux électrons secondaires, ils apportent une information en profondeur. La brillance sera fonction du numéro atomique Z .

L'image en rétrodiffusé donne donc un contraste de composition, par exemple lors de substrat métallique. Le MEB permet aussi de faire une analyse chimique dite EDX, pour Energy Dispersive X-ray spectroscopy. Des rayons X caractéristiques des éléments chimiques sont émis lors de l'irradiation par un faisceau d'électrons. Il provient du retour à l'état fondamental des atomes excités, permettant ainsi de les identifier.

Dans notre cas, la détection des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires après l'impact sur l'objet est de deux types (Inless et BSE) Les deux systèmes utilisés sont à l'EMPA (Scanning Electron Microscope (SEM) Hitachi S4800 N) et à BFH-Burgdorf (MEB-FEG Zeiss).

Les résolutions permettent d'avoir des relevés à l'échelle de 100 nm pour les images de l'EMPA et de 10 nm pour celui de la BFH-Burgdorf ($\times 5 \cdot 10^5$). L'homogénéité de surface ($10 \times 10 \mu\text{m}$) peut être imagée en même temps que la détermination des structures ($10 \times 10 \text{ nm}$). La position de l'objet étudié peut être effectuée avec une rotation de 70° de l'angle de visée.

Notons ici que l'analyse par MEB sur le diamant nécessite un échantillon ayant le moins possible de carbone graphitique. En effet, si les surfaces deviennent trop conductrices, il n'est plus possible d'avoir des images avec des contrastes corrects au fur et à mesure que la surface de la couche se charge électriquement. La Figure 16 montre une comparaison d'images obtenus par [27], [28] permettant de mieux appréhender les changements d'échelles attendus.

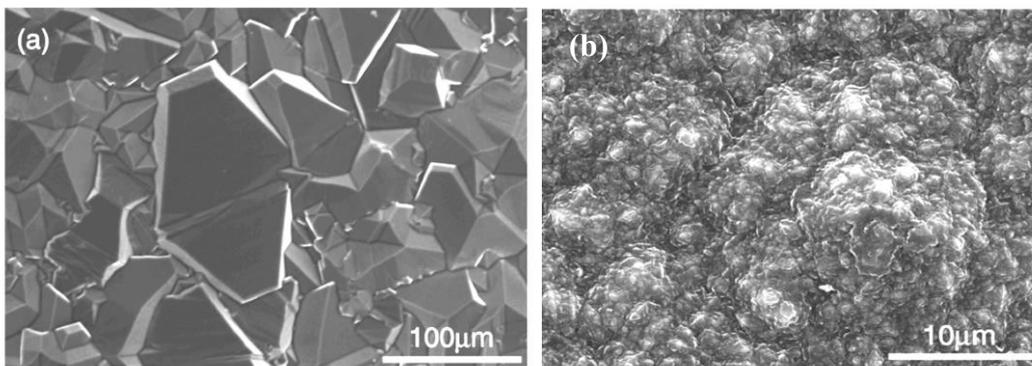


Figure 16. Image MEB de diamant a) MCD b) NCD

c) *Microscope à force atomique (AFM)*

L'étude topographique de la surface des couches NCD par les méthodes de profilomètre optique et/ou mécanique ne permet pas d'atteindre une résolution suffisante. Aussi, nous avons utilisé la Microscopie à Force Atomique (AFM, Atomic Force Microscope) dont la résolution peut approcher le nanomètre avec un NT-MDT Prima et un traitement des données par le logiciel Gwyddion [29].

Le microscope à force atomique, associé à un logiciel, permet de représenter la surface d'un échantillon, point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale [30] sur la base de l'attraction ou de la répulsion entre la pointe (sonde et son levier) et le balayage de la surface (Figure 17-a).

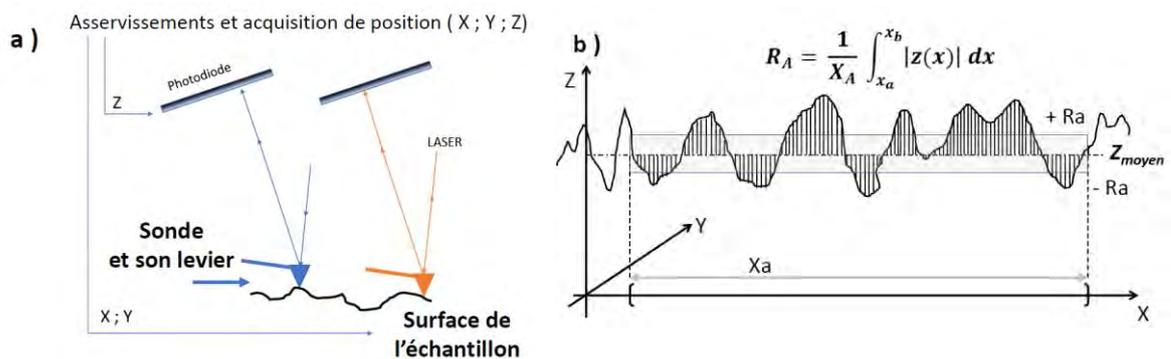


Figure 17. Schéma de principe a) de la mesure AFM b) d'un calcul de Ra.

La position z de la sonde et de son levier est relevée par une photodiode. Celle-ci capte le signal du faisceau laser réfléchi sur la sonde en fonction de ses positions x et y. La surface sondée est généralement de quelques micromètres carrés. Notons ici que dans le cas de diamant MCD, la surface est composée de plans alors que dans le cas de NCD la surface possède une rugosité de l'ordre de grandeur des nodules constitués de cristallites de NCD, soit une dizaine de nanomètres [31].

La rugosité de surface s'exprime de diverses manières, Nous retiendrons ici celle de la moyenne arithmétique des écarts types à la moyenne des positions z relevées sur un déplacement linéaire, soit le Ra (Fig. 17). Ceci peut être étendu à une surface, soit Sa.

d) Indentation (Vickers)

A la suite de l'étude de la rugosité de surface, nous allons utiliser un nano-indenteur de type Vickers [32] pour obtenir d'une part une comparaison entre les conditions de croissances et d'autre part évaluer le comportement de la couche de diamant comme protection mécanique.

Le nano indenteur utilisé est CSEM Indenteur en mode Berkovich (BFH Biel) pour lequel la force maximale appliquée a été réglée a 15mN. La pointe de l'indenteur est en diamant.

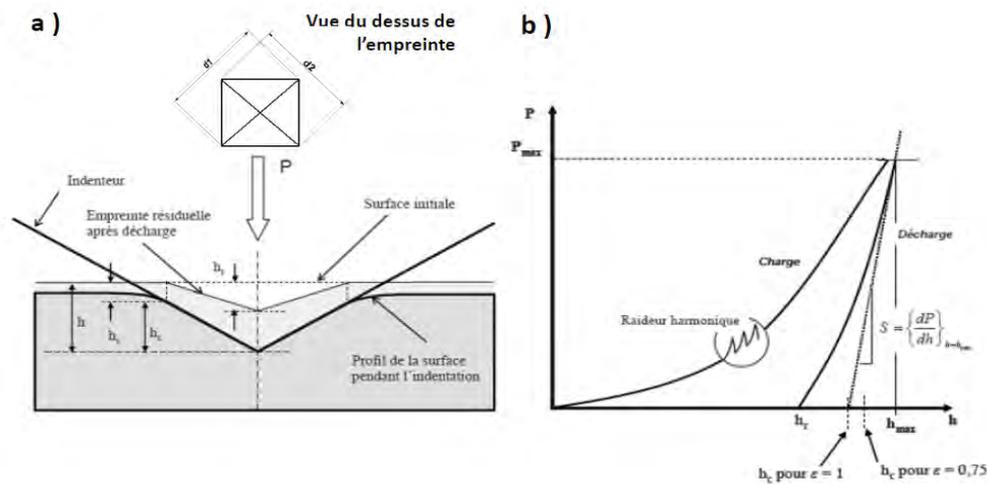


Figure 18. Schémas d'une indentation a) suivant Vickers et b) relevé de la distance de pénétration en fonction de P , la force appliquée

La Figure 18-a présente le principe de l'indentation à partir de l'empreinte laissée à la surface par l'indenteur. La Figure 18-b est une reproduction des relevés de la position de la pointe de l'indenteur en fonction de la force appliquée pendant l'aller (Charge) et le retour (Décharge) lors de la phase d'indentation [33]. La dureté Vickers est sans dimension, s'exprime en HV et se détermine par le calcul suivant :

$$\text{Equation III.8 : } HV = 1,8544 \frac{P}{(d_1 \cdot d_2)}$$

Avec P , la force appliquée par la pointe sur l'échantillon avec d_1 et d_2 dimension de l'empreinte Fig. (18-a) ; (Conversion en MPa par une constante de 9,807 [34])

La mesure des longueurs d_1 et d_2 a été réalisée par MEB. Pour rappel, les valeurs reconnues sont de 100 GPa pour le diamant naturel et de 60 GPa pour le CVD [35].

4.2.1 COMPOSITION ET STRUCTURE DES COUCHES MINCES

Il s'agit ici, de déterminer la nature des atomes qui composent les couches minces ainsi que l'organisation de ces atomes entre eux (types de liaisons chimiques et organisation cristalline).

L'objectif de ce travail est de valider la croissance d'une couche de carbone, sous forme diamant, présentant des cristallites de tailles nanométriques (NCD). Pour cela, nous avons utilisé les méthodes de : (i) Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), donnant accès aux atomes constituants (ii) Microscopie électronique par transmission ou Transmission Electronic Microscopy (TEM), donnant accès aux structures cristallines ; (iii) Spectroscopie Photo-Electronique à rayons X ou X-ray Photo Electrons Spectroscopy (XPS), donnant accès aux atomes et liaisons atomiques ; (iv) Spectroscopie Raman qui donne accès spécifiquement aux liaisons C-C (sp^3) du diamant et C-C (sp^2) du carbone graphitique.

Ces techniques sont décrites succinctement ci-dessous.

a) Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Comme précédemment, un faisceau électronique incident (Fig. 19-a en jaune vertical) focalisée interagit avec la matière de l'échantillon. L'EDX est une des analyses possibles (Fig. 19-a, 1 à 5) du spectre en énergie de photons X qui sont émis lors des interactions inélastiques (Fig. 19-b) [24].

En effet, une interaction inélastique avec émission d'un électron conduit à un état atomique excité. En se désexcitant, une émission de rayons X, d'énergie spécifique à un atome, pourra aussi provoquer une cascade de changements dans ses couches électroniques. Ces émissions, captées par le détecteur EDX, généreront in fine un ensemble de raies X caractéristiques. Le traitement des signaux X sélectionne l'énergie des photons et lui attribue un élément chimique.

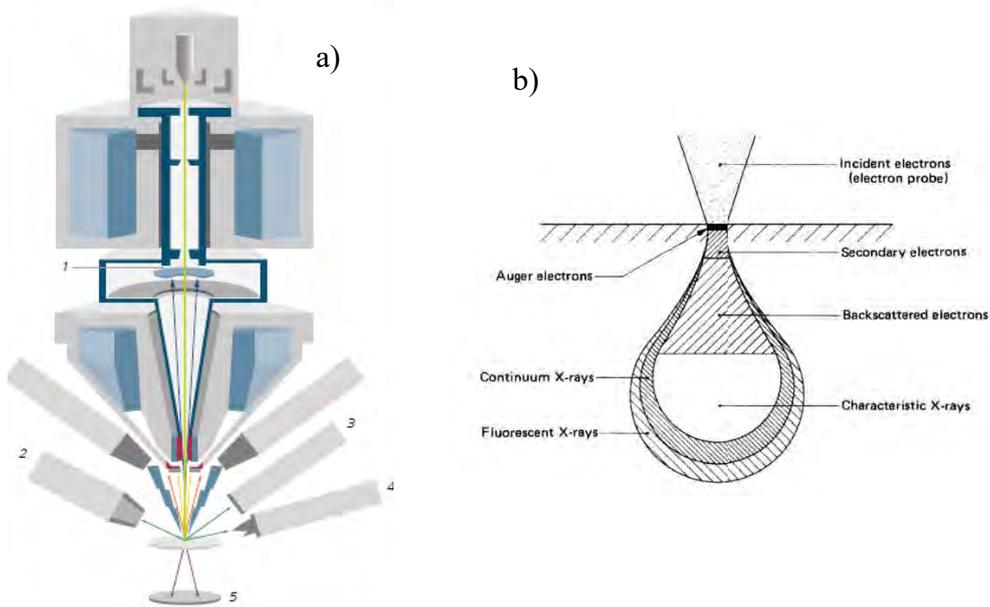


Figure 19 : Schémas de principes de caractérisations par faisceau d'électrons
 a) schéma d'un MEB FEG]et détecteurs (1, InLens ; 2, EDX ; 3, BSD ; 4 EDX ; 5, AsTEM)
 b) zones d'interactions (poires d'interaction) entre un faisceau électronique incident et un échantillon

Comme vu (4.2.1-b), ce type de caractérisation est effectuée ex situ au moyen d'un microscope électronique à balayage (Figures 15 et 19) [36], [37] [38] Deux appareils ont été utilisés : un MEB-FEG Zeiss (BFH - Burgdorf) et un PHENOM Table Top SEM (BFH - Biel). Dans les deux cas, les tensions d'accélération ont été de 5 et 10 keV.

L'analyse donnera la composition chimique d'un point et/ou d'une surface [24]. L'analyse EDX d'une couche mince sur un substrat doit tenir compte de leurs natures respectives (chimique, homogénéité, ...) car les informations proviennent aussi du substrat (Fig. 20) [39].

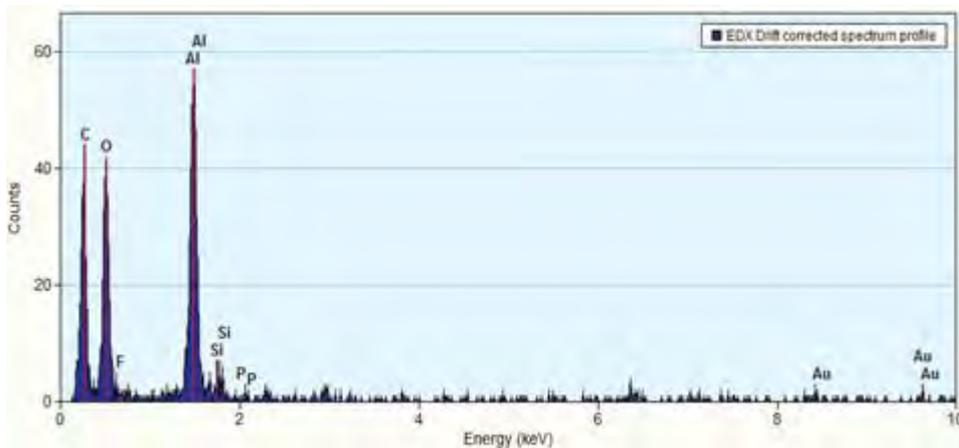


Figure 20. Analyse EDX de diamant CVD sur une couche interfaciale d'aluminium.

b) Microscopie électronique à transmission en mode diffraction

Comme précédemment en microscopie électronique à balayage (MEB), un faisceau d'électrons interagit avec la matière à analyser. Cependant, ici, il est transmis à travers un échantillon extrêmement mince. La Figure 21 présente un schéma de TEM en mode diffraction.

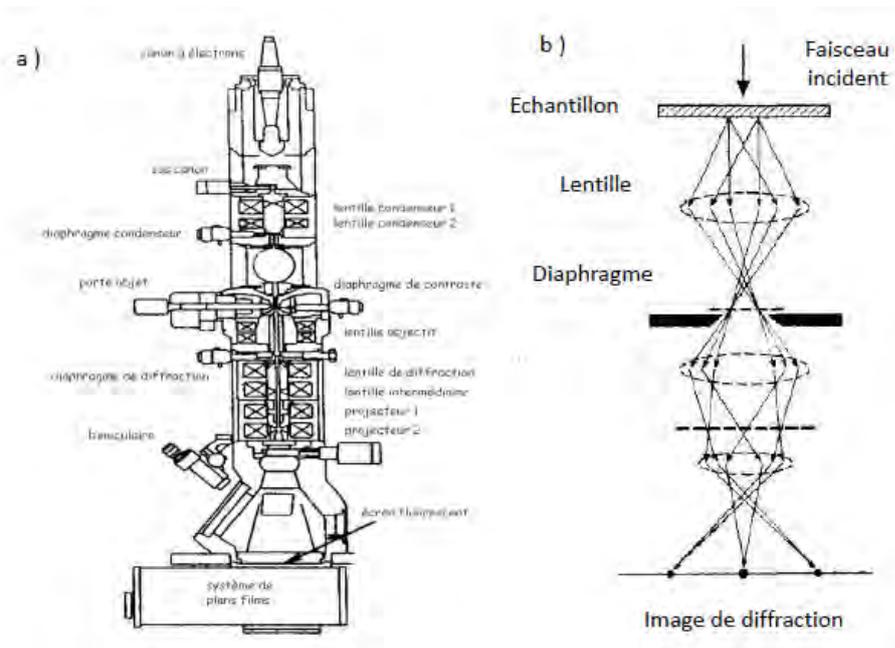


Figure 21. Schémas a) d'un microscope TEM, b) de la formation d'une image de diffraction

La diffraction des électrons (Fig. 21-b) se base sur la loi de Bragg et la condition de Laue [24], [26]. Un faisceau monochromatique incident se propage dans une structure de maille du matériau étudié. La loi de Bragg met en évidence des plans cristallins sur des signaux d'interférences constructives et en phases :

$$\text{Equation III.9 : } \quad n \lambda = 2 d_i \sin(\theta) ; \quad n \lambda = 2 d_{h,k,l} \sin(\theta_{h,k,l})$$

« n » est le nombre entier de l'ordre d'interférence, « λ » la longueur d'onde incidente, « d » la dimension entre les plans d'interférence et « i » l'angle entre le faisceau incident et les plans d'interférence et (h, k, l) les différents plans cristallins de diffraction.

Le microscope électronique pour la diffraction TEM est un JEOL 2200FS (@ 200 kV). Les dimensions d_{hkl} sont accessibles dans les bases données (Tableau 3).

Matériaux	d_{hkl} (10^{-9} m)			[40]–[42]
	002	101	004	
C graphite (sp ²)	002	101	004	04-006-5764
	3.35	2.03	1.67	
Si Cubique	111	220	311	00-005-0565
	3.13	1.92	1.63	
C diamant (sp ³)	111	220	311	00-006-0675
	2.06	1.26	1.07	

Tableau 3. Dimensions des plans d'interférences du graphite, silicium et diamant.

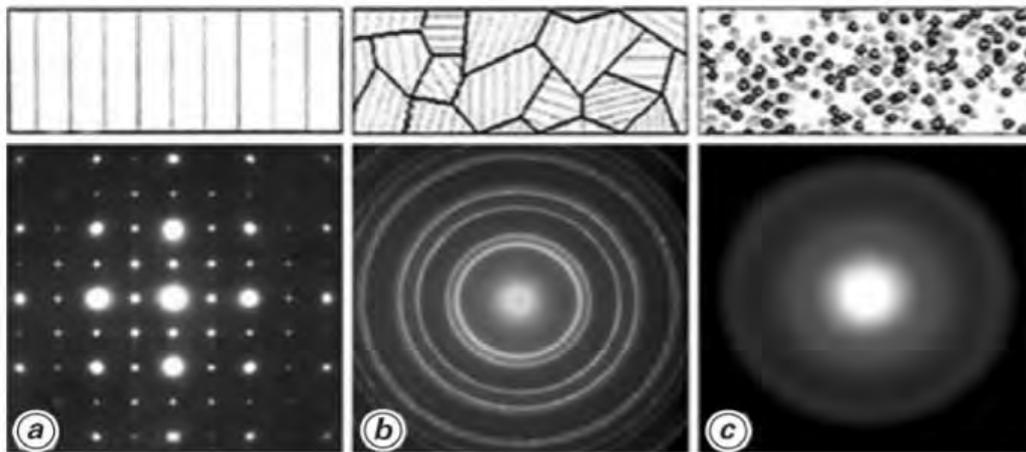


Figure 22. Figures de diffractions TEM a) cristal, b) poly-cristal, amorphe.

Les figures de diffractions (Fig. 22) [43] vont dépendre de la compacité de la couche et les modes de croissances cristallines dont cette dernière est composée. Il est possible d'en lister trois : (i) des grains trop petits renvoient un signal beaucoup trop diffusif, (ii) l'orientation des plans identiques dans des grains différents, (iii) la présence de joint de grains de carbone (sp²).

Dans la littérature, la source des informations de ce type d'analyse structurale sont issus de NCD obtenus par détonation ou sous forte pression (Chap II.X) [44], [45]. Ainsi, les figures TEM sont identiques à la Fig. 22-b avec des variations d'intensités dans le périmètre des circonférences caractéristiques du carbone (sp³).

L'information structurale devra être complétée par des analyses complémentaires pour clarifier l'identification des structures de NCD.

c) Spectrométrie photo-électronique à rayon X (XPS)

Lors de l'irradiation par un faisceau monochromatique X, les atomes de la matière sondée vont subir une ionisation par effet photo électrique (éjection des électrons de cœur) [24].

L'énergie cinétique d'un photoélectron, (E_c) est égale à la différence entre l'énergie des rayons X incidents ($h\nu$) et l'énergie de liaison de l'électron émis (E_k) :

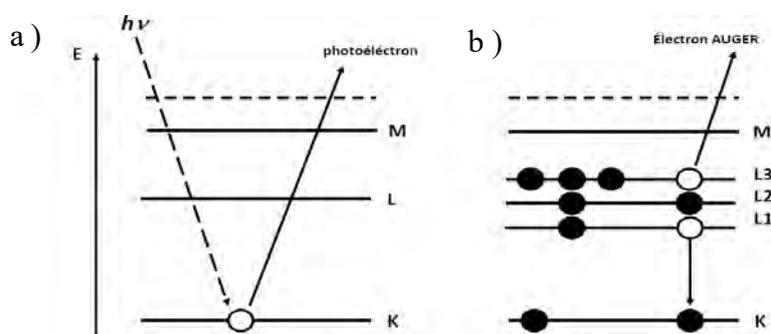


Figure 23. Schéma d'irradiation XPS a) émission d'un photoélectron, b) émission AUGER

Equation III.10 :
$$E_c = h\nu - E_k$$

Rappelons ici, qu'un seul mécanisme est en jeu dans le cas d'un photoélectron (Fig. 23-a). Dans le cas où au moins deux mécanismes d'échanges entre en jeu, l'émission d'électron est dite de type «AUGER » (Fig. 23-b). Tous ces mécanismes peuvent coexister lors d'analyse XPS.

Dans le cas d'atomes liés, les photoélectrons obtenus proviennent des électrons de couches de liaisons. Le déplacement énergétique est identifiable et caractéristique de la liaison. L'équation de l'effet photoélectrique permet de calculer les énergies de liaison des électrons émis (par éléments atomiques et ses liaisons).

Dans notre cas, les analyses XPS ont été réalisées sur un Quantum 2000 (Al ($K\alpha$)). Les pics XPS caractéristiques en NCD à savoir, les liaisons C-H, C-O, du Si et de O sont présentés dans le Tableau 4, ainsi que C-C (sp^2) et (sp^3). La Figure 24 présente un comparatif de ces deux dernières [46]–[49].

Elément	Energie	Elément	Energie
Si	100, 150 eV	O	535 eV
C-C (sp ²)	284.8 eV	Ar	220 eV
C-C (sp ³)	285.4 eV	C (sp ²) Auger	1220 eV
C-O	286.0 eV	C (sp ³) Auger	1224 eV

Tableau 4. Valeur d'énergie XPS attendue pour une couche mince de diamant.

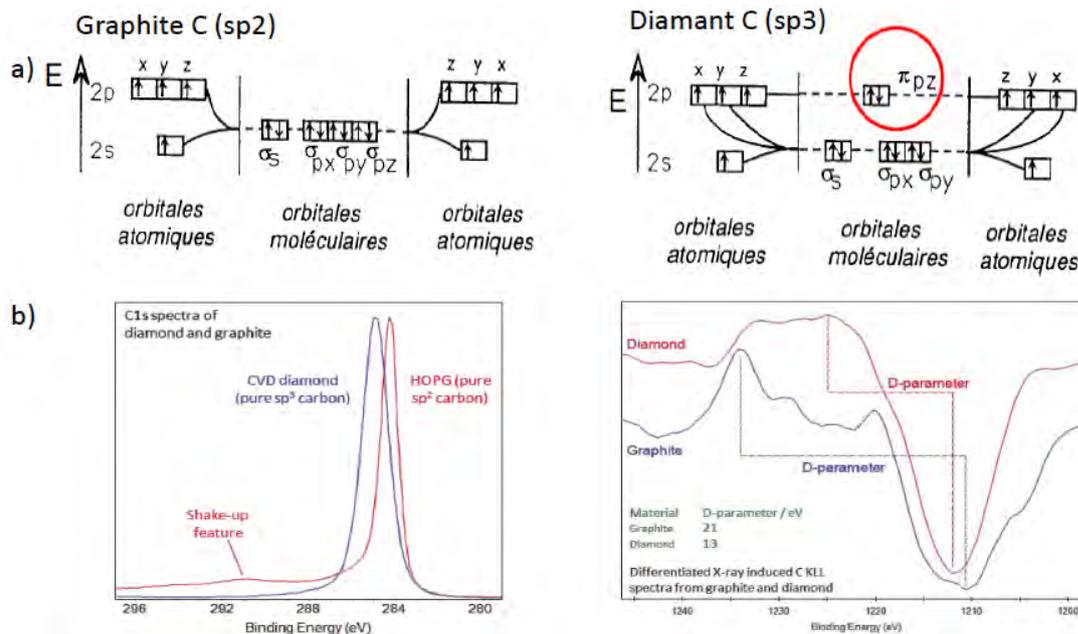


Figure 24. Comparatif XPS entre carbone graphitique et diamant, a) représentation des orbitales électroniques, b) signature en énergies (eV).

La couche de NCD va être constituée de nodules ou grains, ainsi que de joints de grains et de volumes vides [50]. Les atomes de carbone présents seront à l'origine des signatures sp^2 , sp^3 , et des liaisons C-O. La pénétration du faisceau incident et donc l'intensité des pics XPS dépendra de la densité et de la nature des couches (cf. III.4.2.1.a).

L'hybridation (sp^3) provoque un déplacement des pics (énergie plus importante de la liaison π_{pz} , entourée en rouge Fig.24-a). Le calcul de déconvolution entre sp^2 / sp^3 s'appuie sur le facteur D (Fig. 24-b) linéairement dépendant du rapport sp^2 / sp^3 .

Ainsi avec l'XPS, nous aurons accès aux divers types de constituants carbonés. C'est la méthode la plus efficace pour caractériser les liaisons du carbone avec un autre atome. Cependant, elle doit être accompagnée d'autres mesures pour valider l'analyse.

d) Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée, une autre est diffusée [51]–[53]

En diffusion élastique ou de Rayleigh (1 photon sur 10^4 subira cet effet), la fréquence, reste identique (ν_0), alors qu'une transition vibrationnelle apportera une fréquence légèrement différente (1 photon sur 10^8). La Figure 25-a illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman et la Figure 25-b un spectre Raman caractéristique.

Si la fréquence ($\nu_0 - \nu$) du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (raie Stokes) Si au contraire le

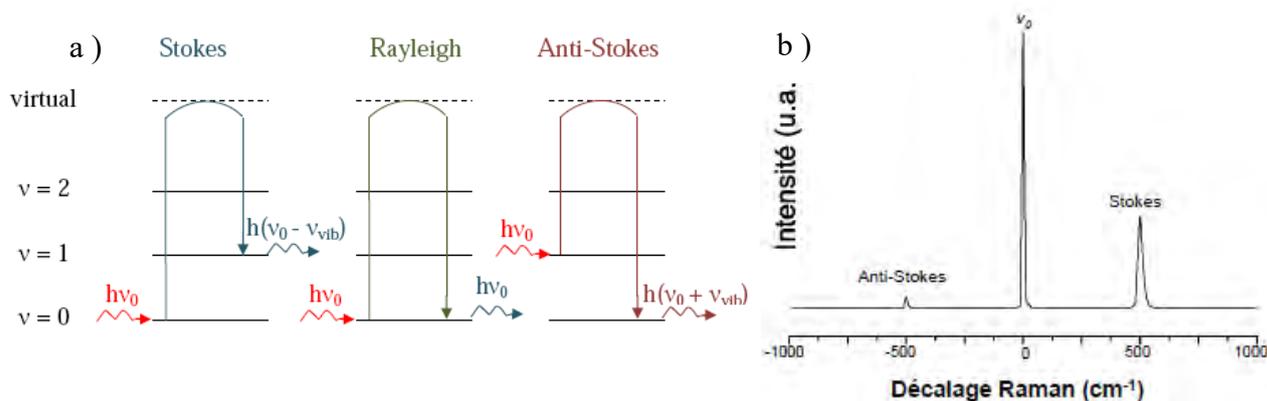


Figure 25. Effet Raman a) Excitation et diffusion b) spectre typique représentatif de a) photon incident est diffusé à une fréquence ($\nu_0 + \nu$), il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (raie anti-Stokes).

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergie vibrationnels et donne des informations sur la structure environnante, telles que la nature et l'environnement des atomes, les distances interatomiques, la symétrie, les structures cristalline. Un spectre Raman est donc une empreinte vibrationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin.

Il se présente comme un ensemble de raies d'intensité variable dont les positions correspondent aux fréquences de vibration existantes dans le solide sondé.

L'observation est permise ou non par des règles de sélection [54]. Cette émission décalée mesurée en nombre d'onde correspond à :

$$\text{Equation III.11 :} \quad \Delta\omega = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_r} \right)$$

Avec λ_0 et λ_r les longueurs d'ondes respectives incidente et induite. Par simplicité, on ne considère que le « décalage Raman » entre les pics Raman et la raie excitatrice λ_0 .

Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, un faisceau lumineux d'analyse est focalisé sur l'échantillon. Étant donné qu'il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense (laser) sont utilisées. L'intensité de la lumière diffusée est ensuite isolée à travers un monochromateur et mesurée par photomultiplicateur ou une caméra CCD (Figure 26-a) dans le domaine spectral de l'infrarouge moyen ($400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$).

La Figure 26-b présente des spectres typiques des structures de diamant MCD, NCD et UNCD à une longueur d'onde incidente du laser de 533 nm. Ainsi, le diamant cristallin possède une signature unique avec un pic très intense à 1333 cm^{-1} [55].

Cependant, la diminution de la taille des cristallites induit une disparition de ce pic, même si le signal est identifiable. La Figure 27-a met en évidence les contributions du carbone dont les phases vitreuses, « hexagonale » (sp^2), graphitiques (D, G) et hybrides (sp^3). La Figure 27-b montre le déplacement de leurs positions et l'évolution des intensités des pics de carbone (I_D / I_G) en fonction de λ_0 [56].

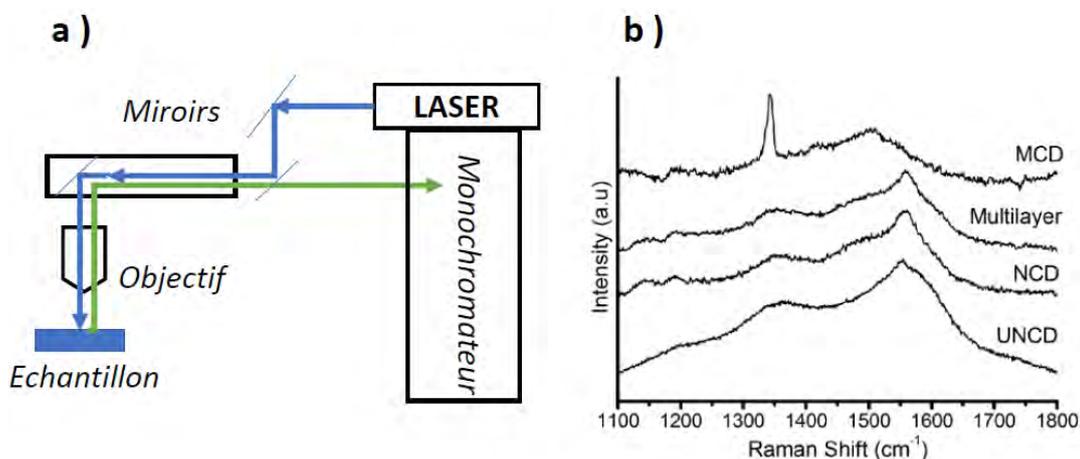


Figure 26. Spectrométrie Raman a) schéma de principe b) spectres Raman du diamant.

Diminuer la longueur d'onde incidente (λ_0) permet de mieux faire apparaître le pic du diamant (1333 cm^{-1}) vis-à-vis du carbone amorphe (bandes D et G) [57]. L'effet attendu est un décalage et une diminution en intensité de la contribution (I_D). Cela sera d'autant plus important de les séparer dans le cas des NCD sur des substrats complexes puisqu'il génère déjà un signal très faible [58].

Notons que la réponse du carbone (sp^3) est peu dépendante de la longueur d'onde incidente. La réponse dépendant du volume sondé, les couches doivent être denses et homogènes car les grains NCD sont de tailles au moins proches du dixième de la longueur d'onde sondée (30 à 50 nm). Lors de notre étude, il sera donc possible, par cette technique, de mettre en évidence la présence de carbone hybridé sp^3 dans nos

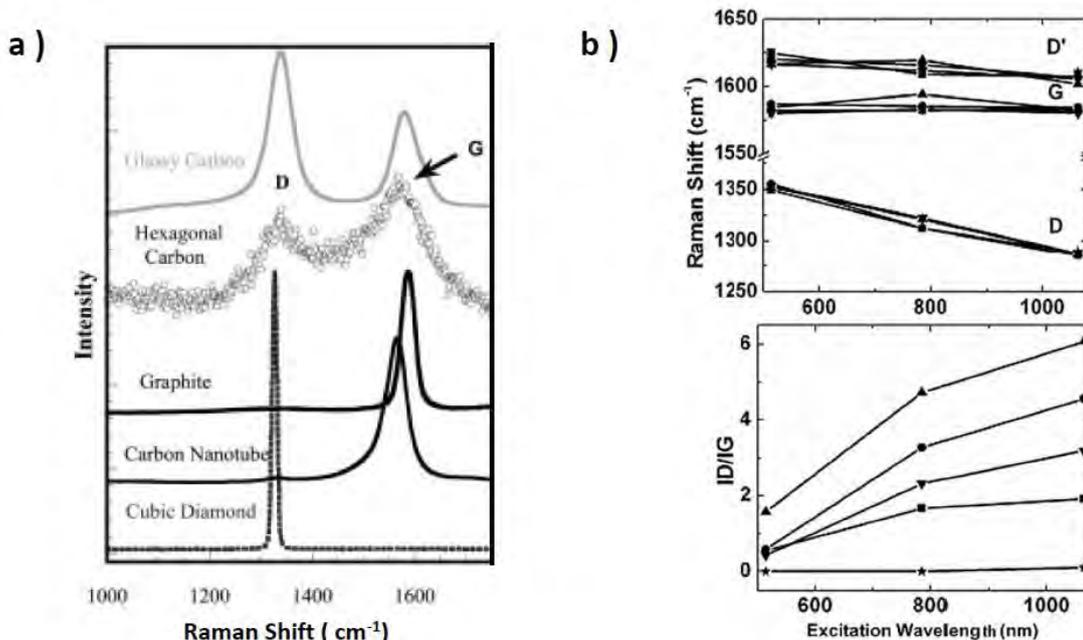


Figure 27. Spectre Raman : a) carbone : « diamant », nanotube, graphitique, hexagonal « sp^2 » et vitreux b) évolutions de la position des pics D, G, D' et du rapport (ID/IG).

couches minces.

Deux types d'appareillages ont été utilisés : Renishaw ($\lambda_0 = 533 \text{ nm}$) « inVia Raman Microscope » à l'EMPA de Thun Renishaw ($\lambda_0 = 533 \text{ nm}$) « inVia Raman Microscope » chez NeoCoat, PicoQuant ($\lambda_0 = 533 \text{ nm}$ et 355 nm) à l'EMPA de Neuchâtel.

III. 5 CARACTÉRISATIONS DES APPLICATEURS « HI-WAVE »

Une étude sur un applicateur « Hi-Wave » a été réalisée avant de mettre en place les matrices d'applicateurs que nous présentons au chapitre suivant. En effet, il est nécessaire de connaître les limites de fonctionnement de ces applicateurs pour mettre en œuvre des conditions adaptées à la croissance de couches minces de NCD.

Ainsi dans une première partie, nous commencerons cette étude en utilisant de l' H_2 pur ainsi qu'un mélange H_2/CH_4 à pression constante (50 Pa) et nous présenterons les évolutions de la transmission de la puissance microonde à partir des mesures de puissances incidentes et réfléchies. Nous mettons en œuvre ici un système d'adaptation d'impédance en « fréquence » présenté dans la partie III.2.4 qui est une solution élégante pour maximiser la puissance microonde transmise en fonction de la nature et de la pression de la phase gazeuse.

Nous vérifierons et étudierons ensuite l'efficacité et les conditions d'optimisation du transfert d'énergie au plasma sur la gamme de puissances disponibles (0 – 200W) avec une pression totale (10 – 100 Pa) en H_2 , O_2 , Ar ainsi que du mélange H_2/CH_4 . Ceci montrera les capacités de notre dispositif à gérer l'apport de puissance lors de la mise en œuvre des mélanges nécessaire à la croissance de NCD.

Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats d'une première étude concernant l'évolution de la densité électronique en fonction de la puissance microonde incidente pour diverses positions de la sonde de Langmuir correspondant à la position du substrat plan qui sera utilisé par la suite en vue de la croissance de NCD.

Dans la troisième partie, des analyses OES préliminaires seront présentées afin de vérifier que les espèces d'intérêt pour la croissance de NCD (H et C) sont bien présentes et détectables dans la phase plasma.

Enfin nous terminerons par l'étude de l'influence du plasma sur la température du substrat et son impact sur le procédé de croissance de NCD.

5.1 PUISSANCE MICRO-ONDE TRANSMISE, TAUX DE TRANSFERT

La puissance micro-onde transmise (P_t) au plasma est la différence entre la puissance incidente fournie par le générateur (P_i) et la puissance réfléchie (P_r) par toute la ligne microonde (générateur, câble, applicateur et plasma) et le taux de transfert sont respectivement :

$$\text{Equation III.12 :} \quad P_t = P_i - P_r \quad (\text{W})$$

$$\text{Equation III.13 :} \quad T_p = P_t/P_i = 1 - P_r/P_i \quad (\%)$$

Rappelons que les générateurs (Chapitre III. 2.4) peuvent délivrer la puissance micro-onde suivant deux modes : (i) puissance incidente fournie par le générateur (P_i) fixe. ; (ii) Puissance transmise (P_t) fixe.

La Figure 28 présente les mesures de la puissance réfléchie en fonction de la puissance fournie par un générateur à états solides vers un applicateur « Hi-Wave » pour un plasma de dihydrogène pur et un plasma de dihydrogène avec du méthane (condition usuelle de croissance de NCD).

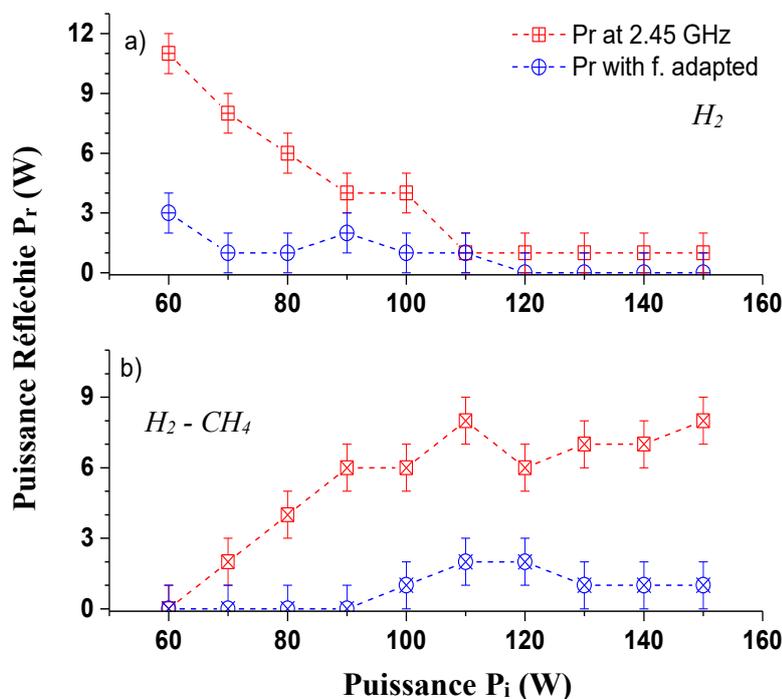


Figure 28. Puissance réfléchie (P_r) en fonction de la puissance incidente (P_i), avec et sans adaptation en fréquence, à 50 Pa pour a) plasma H_2 , b) plasma H_2-CH_4 (47 :3 sccm)

Dans le cas du dihydrogène pur (Fig.28 a), la puissance réfléchiée est maximale à basse puissance, ce qui correspond aussi à la limite des possibilités d'allumage et de stabilité du plasma. Avec l'augmentation de la puissance incidente, à fréquence fixe de 2450 MHz (sans adaptation en fréquence), le plasma se stabilise et la puissance réfléchiée diminue jusqu'à être quasi nulle.

Dans le cas de l'adaptation en fréquence, la puissance réfléchiée peut être minimisée même à basse puissance. Le taux de transfert peut alors atteindre **100%** dans un plasma de dihydrogène pur.

Dans le cas d'un mélange comprenant 3% de méthane dans du dihydrogène à 50 Pa (Fig. 28- b), la puissance réfléchiée augmente avec la puissance fournie, lorsque la fréquence microonde est constante à 2450 MHz (sans adaptation en fréquence). L'hypothèse qui pourrait être avancée pour expliquer cette augmentation de la puissance microonde réfléchiée est essentiellement due à une variation de la permittivité du plasma (modification de la composition du gaz par l'ajout de méthane).

Dans le cas de l'adaptation en fréquence (Fig. 28-b), l'augmentation de la puissance réfléchiée est largement atténuée. Dans les deux cas, avec ou sans adaptation, le taux de transfert reste supérieur à 95%.

Donc, dans le cas de plasmas de dihydrogène pur et de dihydrogène avec quelques pourcents de méthane, la puissance microonde (fournie par un générateur à état solide) transmise au plasma est améliorée par l'adaptation en fréquence. Par la suite, dans toutes les conditions de mises en œuvre du plasma, nous adapterons la fréquence microondes pour maximiser la puissance transmise.

Ici, nous montrons les résultats du taux de transfert en fonction de la puissance micro-onde fournie et de la pression totale (Figure 29) dans trois cas de gaz purs : argon, dioxygène et dihydrogène. Notons que dans les trois cas le système d'adaptation d'impédance en fréquence est actif.

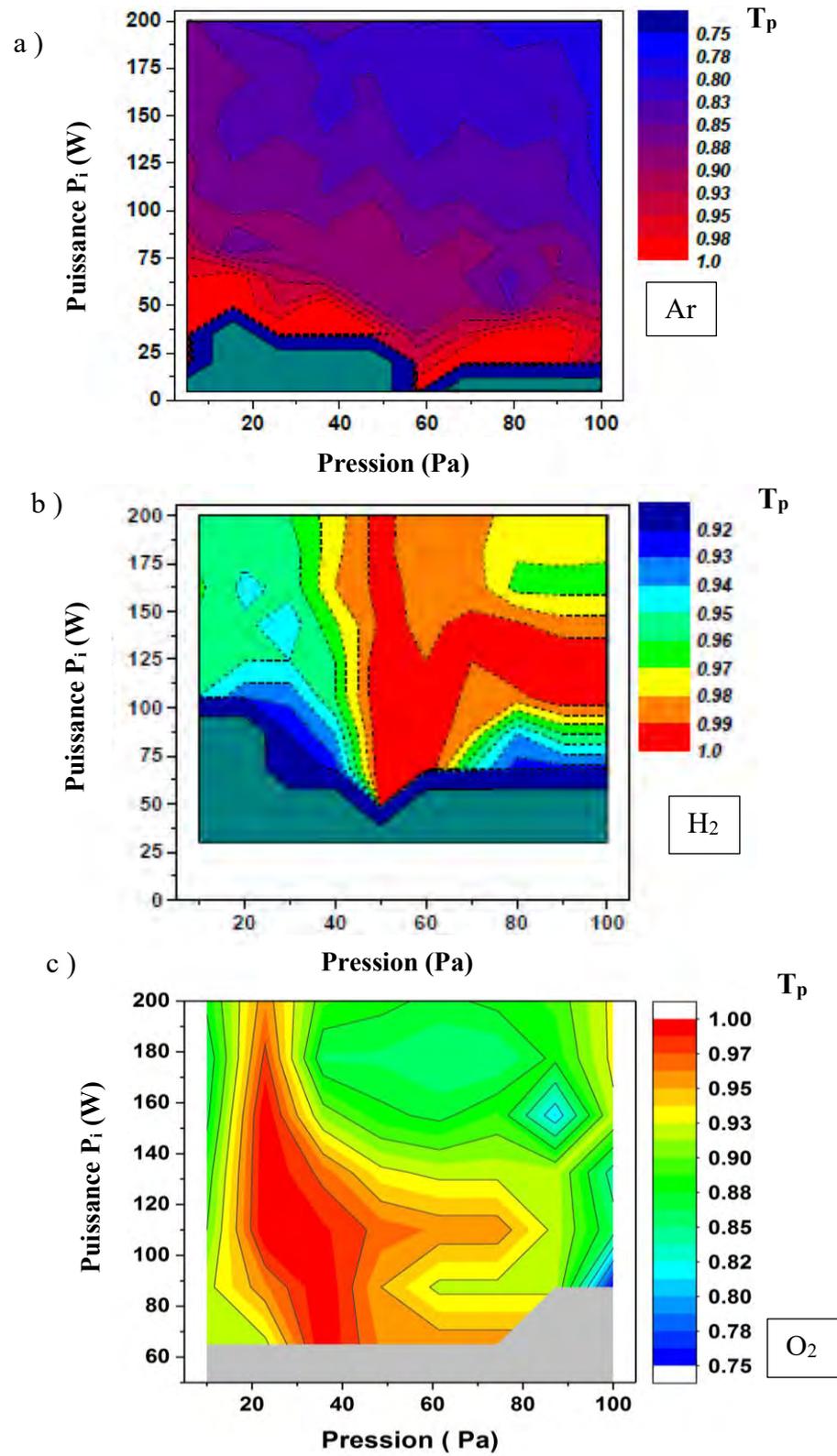


Figure 29. Taux de transfert de Puissance T_p pour a) l'argon, b) le dihydrogène et c) le dioxygène.

La Figure 29-a présente la variation du taux de transfert de la puissance micro-onde en fonction de la pression d'argon et de la puissance microonde incidente fournie par le générateur.

La pression totale varie de 15 à 100 Pa et la puissance microonde incidente de 25 à 200 W. Ainsi, à basse puissance, le plasma est soit instable, soit ne peut être maintenu allumé. A la limite de cette zone, le taux de transfert est inférieur à 0,92. Une zone se détache (basse puissance, 50 W) où l'accord est proche de 1. Au-delà de cette zone, le taux de transfert diminue significativement lorsque la puissance incidente et la pression augmentent.

La Figure 29-b montre l'évolution du taux de transfert en dihydrogène pur. La puissance incidente varie de 60 W à 200 W et la pression totale de 10 à 100 Pa.

Ici, le plasma est instable en dessous d'une zone couvrant les puissances inférieures à 60 W pour la gamme de pression entre 30 et 100 Pa. Cette zone d'instabilité peut s'étendre jusqu'à 100 W pour les basses pressions (< 30 Pa). Cependant, dès que le plasma est initié, le taux de transfert atteint très vite 0,95 voire 1, dans deux zones : (i) une gamme de pression de 50 à 100 Pa pour des puissances incidentes de l'ordre de 125 W, (ii) dans de 50 à 60 Pa et 50 à 200 W

La Figure 29-c présente enfin l'évolution du taux de transfert en dioxygène. La puissance micro-onde fournie varie de 60 à 200 W et la pression de 10 à 100 Pa.

Le plasma est à basse puissance sur toute la gamme de pression. Dès l'allumage du plasma le taux de transfert est au moins supérieur à 80 % et présente un taux de transfert proche de 1 sur toute la gamme de puissance et pour des pressions comprises entre 20 et 40 Pa.

En ce qui concerne les mélanges plus complexes, nous limiterons notre champ d'investigation aux conditions nécessaires à la croissance des couches de NCD, comme présentée au Chapitre II et qui seront appliquées au Chapitre V.

Le mélange gazeux introduit est donc constitué de dihydrogène avec quelques pourcents de méthane. Rappelons, que le taux de transfert (Fig. 28-b) et la densité électronique qui sera vue un peu plus loin (Fig. 28) sont maximums (H_2 ; 50 Pa ; 200W). La Figure 32 présente l'évolution du taux de transfert T_p en mélange H_2/CH_4 (47 sccm H_2 ; 3 sccm CH_4) Fig. 30-a) et H_2 pur Fig. 30-b sur une gamme de pression de 20 à 100 Pa pour une puissance microonde de 60 à 200 W.

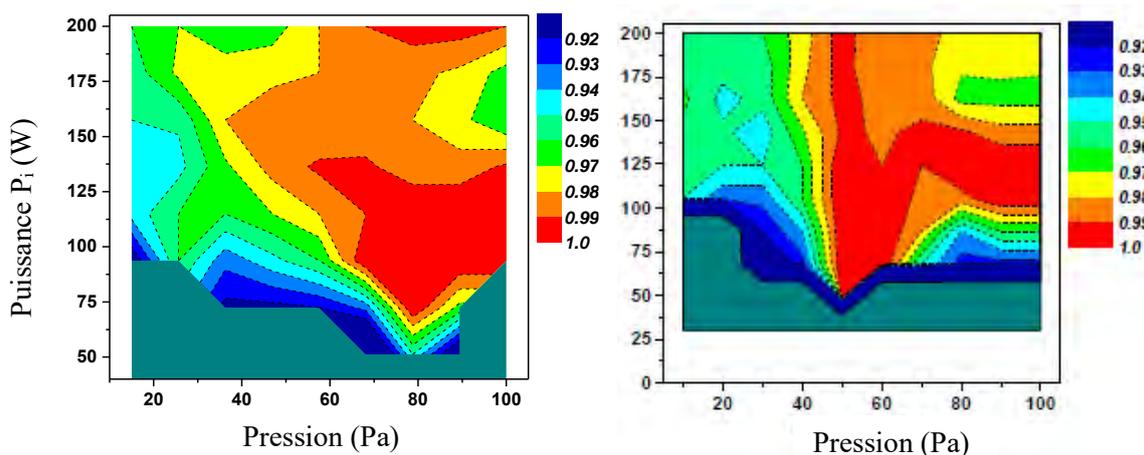


Figure 30. Taux de transfert T_p en fonction de la pression et de la puissance incidente plasma
a) H_2/CH_4 (47 sccm H_2 ; 3 sccm CH_4) et b) H_2 pur.

Les zones de stabilité et d'allumage de chacun des plasmas restent sensiblement identiques. En revanche, au-delà de 100 W, le taux de transfert, en mélange H_2/CH_4 , est amélioré sur toute la gamme de pression par rapport à H_2 pur. Il atteint des valeurs supérieures à 95%. La gamme « d'efficacité » est donc largement élargie en pression et en puissance microonde dans le cas du mélange H_2/CH_4 .

Nous avons donc vérifié ici qu'un applicateur micro-onde « Hi-Wave », alimenté par un générateur microonde à état solide et associé à un système d'adaptation d'impédance en fréquence, est capable de fournir une puissance transmise maximisée.

Le taux de transfert est alors proche de 100% pour de larges gammes de pressions et de puissances incidentes aussi bien dans le cas de gaz monoatomique (Ar) ou moléculaires (H_2 , O_2) que d'un mélange gazeux plus complexe tel que H_2/CH_4) utilisé dans le cas de la croissance NCD.

5.2 DENSITE ELECTRONIQUE

La densité électronique a été mesurée par sonde de Langmuir dans un plasma de dihydrogène. La mesure dans ce réacteur peut être effectuée suivant deux axes comme le montre la Figure 31.

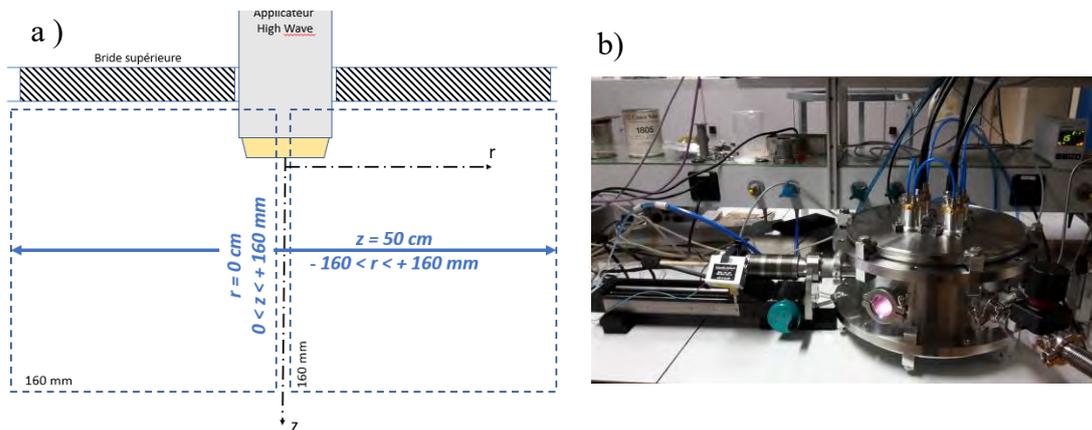


Figure 31. Schéma des déplacements de la sonde de Langmuir dans le réacteur (320x160).
 a) suivant l'axe z : $r = 0$; $0 < z < 160$ mm- suivant l'axe r : $z = 50$ mm ; $-160 < R < 160$ mm
 b) Photo d'une mesure suivant r (sonde de Langmuir sur la gauche).

La Figure 32 présente la densité électronique en fonction de la pression en dihydrogène pur (gamme de 30 à 100 Pa) et de la puissance micro-onde incidente (60 à 200 W) adaptée afin d'obtenir un taux de transfert maximal.

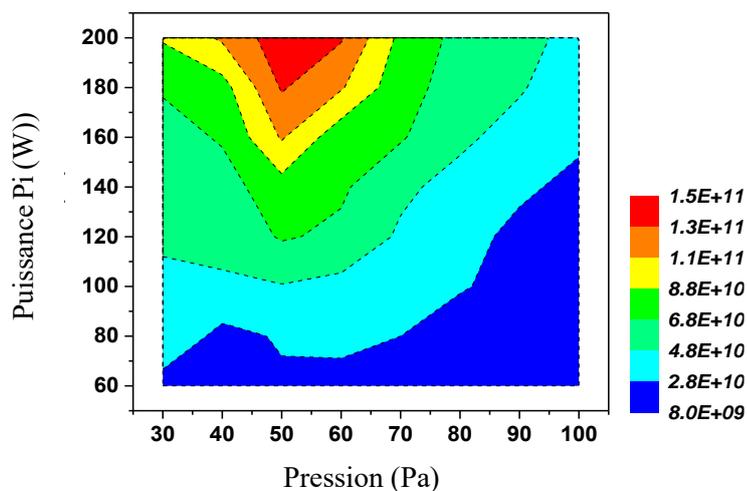


Figure 32. Densité électronique en fonction de la pression et de la puissance microonde (H_2 pur, $z = 30$ mm)

Pour cette première approche, la sonde est placée sur l'axe z (soit $x = 0$ mm ; $z = 30$ mm) de l'applicateur. La Figure 32 est à comparer avec la Figure 30-b montrant l'évolution du taux de transfert dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi, dès que le plasma est stabilisé, la densité électronique est supérieure à $8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ allant jusqu'à $1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (valeur supérieure à la densité critique $n_c = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$).

Le maximum est atteint pour une puissance micro-onde de 200W et une gamme de pression autour de 50 Pa. Ceci est cohérent avec les résultats de la Figure 30-b qui montre des T_p maximaux dans cette même zone.

Cependant, les variations de la densité électronique en fonction de la pression et de la puissance microonde ne se comportent pas de la même manière que le taux de transfert. Par exemple, bien que le taux de transfert soit proche de 1 à 120 W pour une pression de 100 Pa, la densité électronique reste faible.

La trop haute pression limite fortement le libre parcours moyen des électrons énergétiques et donc la transmission de leur énergie productrice d'électrons secondaires ainsi que la propagation de ces derniers.

La Figure 33 montre l'évolution de la densité électronique en plasma de dihydrogène pur suivant l'axe z de l'applicateur (soit $x = 0$ mm), à (15 et 50 Pa) et 200 W.

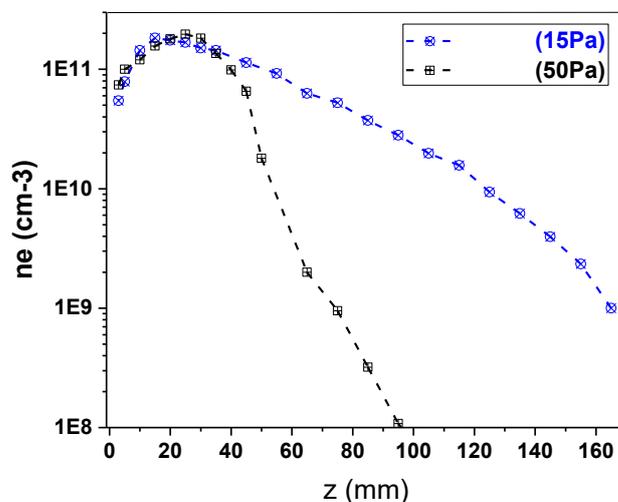


Figure 33. Densité électronique en fonction de (z) ; 15 et 50 Pa de H_2 ; 200W.

Les puissances transmises sont conformes à la Fig. 30-b (190W à 15 Pa et 199W à 50 Pa). La densité électronique va croître sur 25 mm (maximum de $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ à $z = 30$ mm). Puis, avec l'éloignement de l'applicateur, les « pentes » de décroissances observées diffèrent en fonction de la pression à partir de $z = 50$ mm. Ceci peut être interprété comme une extension du plasma quand la pression diminue.

La position ($r = 0 \text{ mm}$; $z = 50 \text{ mm}$) se trouve sur l'axe de l'applicateur à l'intersection du déplacement latéral de la sonde de Langmuir. Nous choisissons cette valeur ($z = 50$ mm) pour étudier la variation latérale de la densité électronique par la suite.

La Figure 34 présente les évolutions latérales de la densité électronique à une distance en dihydrogène pour une pression de 50 Pa à différentes puissances micro-ondes incidentes.

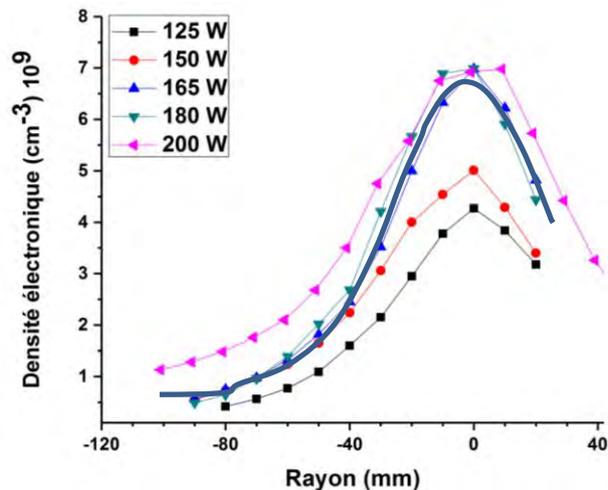


Figure 34. Densité électronique à 50 Pa en H_2 à $z = 50$ mm.

Les courbes présentent une symétrie par rapport à l'axe de l'applicateur ($r = 0$). La densité électronique maximale augmente avec la puissance microonde transmise, au-delà de 165 Watts à $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (saturation de la densité d'espèces dissociables). La densité électronique montre aussi un élargissement spatial latéral axisymétrique.

La courbe bleue en trait plein présente une simulation gaussienne de la densité électronique en fonction du déplacement latéral (r) à partir des données à une puissance de 180W. Nous verrons dans le chapitre suivant l'intérêt de cela lors l'étude des dispositifs en matrice d'applicateurs (MEPS).

5.3 OES – DANS LE CAS DE LA CROISSANCE DE NCD

Dans cette partie, nous limiterons comme plus haut, notre champ d’investigation aux conditions nécessaires à la croissance des couches de NCD. Il ne s’agit pas ici de faire une analyse spectroscopique poussée du plasma mais juste de vérifier la nature des espèces présentes dans le plasma. Dans notre cas, cela concerne le mélange gazeux H_2/CH_4 avec ajout possible de CO_2 . Les espèces identifiées comme nécessaires à la croissance de NCD sont issues de la dissociation du dihydrogène et du méthane (depuis les radicaux méthyl jusqu’au carbone et à l’hydrogène atomique par exemple).

Ainsi, les intensités des raies H_α (656,28 nm) et du C (426,90 nm) sont présentées sur la Figure 35 pour les conditions plasmas suivantes : mélange gazeux H_2/CH_4 (47 sccm H_2 ; 3 sccm CH_4) à 50 Pa.

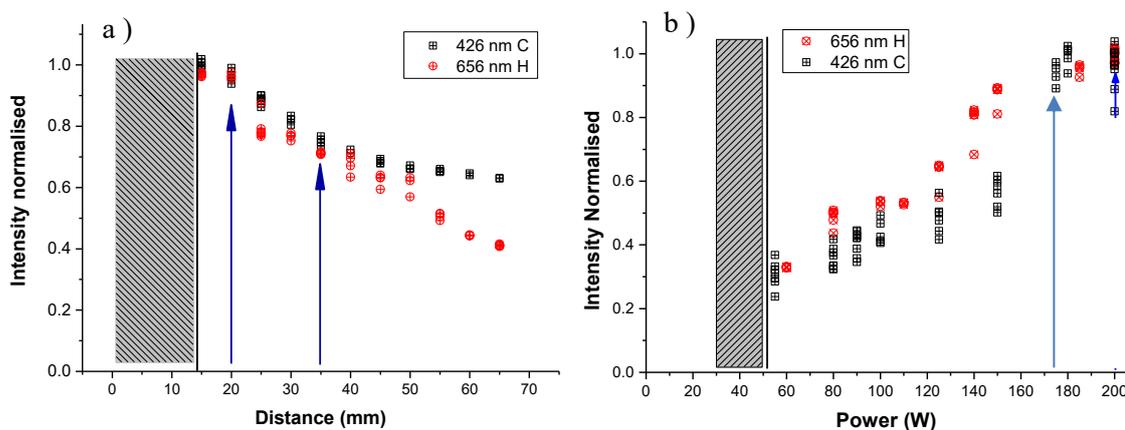


Figure 35. Évolution de l’intensité des raies (H_α et C) en mélange H_2/CH_4 (47sccm ; 3 sccm) à 50 Pa, en fonction de : a) la distance (z) à 200 W, b) la puissance microonde à $z = 50$ mm.

Notons que la zone $z < 15$ mm n’a pu être observée du fait de l’encombrement dû aux passages (optiques et électriques) sous vide nécessaires à la récupération des signaux issus des diagnostics. De plus, les mesures en puissances commencent à des valeurs supérieures à 60 Watts du fait de l’instabilité du plasma en deçà de cette valeur. D’autre part, les variations des points de mesures proviennent en grande partie des « fluctuations » du plasma.

La Fig. 35-a montre que les raies d'hydrogène atomique et de carbone décroissent à partir de $z = 20$ mm. Il semble qu'à partir de $z = 50$ mm, l'intensité de la raie de carbone se stabilise. Ceci est à mettre en rapport avec le comportement de la densité électronique Fig. 33 en plasma de H_2 pur où la décroissance est visible à partir de $z = 30$ mm.

Ces premiers constats permettent d'avoir une estimation sur la distance z à laquelle les substrats pourront être positionnés pour obtenir des conditions de la croissance CVD « optimales ». Cette position estimée est matérialisée entre les flèches bleues sur la Figure 35-a.

La Figure 35-b montre l'évolution des intensités des deux raies de l'hydrogène atomique et du carbone en fonction de la puissance microonde, à $z = 50$ mm. Les deux courbes présentent un palier à partir de 175 W. Notons que dans les mêmes conditions mais en plasma de dihydrogène, la densité électronique présentait un maximum à partir de 165 W (Fig. 34).

5.4 ROLE DU PLASMA SUR LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT ET IMPACT SUR LE PROCÉDE DE CROISSANCE DE NCD

Le plasma mis en œuvre dans le procédé de croissance des NCD qui nous intéresse induit une augmentation de la température du substrat dont il faut tenir compte afin d'avoir un bon contrôle des paramètres de l'ensemble du procédé (notamment le contrôle de la température du substrat tout au long de la phase de croissance des NCD) (Chap. II).

La Figure 36 présente l'évolution des températures mesurées (Chap. III 2.5) pour plusieurs valeurs de la distance entre le substrat et l'applicateur ($z = 20, 30$ et 50 mm) en fonction de la puissance microonde incidente, à 50 Pa, en dihydrogène pur et mélange H_2/CH_4 (47 sccm ; 3 sccm).

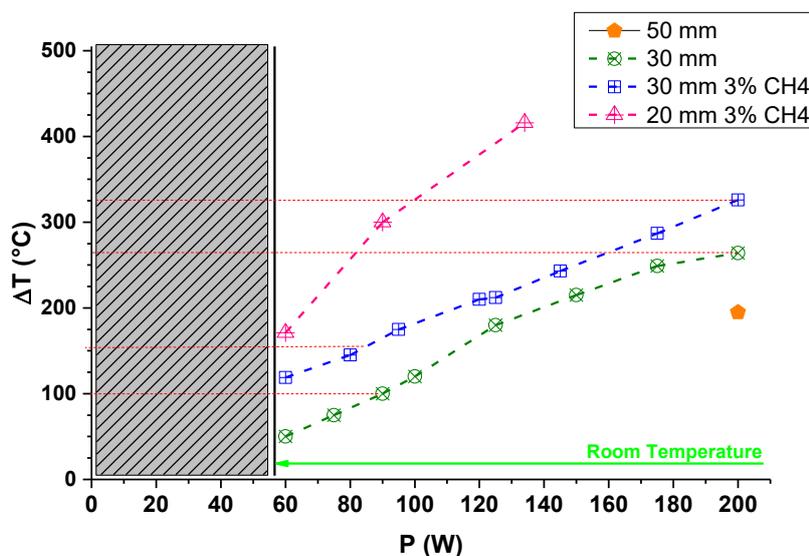


Figure 36. Evolution de la Température du substrat en fonction de la puissance microonde pour des mélanges gazeux (50 Pa), H_2 et H_2/CH_4 (47 sccm ; 3 sccm) à différentes valeurs de z .

Il apparaît que la température augmente avec la puissance microonde incidente, ainsi que suivant la nature du mélange gazeux, et diminue avec la distance (z).

Notons que la densité électronique est maximum à $z = 20$ mm dans le cas de H_2 pur (Fig. 33). La comparaison des courbes à $z = 30$ mm (pour H_2 pur et H_2/CH_4) montre que l'addition de méthane augmente la température de 50°C en moyenne sur toute la plage de puissance (cf. traits rouges pointillés) pouvant être due à l'augmentation d'espèces en interaction avec la surface (réaction chimique, bombardement ionique).

Notons qu'à $z = 50$ mm, la température reste inférieure à 200°C pour une puissance de 200 W en H_2 pur. Nous choisirons donc cette distance $z = 50$ mm comme la limite de positionnement du porte substrat afin de permettre de rester dans des conditions de croissance à basse température ($< 500^\circ\text{C}$) comme prévu.

En effet dans ces conditions, le chauffage « additionnel » (en plus de celui induit par le plasma) sera suffisant pour contrôler et stabiliser la température.

III. 6 CONCLUSIONS - APPORT ET INNOVATION

Dans ce chapitre, les moyens expérimentaux et les méthodes de caractérisation de surfaces et du plasma ont été présentées.

Plus spécifiquement, nous avons montré qu'un applicateur « Hi-Wave » unique présente la capacité de produire un plasma stable et adaptable. En effet, la « ligne micro-onde » du générateur à l'applicateur est ici simplifiée du fait de l'utilisation d'un générateur à état solide et d'un câble le reliant à l'applicateur, sans adaptation d'impédance classique (par stub) mais par la mise en œuvre d'un dispositif à variation de fréquence.

L'apport de l'applicateur ponctuel « Hi-Wave » est double : simplicité et efficacité (adaptation d'impédance, maximisation de la puissance transmise au plasma et de la densité électronique), dans une large gamme de pression et de mélange gazeux.

Un applicateur permet d'obtenir des densités électroniques élevées de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} (notons que cela correspond à un ordre de grandeur au-dessus de la densité critique). Il est donc possible pour un applicateur de moduler les conditions plasma sur une large gamme de puissance et de mélange gazeux.

Nous avons montré que dans le cas de mélange gazeux (H_2/CH_4), ce type d'applicateur permettait d'obtenir la dissociation des espèces H_2 et CH_4 , et ceci à des températures suffisamment basses permettant de rester dans les conditions prévues de notre cahier des charges à savoir $< 500^\circ\text{C}$

La simplicité de mise en œuvre d'applicateur « Hi-Wave » permet donc d'envisager diverses organisations matricielles (MEPS ; qui seront présentés au Chap. IV) à basse pression (50 Pa), basse puissance (< 200 W) et basse température (< 500 °C).

Ainsi, les conditions de croissance CVD de diamant NCD que nous prévoyions semblent ici réunies (présentation au chapitre Chap. V).

III. BIBLIOGRAPHIE

- [1] SAIREM, « SAIREM Hi-Wave CPS EN ». Site web de Sairem.
- [2] SAIREM, « FACILITY FOR MICROWAVE TREATMENT OF A LOAD », WO2012146870, 2012 [En ligne]. Disponible sur : <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2012146870>
- [3] Société Française du Vide, « La gazette du vide ». 2016. [En ligne]. Disponible sur : https://www.vide.org/wp-content/uploads/2017/01/e8x_Gazette-du-videN32-1.pdf
- [4] S. Béchu, O. Maulat, Y. Arnal, D. Vempaire, A. Lacoste, et J. Pelletier, « Multi-dipolar plasmas for plasma-based ion implantation and plasma-based ion implantation and deposition », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 186, n° 1-2, p. 170-176, août 2004, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.036.
- [5] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, et J. Pelletier, « High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, n° 1, p. 7-12, févr. 2007, doi: 10.1088/0963-0252/16/1/002.
- [6] L. Latrasse, M. Radoiu, T. Nelis, et O. Antonin, « Self-matching plasma sources using 2.45 GHz solid-state generators: microwave design and operating performance », *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 51, n° 4, p. 237-258, oct. 2017, doi : 10.1080/08327823.2017.1388338.
- [7] F. Zoubian, N. Renaut, et L. Latrasse, « Distributed elementary ECR microwave plasma sources supplied by solid state generators for production of large area plasmas without scale limitation: plasma density measurements and comparison with simulation », *Plasma Res. Express*, vol. 3, n° 2, p. 025010, juin 2021, doi : 10.1088/2516-1067/ac0499.
- [8] SAIREM, « SAIREM-GMS200-MK003EN ». [En ligne]. Disponible sur : <https://www.sairem.com/wp-content/uploads/2021/03/SAIREM-GMP20-MK061-EN.pdf>
- [9] L. Latrasse ; O. Antonin, « Discussion personnelle », Haute Ecole Spécialisée de Berne, 2016.
- [10] NEOCOAT, « Neocoat - US20160032450A1 », US20160032450A1
- [11] NEOCOAT, « Neocoat - WO2014154424 », WO2014154424
- [12] X.-D. Xiang, « Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of functional materials », *Mater. Today*, vol. 1, n° 3, p. 23-26, 1998, doi : 10.1016/S1369-7021(98)80009-6.
- [13] R. L. Schoeppner *et al.*, « Combinatorial Materials Design Approach to Investigate Adhesion Layer Chemistry for Optimal Interfacial Adhesion Strength », *Crystals*, vol. 11, n° 4, p. 357, mars 2021, doi: 10.3390/cryst11040357.
- [14] F. Laerner, A. Schilp, « Method of anisotropically etching silicon », US5501893
- [15] O. Antonin *et al.*, « Nano crystalline diamond MW-CVD growth on 3D structured Si substrates at low temperature », p. 8.
- [16] NIST, « NIST ASD Output_ Lines C ».
- [17] NIST, « NIST ASD Output_ Lines H ».
- [18] A. S. C. Nave *et al.*, « Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part I: on temperature determination and energetic aspects »,

- Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 6, p. 065002, oct. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/6/065002.
- [19] P. Fazekas *et al.*, « Optical emission spectra analysis of thermal plasma treatment of poly(vinyl chloride) », *Open Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 000010151520150069, déc. 2015, doi: 10.1515/chem-2015-0069.
- [20] L. G. Barreta et A. C. de Oliveira, « Emission spectroscopy of CH radical to determine the temperature of ethanol flame », *XXVI ENFMC- Ann. Opt.*, vol. 5, p. 4, 2003.
- [21] SRI International, « LIFBASE Spectroscopy Tool ». <https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/>
- [22] H. M. Mott-Smith et I. Langmuir, « The Theory of Collectors in Gaseous Discharges », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 727-763, oct. 1926, doi: 10.1103/PhysRev.28.727.
- [23] A.-M. Pointu, J. Perrin, et J. Jolly, « Plasmas froids de décharge - Propriétés électriques », *Convers. L'énergie Électr.*, févr. 1998, doi: 10.51257/a-v1-d2830.
- [24] F. Brisset et G. de Microscopie Electronique à Balayage et de microanalyse, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*. EDP Sciences, 2012.
- [25] *Ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon*. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.mssmat.ecp.fr/mat/meb/meb.html-ssi>
- [26] P. Hawkes, *ELECTRONS ET MICROSCOPES : Vers les nanosciences. Préface de Raimond Castaing*. Paris: Belin/CNRS Editions, 1995.
- [27] C. J. Tang, M. A. Neto, M. J. Soares, A. J. S. Fernandes, A. J. Neves, et J. Grácio, « A comparison study of hydrogen incorporation among nanocrystalline, microcrystalline and polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 7-8, p. 3539-3546, févr. 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.10.132.
- [28] N. Govindaraju, C. Kane, et R. N. Singh, « Processing of multilayer microcrystalline and nanocrystalline diamond thin films using Ar-rich microwave plasmas », *J. Mater. Res.*, vol. 26, n° 24, p. 3072-3082, déc. 2011, doi: 10.1557/jmr.2011.396.
- [29] « Software Gwyddion ». [En ligne]. Disponible sur: <http://gwyddion.net/>
- [30] B. Voigtländer, *Atomic Force Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-13654-3.
- [31] A. Bogus, I. C. Gebeshuber, A. Pauschitz, M. Roy, et R. Haubner, « Micro- and nanomechanical properties of diamond film with various surface morphologies », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, n° 12, p. 1998-2004, déc. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.06.010.
- [32] R. L. Smith et G. E. Sandly, « An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness », *Proc. Inst. Mech. Eng.*, vol. 102, n° 1, p. 623-641, juin 1922, doi: 10.1243/PIME_PROC_1922_102_033_02.
- [33] « Chapitre III. Caractérisation mécanique des couches minces par nanoindentation ». <https://www.institut-numerique.org/chapitre-iii-caracterisation-mecanique-des-couches-minces-par-nanoindentation-519f4d008c6e9>
- [34] S. Haudenschil, « Discussion personnelle ». 2017.
- [35] Q. Liang *et al.*, « Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, n° 5-8, p. 698-703, mai 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2008.12.002.

- [36] Zeiss, « ZEISS Sigma, Field Emission Scanning, Electron Microscope ». <https://www.zeiss.com/microscopy/us/products/scanning-electron-microscopes/sigma.html>
- [37] P. Russell, D. Batchelor, et J. Thornton, « SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations », p. 13.
- [38] J. I. Goldstein *et al.*, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2^e éd. Springer New York, NY, 1992.
- [39] Y. S. Li, X. Y. Sun, L. Z. Yang, E. Z. Kurmaev, et Q. Yang, « CVD Diamond Coating on Al-Interlayered FeCoNi Alloy Substrate: An Interfacial Study », *High Temp. Mater. Process.*, vol. 34, n^o 8, p. 799-804, déc. 2015, doi: 10.1515/htmp-2014-0132.
- [40] « 04-006-5764 ». International Centre for Diffraction Data.
- [41] « 00-006-0675 ». International Centre for Diffraction Data.
- [42] « 00-005-0565 ». International Centre for Diffraction Data.
- [43] M. Karlík et B. Jouffrey, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction », *Étude Propr. Métaux*, juin 2008, doi: 10.51257/a-v1-m4134.
- [44] O. A. Shenderova, A. I. Shames, N. A. Nunn, M. D. Torelli, I. Vlasov, et A. Zaitsev, « Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles », *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, n^o 3, p. 030802, mai 2019, doi: 10.1116/1.5089898.
- [45] N. Dubrovinskaia *et al.*, « Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond », *Sci. Adv.*, vol. 2, n^o 7, p. e1600341, juill. 2016, doi: 10.1126/sciadv.1600341.
- [46] J. Filik, P. W. May, S. R. J. Pearce, R. K. Wild, et K. R. Hallam, « XPS and laser Raman analysis of hydrogenated amorphous carbon films », *Diam. Relat. Mater.*, p. 5, 2003.
- [47] « Surface Interface Analysis - 2002 - Fan - X-ray photoelectron spectroscopy studies of CVD diamond films.pdf ».
- [48] P. K. Chu et L. Li, « Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 96, n^o 2-3, p. 253-277, avr. 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.07.048.
- [49] K. G. Saw et J. du Plessis, « The X-ray photoelectron spectroscopy C 1s diamond peak of chemical vapour deposition diamond from a sharp interfacial structure », *Mater. Lett.*, vol. 58, n^o 7-8, p. 1344-1348, mars 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.09.025.
- [50] M. Varga, Š. Potocký, M. Domonkos, T. Ižák, O. Babčenko, et A. Kromka, « Great Variety of Man-Made Porous Diamond Structures: Pulsed Microwave Cold Plasma System with a Linear Antenna Arrangement », *ACS Omega*, vol. 4, n^o 5, p. 8441-8450, mai 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00323.
- [51] S. A. Asher, « Ultraviolet Raman Spectrometry », in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J. M. Chalmers et P. R. Griffiths, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. s0408. doi: 10.1002/0470027320.s0408.
- [52] J. Dennison, M. Holtz, et G. Swain, « Raman Spectroscopy of Carbon Materials », p. 24, 1996.
- [53] P. W. May, S. H. Ashworth, C. D. O. Pickard, M. N. R. Ashfold, T. Peakman, et J. W. Steeds, « Interactive Raman spectra of adamantane, diamantane and diamond, and their relevance to diamond film deposition », *PhsChemComm*, 1998.

- [54] G. Keresztury, « Raman Spectroscopy: Theory », in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006. doi: 10.1002/0470027320.s0109.
- [55] L. Booth, S. A. Catledge, D. Nolen, R. G. Thompson, et Y. K. Vohra, « Synthesis and Characterization of Multilayered Diamond Coatings for Biomedical Implants », *Materials*, vol. 4, n° 5, p. 857-868, mai 2011, doi: 10.3390/ma4050857.
- [56] Z. Wang *et al.*, « A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 101, n° 38, p. 13699-13702, sept. 2004, doi: 10.1073/pnas.0405877101.
- [57] E. F. Antunes, A. O. Lobo, E. J. Corat, V. J. Trava-Airoldi, A. A. Martin, et C. Veríssimo, « Comparative study of first- and second-order Raman spectra of MWCNT at visible and infrared laser excitation », *Carbon*, vol. 44, n° 11, p. 2202-2211, sept. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.03.003.
- [58] W. Kulisch, C. Popov, V. Vorlicek, P. N. Gibson, et G. Favaro, « Nanocrystalline diamond growth on different substrates », *Thin Solid Films*, vol. 515, n° 3, p. 1005-1010, nov. 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2006.07.163.

Chapitre IV.

Plasmas microondes (MEPS)

Caractérisation des plasmas, Application à la CVD du diamant

Présentation du Chapitre IV

La croissance, le dépôt ou la gravure de couches minces sur un substrat par la technique du dépôt Chimique en Phase Vapeur ou « Chemical Vapor Deposition » (CVD) met en jeu principalement des phénomènes de chimie hétérogène. Ceux-ci résultent de l'interaction des espèces atomiques et moléculaires de la phase gazeuse (plasma) au contact de la phase solide (le substrat). Ce chapitre est centré sur l'étude de la phase plasma.

Rappelons ici que les différents procédés mettant en œuvre la CVD assistée par plasma ou Plasma Enhanced - CVD (PE-CVD) tirent profit de l'apport d'énergie, de la création des espèces actives issues de la dissociation et des recombinaisons dans le plasma pour l'élaboration de couches minces. D'autre part, la surface des substrats participe fortement au phénomène de croissance des couches minces (qui est une « compétition » entre dépôt et gravure). Sa réactivité est dépendante du couple « composition du plasma/ surface », de la température ainsi que du bombardement ionique.

Dans notre cas, le plasma microonde apporte une solution technique sans électrode et permet de réaliser des traitements à forte densité de puissance. Il diminue fortement le risque de pollution par interaction entre les surfaces d'électrodes et la phase plasma mais induit souvent des flux thermiques très importants pouvant entraîner une élévation de température importante du substrat même avec des systèmes de refroidissement du substrat ad hoc.

Nous étudierons donc dans ce chapitre la caractéristique du plasma avec un seul applicateur puis avec des matrices d'applicateurs et enfin nous convergerons vers leur utilisation dans le cadre de l'élaboration de NCD. Nous montrerons que des sources microondes locales (applicateurs « Hi-Wave », cf Chap III-2.2) judicieusement agencées permettent d'augmenter le volume réactif du plasma ainsi que les transferts de puissance tout en réduisant les flux thermiques avec des plasmas homogènes à forte densité électronique. Tout cela dans le but de les utiliser pour la croissance de diamant nanocristallin, NCD, par plasma, à basse température.

CHAP. IV. PLASMA MICRO-ONDE (MEPS)

IV.1 INTRODUCTION	157
IV.2 CARACTERISATION DES PLASMAS - UNIQUE ET MATRICIEL (MEPS) 159	
2.1 Etude d'un applicateur	159
2.1.1. Modèles analytiques de l'évolution spatiale de Ne.....	159
a) Modèle analytique de Ne dans un plan \perp à l'axe de la source.....	160
b) Modèle analytique 1 D de la création d'électrons suivant l'axe z	163
c) Reconstitution analytique 2D de la densité électronique	167
2.2 MEPS – Appicateurs microondes associés en matrice (MEPS).....	168
2.2.1 Matrice carrée	169
a) Puissance microonde transmise en matrice carrée.	169
b) Evolution $Ne = f(z)$ sur l'axe central de la matrice carrée.	171
c) Evolution de $Ne = f(p)$ sur l'axe ($r=0$) à l'altitude $z = 50$ mm.....	174
d) Evolution de $Ne = f(r)$ « radiale » à une altitude fixe ($z = 50$ mm)	175
e) Homogénéité de Ne en plan horizontal à $z = 50$ mm.....	177
2.2.2 Matrice hexagonale centrée	179
a) Puissance transmise pour cinq applicateurs	179
b) Densité électronique « radiale » à $z = 50$ mm pour cinq applicateurs	181
c) Puissance transmise pour sept applicateurs.....	182
d) Densité électronique « radiale » en $z = 50$ mm pour sept applicateurs	184
2.2.3 Densité électronique en nappe (MEPS).....	186
2.2.4 Conclusions.....	188
IV. 3 MEPS POUR LA CROISSANCE DE NCD.....	188
3.1. Température du porte substrat	190
a) En configuration applicateur « Hi-Wave » unique	190
b) En configuration matricielle (MEPS)	191
3.2. Détection en OES visible (300 – 900 nm)	192

a) Mélange de dihydrogène et de méthane	192
- Raies d'hydrogène atomique	193
- Bandes moléculaires CH	194
b) Addition de CO ₂ dans le mélange gazeux entrant.....	197
IV.4 CONCLUSIONS	198
BIBLIOGRAPHIE :	201

IV.1 INTRODUCTION

Dans le domaine de la CVD, il existe un sous-domaine appelé dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou en anglais, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Ceci correspond à l'association de deux concepts :

Premièrement, le dépôt chimique en phase vapeur, où les réactions entre la phase gaz et le substrat sont contrôlées par les lois de la thermodynamique donc essentiellement par la température du gaz et du substrat au moment de l'interaction.

Deuxièmement, la phase plasma, qui est un état ionisé du gaz issu des collisions entre les électrons et les constituants de la phase gazeuse. Le plasma est composé d'espèces atomiques et/ou moléculaires, ionisées et neutres, dans des états excités ou non ainsi que de photons générés par la désexcitation des espèces excitées. Cet état présente l'avantage de dissocier les « molécules mères » introduites dans le réacteur et de créer ainsi des espèces radicalaires qui lorsqu'elles arrivent en contact avec le substrat seront extrêmement réactives.

Ainsi, associé à la réactivité induite par la thermodynamique « classique » (contrôlé par la température du système), les réactions n'en seront que plus rapides et efficaces. En effet et en simplifiant à l'extrême, l'énergie thermique nécessaire à l'ouverture des liaisons des molécules de la phase gaz n'est plus nécessaire puisque le plasma s'en est chargé. Cela permet donc de réaliser des procédés à plus basse température de substrat et ainsi de traiter des matériaux thermosensibles. Dans ces conditions, le terme « assistance plasma » prend tout son sens.

En plasma microonde, l'énergie est transmise à la phase gazeuse par l'intermédiaire des électrons qui, soumis au champ électrique microonde, sont accélérés. Cela induit des mécanismes de collision entre les électrons et les molécules du gaz. La puissance microonde transmise se traduit par la création d'une certaine quantité d'électrons, dont les paramètres mesurés sont la densité électronique (N_e), la température électronique (T_e) et la Fonction distribution en énergie des électrons (FDEE).

Notons ici que la propagation des microondes joue un rôle important dans la distribution spatiale de la densité électronique. Ainsi, dans le cas du traitement de grandes surfaces il sera nécessaire de s'assurer que la transmission de puissance est la plus uniforme possible.

Dans le cadre de notre étude, l'énergie microonde est transmise au plasma par des applicateurs ponctuels, sous forme « d'antennes ». L'association de plusieurs applicateurs judicieusement répartis permet de créer une nappe de plasma tout en réduisant la puissance transmise par applicateur, avec le bénéfice d'une géométrie adaptable.

L'utilisation d'un système multi-sources ponctuelles a été mise en œuvre initialement dans les réacteurs microondes fonctionnant avec des sources à Résonance Cyclotronique Electronique (RCE) Réparties (RCER) sur le pourtour du réacteur (Distributed Electron Cyclotron Resonance ou DECR) [1]–[6]. Cependant, cette configuration nécessite un champ magnétique au sein du plasma, à très basse pression (0.1 Pa).. Dans notre système il n'y aura aucune dépendance aux lignes de champ magnétique puisqu'aucun champ magnétique n'est nécessaire.

Ce chapitre est divisé en deux parties :

- (i) La première est une étude analytique de l'évolution de la densité électronique, clé des mécanismes de collisions, en fonction des paramètres tels que la pression ou encore la puissance microonde dans différentes configurations.
- (ii) La seconde présente des résultats conduisant à la mise en œuvre de ces plasmas dans les conditions de PE-CVD pour la croissance de couches minces de carbone (diamant) afin de tendre vers des solutions envisageables pour une application de croissance NCD mettant en jeu des mécanismes complexes et imbriqués entre eux.

Le domaine de pression observé est inférieur au millibar (< 100 Pa) : on parle alors de « Low Pressure PECVD ». La phase gazeuse est un mélange de gaz atomique (Ar) et moléculaires (H_2 , CH_4 , CO_2) en vue de la croissance de NCD à basse température ($< 500^\circ C$) sur une surface plane (> 80 cm²).

IV.2 CARACTERISATION DES PLASMAS - UNIQUE ET MATRICIEL (MEPS)

2.1 *Etude d'un applicateur*

Notre applicateur microonde étant axisymétrique, il crée un plasma possédant une symétrie axiale. La symétrie du plasma a été démontrée plus haut (Chap. III-5.2) en fonction de la variation de la pression totale. Notons par ailleurs que la diminution de la pression induit une variation du volume du plasma.

Comme nous l'avons présenté au chapitre précédent (Chap. III-5.1), la puissance microonde incidente peut théoriquement être totalement transmise au plasma (puissance réfléchie nulle grâce au système d'accord en fréquence microonde). La géométrie du plasma va cependant varier en fonction de cette dernière.

Les interactions « électron/espèces contenues dans la phase gaz » lors des phénomènes de collisions vont dépendre de la densité (N_e), de l'énergie de ces électrons, des sections efficaces de collisions, Nous présentons ci-dessous des approches analytiques de l'évolution spatiale de la densité électronique et de la propagation des microondes.

2.1.1. *Modèles analytiques de l'évolution spatiale de N_e*

Les travaux de thèse de Louis Latrassé [7]–[10] portant sur « la conception, la caractérisation et les applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle » ont mis en évidence que l'association d'applicateurs micro-ondes ponctuels permet de former une « nappe de plasma » homogène en densité électronique.

Cependant l'évolution spatiale des valeurs de (N_e) en fonction de la puissance microonde transmise au plasma doit être vérifiée car c'est de ce paramètre dont va dépendre in fine l'obtention d'une « nappe plane », parallèle à la surface du substrat, permettant de ce fait un traitement à priori homogène de ce dernier.

Comme nous l'avons vu au Chapitre III, les mesures de sonde de Langmuir sont soumises à des contraintes physiques imposées par la géométrie du réacteur et les fenêtres d'accès. Ainsi n'avons-nous accès qu'à des mesures sur l'axe z pour « $r = 0$ » et des mesures radiales pour une seule valeur de $z = 50$ mm (Chap III – Fig 3).

Pour être capable de donner une représentation axisymétrique de la densité électronique, en deux dimensions ($r ; z$) dans une condition plasma fixée (H_2 , 50 Pa, 200 W, condition déterminée dans le Chapitre III comme étant la plus « efficace » en termes de transfert d'énergie notamment), il est évident que nous manquons de points de mesures pour balayer tout l'espace.

Pour pallier ce problème, la mise en œuvre de modèles analytiques simples a été nécessaire et a permis de déterminer l'évolution de la densité électronique : (i) dans un plan horizontal, à z constant (radiale) ; (ii) ainsi que sur l'axe z (symétrie axiale) de l'applicateur microonde. C'est à terme ce qui permettra de représenter la densité électronique spatialement en deux dimensions en ($r ; z$) pour un applicateur.

a) Modèle analytique de Ne dans un plan \perp à l'axe de la source

Comme nous l'avons présenté au Chapitre III (Fig.34), la densité électronique a été mesurée dans un plasma de dihydrogène (H_2) à une pression de 50 Pa. La mesure par sonde de Langmuir se situe à $Z = 50$ mm de l'applicateur microonde sur l'axe de symétrie z (Fig. 1).

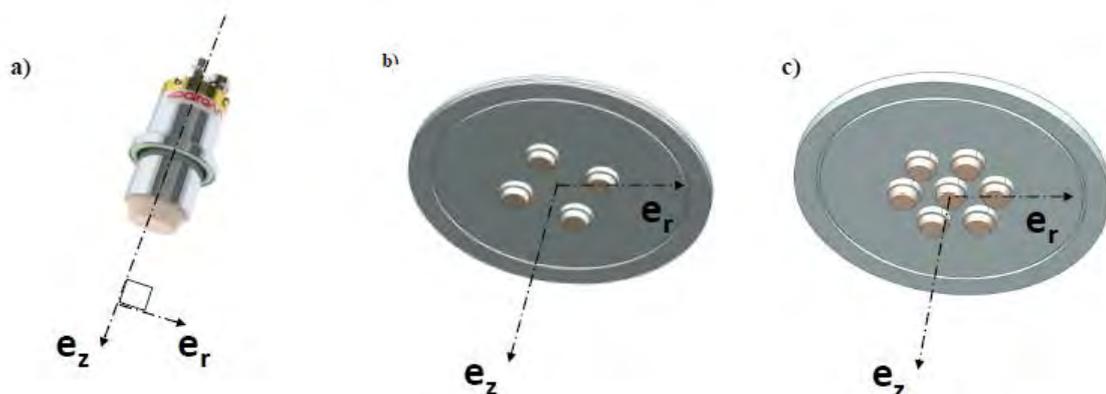


Figure 1. Représentation des axes ($e_r ; e_z$) pour
 a) un applicateur, b) en matrice carré, c) en matrice hexagonale centrée

La Figure 2-a reprend les mesures (cf. Fig. 34 du Chapitre III) de densités électroniques obtenues en fonction de la puissance microonde transmise dans les conditions ci-dessus. La Figure 2-b montre la superposition pour le cas à 165 Watts des valeurs issues d'une loi mathématique

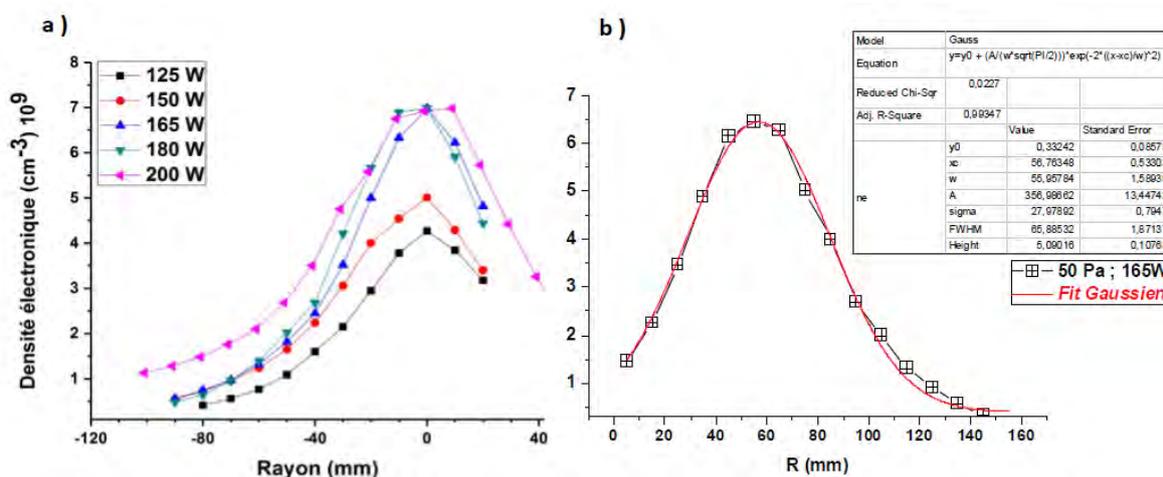


Figure 2. Densité électronique radiale (H_2 ; 50 Pa ; $z = 50$ mm), en fonction a) de la puissance microonde transmise ; b) avec FIT Gaussien pour un applicateur de matrice carrée de type Gaussienne avec dans l'encart la loi mathématique utilisée.

Cette loi donne une formulation de la densité électronique « y » suivant l'équation 1 ci-dessous. Celle-ci est une gaussienne quelle que soit la position de l'applicateur dans le réacteur.

$$y = y_0 + \frac{Ae^{-\frac{4\ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w\sqrt{\frac{\pi}{4\ln(2)}}}$$

Equation IV.1

Avec :

- y_0 , valeur de la ligne de base
- x , la position de la sonde sur le rayon r du réacteur.
- x_c , la position de l'axe de symétrie de l'applicateur par rapport à l'axe du réacteur
- A , l'aire de la gaussienne et
- ω , la largeur à mi-hauteur de la gaussienne.

L'ajustement des paramètres « A » et « ω » permet d'accorder le modèle avec la mesure pour l'ensemble des conditions. Cela signifie que nous sommes bien en présence d'un comportement Gaussien pour l'ensemble des conditions examinées.

Cette caractéristique apparait intéressante dans notre cas. En effet, comme les mesures de sonde dans ce réacteur ne peuvent être réalisées que suivant une dimension, il sera nécessaire pour pallier aux manques de données expérimentales et aboutir à une représentation en deux dimensions de la densité électronique, d'extrapoler le fait qu'elle suit toujours une loi gaussienne (dans nos conditions expérimentales) et d'utiliser les données calculées par de cette loi.

La Figure 3 représente les évolutions de l'aire « A » et de la largeur à mi-hauteur ou FWHM des gaussiennes utilisées comme modèles analytiques de l'évolution à une dimension de la densité électronique en fonction de la puissance microonde (cf. Figure 2). Les deux variables augmentent quasi linéairement alors que la densité électronique sature avec la puissance microonde transmise. Ainsi, le volume occupé par le plasma augmente en fonction de la puissance microonde.

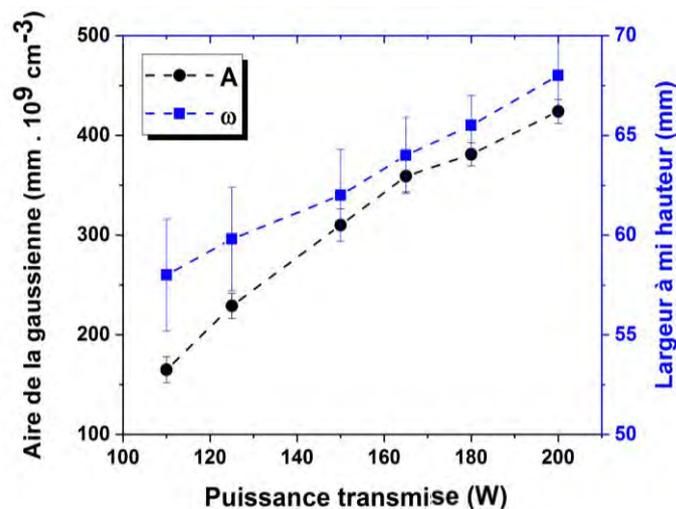


Figure 3. Aire « A » et largeur à mi-hauteur « ω » des modèles analytiques gaussiens pour un applicateur « Hi-Wave » en fonction de la puissance microonde transmise (H_2 , 50 Pa, $z = 50$ mm).

S'il est clair, ici, comme le montre la Figure 2-a que l'augmentation de la puissance microonde transmise induit une augmentation de la densité électronique, le comportement spatial de celle-ci doit être évalué. Pour cela, nous considérerons que le plasma est symétrique autour de l'axe z de la source. A ce stade, en considérant que la répartition de la densité électronique suit une loi Gaussienne comme nous venons de le montrer, il semble envisageable que lors de l'assemblage matriciel de plusieurs applicateurs microonde, l'addition des densités électroniques puissent se faire en utilisant un modèle analytique de type Gaussienne pour chaque applicateur.

La largeur à mi-hauteur de la Gaussienne est alors le paramètre le plus important pour de choisir la distance entre chaque applicateur qui permettra d'obtenir la meilleure homogénéité du plasma. Il est aussi nécessaire de prendre en compte l'évolution de la surface de la gaussienne qui représente la valeur maximale que peut atteindre la densité électronique.

Au-delà de la connaissance des valeurs de la densité électronique dans l'espace que nous abordons ici, il faudrait pour mieux caractériser le plasma étendre l'étude à la mesure de la distribution énergétique des électrons (Fonction de Distribution en Energie des Electron : FDEE) mais cela ne sera pas abordé dans cette étude.

b) Modèle analytique 1 D de la création d'électrons suivant l'axe z

En 2006, Louis Latrasse a proposé dans sa thèse [7] un modèle analytique très simplifié à une dimension qui bien que limité permet d'obtenir « l'allure de la densité du plasma en fonction de la distance z par rapport au plan de source pour une épaisseur de peau donnée.

Ce modèle rend compte du profil de densité par rapport au plan de la source en fonction des termes de création dans le corps du plasma et sur l'épaisseur de peau. Rappelons ici que l'étude concernait une source en plasma d'argon. *Notons cependant que la source utilisée dans notre cas présente des caractéristiques géométriques différentes de celle utilisée par Latrasse.*

Le modèle est obtenu à partir du bilan des particules chargées et s'appuie sur les hypothèses suivantes telles que formulées dans [7] :

Un premier terme source exponentiel de la forme $S_0 \exp(-2z/\delta)$ représente les créations par ionisation directe et par étape sur l'épaisseur de peau δ . L'ionisation par étapes étant, comme son nom l'indique, un processus en deux temps : l'excitation d'un atome par collision électronique suivie de l'ionisation de cet atome excité par une seconde collision électronique. L'origine de ce terme se trouve donc dans le chauffage d'électrons par transfert de puissance (proportionnelle au carré du champ) dans la zone où le champ électrique est atténué sur l'épaisseur de peau δ .

Un deuxième terme source S_i , considéré constant comme le long d'une colonne positive (ou plutôt comme dans un plasma différé), représente la production d'électrons par ionisation dans le corps du plasma, où l'influence du champ électrique appliqué est très faible.

La température électronique dans le corps du plasma est considérée comme constante afin de justifier cette hypothèse [7].

Les pertes considérées sont celles par diffusion ambipolaire vers les parois. Le coefficient de diffusion ambipolaire D_a est supposé constant.

La densité du plasma est nulle aux parois, c'est-à-dire en $z = 0$ et $z = Z_m$. avec Z_m : distance entre la source et le fond du réacteur ($Z_m = 160 \text{ mm}$; Chap III.1 & 3).

Avec ces hypothèses, l'équation du bilan de particules chargées en régime établi s'écrit :

$$\text{Equation IV.2} \quad -D_a \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} = S_i + S_0 e^{-z/\partial}$$

avec une solution générale analytique de la densité électronique n de la forme suivante :

$$\text{Equation IV.3} \quad n(z) = -S_i \frac{z^2}{2D_a} + Az + B - \left(\frac{\partial^2}{4D_a}\right) S_0 e^{-z/\partial}$$

Les conditions aux limites permettent de déterminer les expressions des constantes A et B, soit :

$$n = 0 \text{ en } z = 0 \Rightarrow B = \frac{\partial^2 S_0}{4D_a z_m} \quad \frac{\partial^2 S_0}{4D_a}$$

$$n = 0 \text{ en } z = Z_m \Rightarrow A = \frac{S_i Z_m}{2D_a} - \left(\frac{\partial^2 S_0}{4D_a Z_m}\right) \left(1 - e^{-2Z_m/\partial}\right)$$

Ainsi la solution de l'équation 3 devient :

$$\text{Eq. IV.4} \quad n(z) = S_i \frac{z(\partial - Z_m - z)}{2D_a} + S_0 \left(\frac{\partial^2}{4D_a}\right) \left(\left(1 - e^{-z/\partial}\right) - \frac{z}{Z_m} \left(1 - e^{-2Z_m/\partial}\right) \right)$$

$$\text{Equation IV.5} \quad n(z) = S_i \frac{f(z)}{2D_a} + S_0 \left(\frac{\partial^2}{4D_a}\right) (g(z))$$

La densité électronique, décrite en une dimension, se présente alors comme la somme algébrique de deux fonctions $f(z)$ et $g(z)$ distinctes suivant l'axe z et pondérées par les termes sources S_i et S_0 respectivement.

La Figure 4 présente les mesures expérimentales (carrés) de la densité électronique réalisées suivant l'axe « z » d'un applicateur (H₂ ; 200W), pour 15 Pa Fig. 4-a et 50 Pa Fig.4-b.

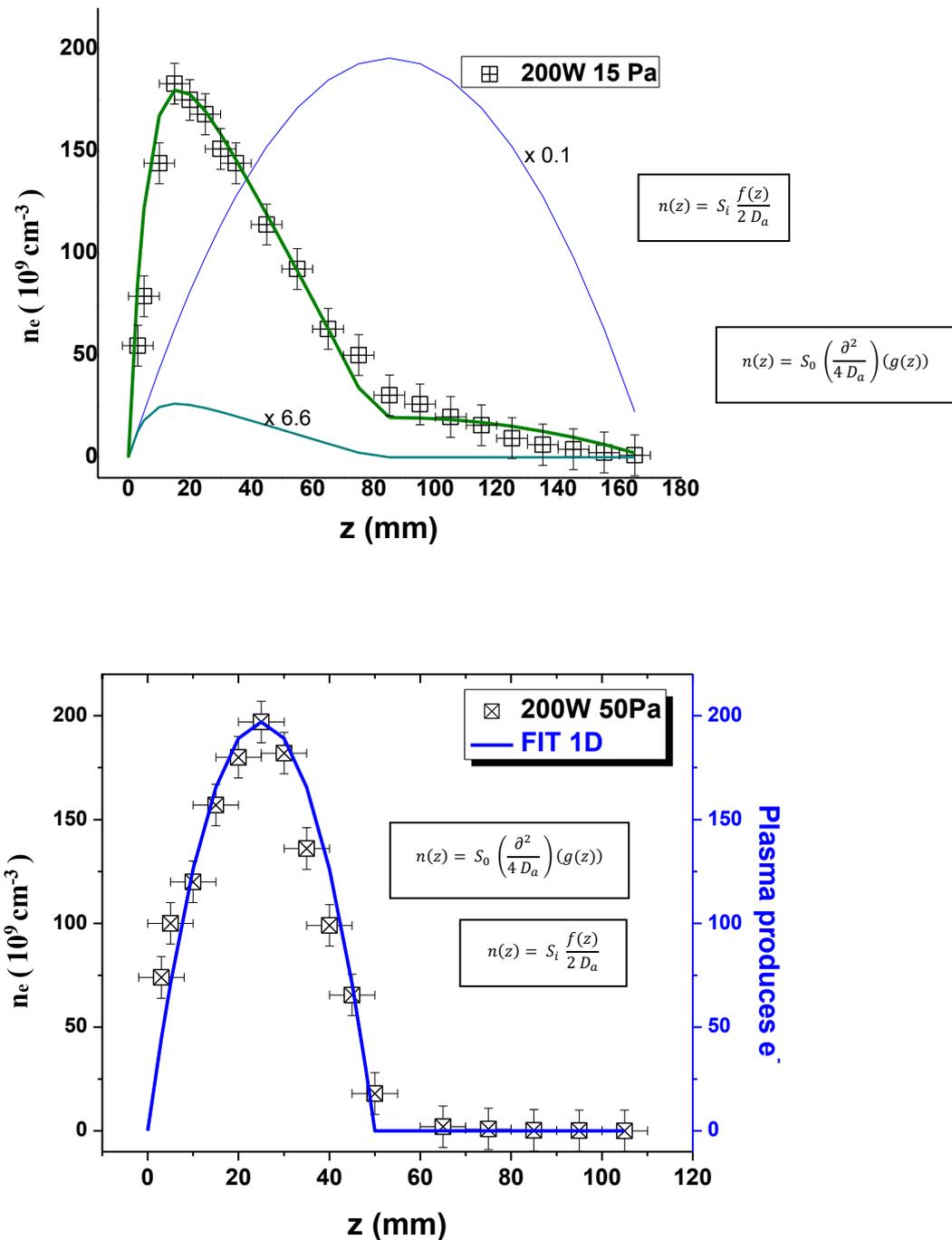


Figure 4. Mesures des densités électroniques suivant l'axe « z » d'un applicateur (H₂ ; 200W) et FIT suivant l'Eq. 5 (inserts) pour a) 15 Pa et b) 50 Pa.

A 15 Pa (Fig. 4-a), deux « familles » d'électrons apparaissent clairement. On voit ici qu'une majorité d'électrons est créée à une distance proche de l'applicateur

Les deux fonctions calculées suivant l'Equation 4 sont présentées sur le graphe avec leurs facteurs multiplicatifs respectifs (6.6 pour $g(z)$ et 0.1 pour $f(z)$) afin d'être identifiable sur le même graphe. L'addition des deux fonctions f et g pondérées permet de reproduire fidèlement la courbe obtenue expérimentalement signifiant que les mécanismes mis en jeu sont sûrement proches de ceux invoqués dans les hypothèses de départ (cf. plus haut [7]).

A 50 Pa (Fig. 4-b), seule la partie en cloche est visible à gauche, indiquant que les électrons semblent essentiellement issus du transfert S_0 (sûrement dû au fait que le libre parcours moyen des électrons est fortement atténué par la pression élevée).

Le calcul numérique à partir de l'Eq. 5 de la courbe est présenté directement sur le graphique en ligne pleine et montre clairement que seul le terme incluant la fonction $g(z)$ est prépondérant.

En conclusion, dans notre cas pour un plasma d' H_2 , à basse pression (15 Pa), l'extension spatiale du plasma sera plus importante qu'à haute pression (50 Pa) bien qu'il soit possible d'obtenir des valeurs de densité plus élevées à haute pression dans volume plus condensé.

Par comparaison, dans le cas de Latrasse [9] pour de l'argon, la basse pression permet d'obtenir des densités ainsi que des valeurs d'extension du plasma qui seront toujours plus importantes que dans le cas des hautes pressions, alors que les sections efficaces ainsi que l'énergie d'ionisation y sont plus importantes que dans le cas du dihydrogène.

Ainsi, sommes-nous confrontés au fait que la nature du gaz, atomique ou moléculaire, impose un régime particulier qui est rendu complexe par, non seulement la diffusion mais aussi les permittivités ainsi que les sections efficaces des constituants. Nous montrerons par la suite que pour des mélanges moléculaires plus complexes (H_2 , CH_4 , CO_2 , Ar), la moyenne pression (50 Pa) apparaîtra comme un bon compromis en termes de procédé.

c) Reconstitution analytique 2D de la densité électronique

A partir des deux modèles analytiques présentés plus haut, suivant « r » et « z » respectivement, il est possible d'établir une reconstitution en deux dimensions de la densité électronique dans notre configuration. Nous allons nous centrer sur (H_2 ; 50 Pa ; 200W).

Nous ferons pour cela comme hypothèse que, quelque-soit « z » le comportement en « r » sera gaussien. Dans un premier temps, la Fig. 2 permet d'avoir la valeur des maximums de chaque gaussienne. Ainsi, il est possible de retracer toutes les gaussiennes et d'en obtenir une reconstitution alors que nous ne pouvons pas faire les mesures réelles dans tout le volume du plasma autour de l'axe z. Conscient que cela a nécessité, cela a le mérite de permettre une représentation relativement réaliste du plasma, en dépit des approximations et des hypothèses particulières nécessaires.

La Figure 5 présente les variations de la densité électronique en deux dimensions pour le cas (H_2 , 50 Pa, 200 W), suivant le rayon « r ») et l'altitude « z » face un applicateur dont les coordonnées de son extrémité sont (0 ; 0).

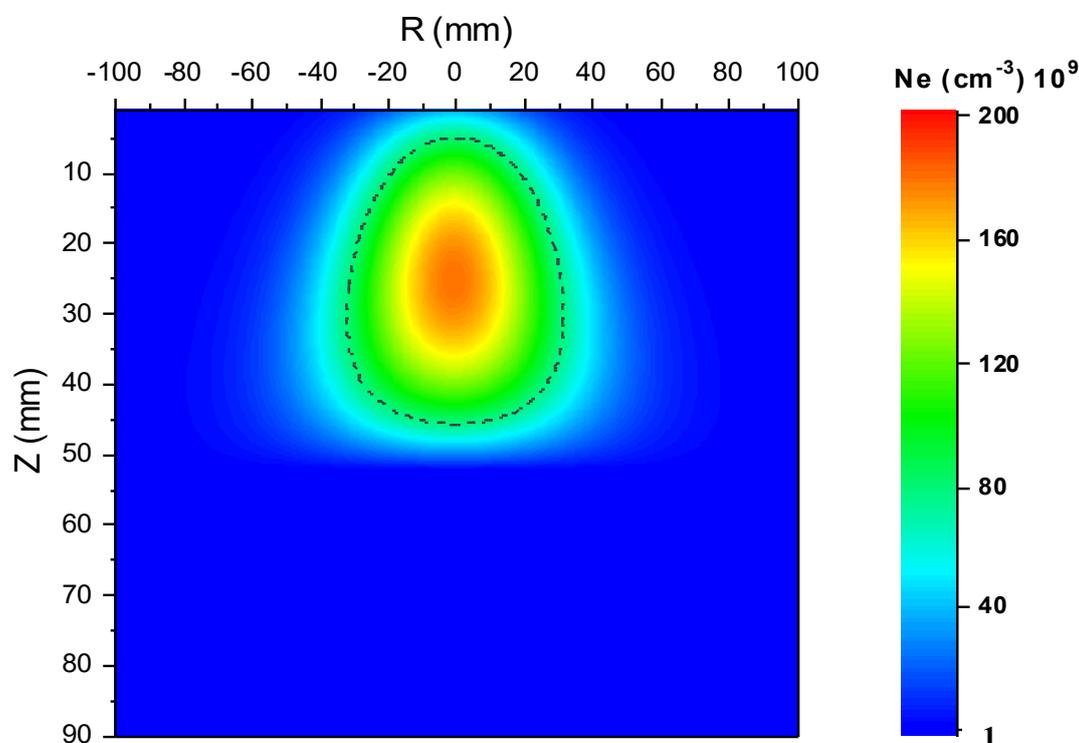


Figure 5. Densité électronique en fonction du rayon r et de l'altitude z obtenue sur la base d'une reconstitution analytique 2D pour un applicateur Hi-Wave (H_2 , 50 Pa, 200 Watts), ligne pointillée pour l'iso-densité : $N = n_c$.

Il apparait ici que le plasma est dense sur un grand volume.

Des zones de densité homogènes apparaissent clairement au-delà de 45 mm en aval de la source sur des diamètres relativement importants de l'ordre de 60 à 80 mm, ce qui augure de de pouvoir obtenir de grandes surfaces de plasma homogène en configuration matricielle pour le traitement de substrats de grandes dimensions.

Compte tenu des ordres de grandeurs, la densité électronique critique se situe autour de la valeur $n_e = 7,5.10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, une estimation de la position de l'iso-densité (Fig. 5 ligne pointillée) où la propagation de l'onde va être limitée et déviée par la densité électronique car $n_e > n_c$.

Ainsi, au cœur du plasma il apparait que la densité électronique est supérieure à la densité critique. Ceci est d'une importance capitale, puisque la propagation de l'onde sera perturbée et subira alors une déviation spatiale.

Ceci sera à prendre en compte lors de la mise en œuvre de sources en configuration matricielle puisque chaque source, du fait de cette déviation, pourra induire une perturbation sur les plasmas créés par les sources voisines et réciproquement.

2.2 MEPS – Applicateurs microondes associés en matrice (MEPS)

La mise en forme homogène du plasma dans un plan a été étudiée en mettant en œuvre deux matrices d'applicateurs « Hi-Wave ». Ces deux structures matricielles planes ont été décrites au Chapitre III.

La puissance microonde est fournie et contrôlée par un générateur microonde à électronique solide pour chaque applicateur (cf Chap III-5). Dans tous les résultats et discussions à suivre lorsque nous parlerons de puissance microonde, il s'agira de la puissance microonde transmise.

Les deux structures sont rappelées ci-dessous, avec (d) la distance entre chaque axe d'applicateurs : (i) Matrice de quatre applicateurs en carré $d = 80$ mm, avec (200 W maximum par applicateur, soit $P_{\max} = 800$ W) ; (ii) Matrice de sept applicateurs en hexagone régulier centré $d = 46$ mm, avec (200 W max par antenne soit $P_{\max} = 1400$ W).

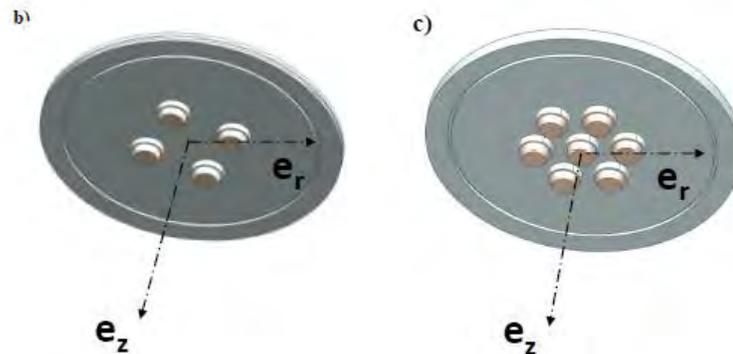


Figure 6. Rappel de la Figure 1. Représentation des axes (e_r ; e_z) pour b) en matrice carrée, c) en matrice hexagonale centrée

Nous rappelons que la mise en œuvre d'une matrice d'applicateurs ponctuels vise à obtenir les deux conditions suivantes : (i) un plasma dont la densité électronique serait homogène dans un plan, (ii) un transfert de puissance microonde optimisé, cad la valeur de la densité électronique maximisée, en limitant le transfert thermique.

2.2.1 Matrice carrée

Nous présentons ici le comportement de la densité électronique, N_e , en fonction de la pression totale p , de la puissance microonde transmise P ainsi que de la position de la sonde (r ; z).

a) Puissance microonde transmise en matrice carrée.

En préambule, il a semblé nécessaire de clarifier la notion de puissance transmise et de réaliser des mesures en conditions réelles afin de bien caractériser notre système dans les différentes conditions opératoires mises en œuvre dans le cadre de ces travaux. Ainsi, comme cela a été présenté au Chapitre III, la puissance réellement transmise au plasma n'est pas forcément la puissance « incidente délivrée » par le générateur. La puissance incidente délivrée

est celle affichée par le générateur qui correspond normalement à la consigne de puissance demandée. La puissance transmise à l'intérieur de l'enceinte est calculée ainsi :

$$\text{Eq. IV.6} \quad \text{Puissance transmise} = (\text{Puissance incidente délivrée}) - (\text{puissance réfléchie}).$$

L'efficacité de transmission de la puissance micro-onde peut s'écrire comme le rapport R :

$$\text{Eq. IV.7} \quad R = \frac{[\text{Puissance transmise}]}{[\text{Puissance incidente délivrée}]} = \frac{[\text{Puissance incidente délivrée}] - [\text{puissance réfléchie}]}{[\text{Puissance incidente délivrée}]}$$

Pour rappel, Les générateurs à électroniques solides utilisés dans ces travaux permettent de contrôler la puissance réfléchie en ajustant la fréquence autour de la fréquence centrale de 2.45 GHz (principe de l'accord d'impédance par ajustement de fréquence).

L'accord d'impédance par ajustement de fréquence peut être très efficace dans certaines conditions opératoires (nature des gaz, pression, ...) et permet de réduire la puissance réfléchie à des valeurs quasi nulles donc d'atteindre des valeurs de R proche de 1.

La Figure 7 présente les valeurs de R en fonction de la puissance microonde incidente (identique pour chaque source), à 50 Pa, pour trois conditions de gaz entrants.

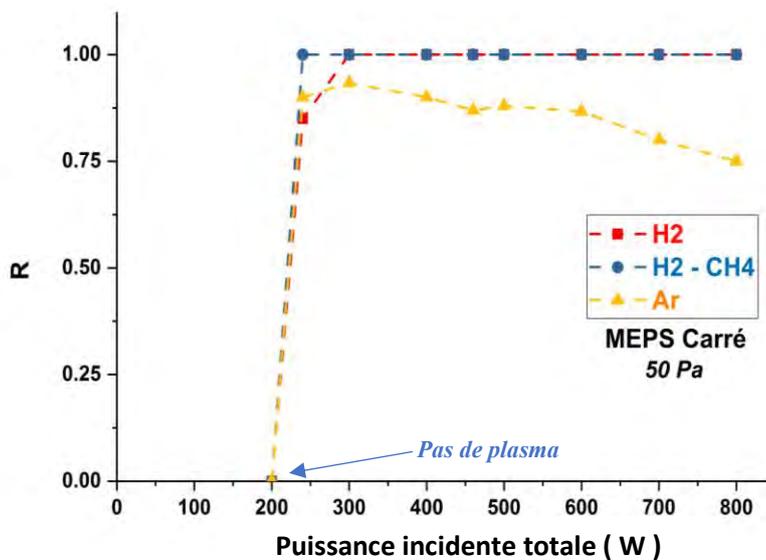


Figure 7. R en fonction de la puissance microonde incidente délivrée (MEPS, matrice carrée ; 50 Pa).

La puissance transmise est totale et maximisée quelle que soit la puissance incidente délivrée dans deux cas : (i) H₂ ; (ii) un mélange H₂ / CH₄ (97 / 3 sccm). En revanche, elle diminue dans le cas de l'argon lorsque la puissance incidente délivrée augmente.

Cela rejoint les résultats obtenus à moyenne pression (50 Pa) avec une seule source (Chap. III-5.1). Pour rappel, pour une seule source, en argon, la valeur de R était de 0,75 à plus basse pression, 15 Pa, (R = 0,74 ; 50 Pa).

Ainsi, l'absorption de la puissance microonde incidente semble plus efficace pour des gaz moléculaires, ce qui est un avantage pour la CVD.

b) Evolution $N_e = f(z)$ sur l'axe central de la matrice carrée.

Chaque applicateur est un élément ponctuel de la matrice. Le plasma et donc la densité électronique obtenue, va maintenant dépendre des contributions de chaque applicateur (Nota : On ne pourra parler ici de somme des contributions de chaque applicateur car les interactions sont complexes).

Les mesures de densités électroniques ont été faites par sonde de Langmuir pour deux pressions (15 Pa et 50 Pa) en H₂. La puissance microonde appliquée est de 200 W pour chaque applicateur et l'adaptation en fréquence permet d'obtenir un R = 1 dans les deux conditions de pression.

Le déplacement linéaire de la sonde a été effectué dans l'axe de la matrice carrée. La figure 8 présente l'évolution de la densité électronique en fonction de l'altitude (z), face aux applicateurs sur l'axe de la matrice, à savoir, au centre de celle-ci (r = 0).

Le minimum de côté a été choisi pour être identique aux mesures précédentes (Chap. III). Le maximum est comme précédemment au niveau de la bride inférieure du réacteur (Chap. III-X Fig. 10-insert).

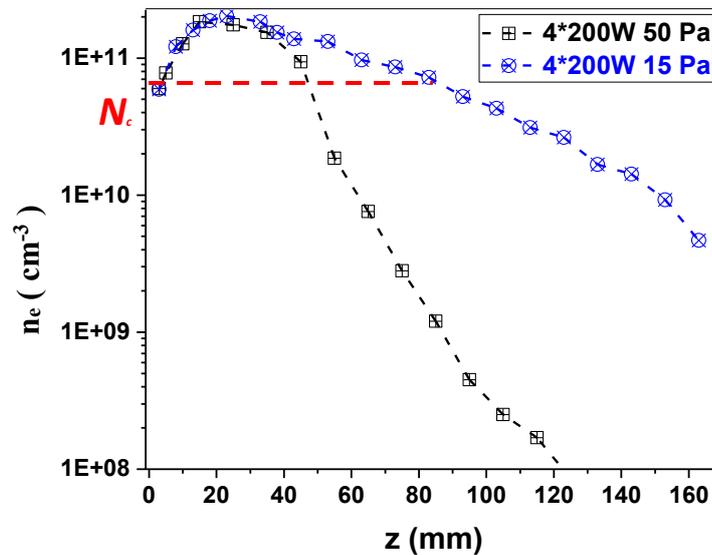


Figure 8. Densité électronique en fonction de l'altitude z dans l'axe de la matrice carrée, (Ligne pointillée rouge indiquant « n_c », densité critique).

La densité critique est indiquée en trait pointillé rouge. Elle est atteinte et dépassée entre 10 et 50 mm pour 50 Pa et entre 10 et 90 pour 15 Pa. L'évolution de la densité électronique est d'abord croissante sur les premiers 20 mm puis se stabilise autour de $1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ en $z = 30$ mm pour ensuite avoir un comportement décroissant plus accentué à 50 Pa qu'à 15 Pa.

Les mécanismes de recombinaison à plus haute pression (libre parcours moyen plus faible induisant plus de collisions) sont responsables de la différence de valeurs des densités électroniques (une à plusieurs décades) obtenues entre les deux pressions pour un même z .

Le comportement ainsi que les valeurs de la densité électronique au centre de la matrice carrée sont quasi identiques à ceux observés dans l'axe d'un applicateur dans le cas d'un applicateur unique (Chap. III- Fig.33).

La zone du plasma à $z = 40$ mm correspond au « décrochage » entre les deux pressions et à la sortie de la zone la plus dense du plasma. La matrice carrée d'applicateurs se comporte donc quasiment comme un applicateur unique.

Quasiment en effet, car, suivant les conditions, comme la densité électronique du plasma atteint et dépasse la densité électronique critique, cela perturbe et modifie la propagation et la pénétration de l'onde dans le plasma.

En reprenant le calcul analytique de l'Equation 4 vu plus haut au Paragraphe (IV 2.1.1 b) et en l'appliquant au système d'applicateurs en matrice carrée, il est possible de vérifier sur la Figure 9, que la courbe issue de ce calcul, dite « Fit1D », suit correctement le comportement de la densité électronique mesurée expérimentalement en fonction de l'altitude z , dans le cas du dihydrogène pur, à 50 Pa, pour une puissance transmise de 800 W.

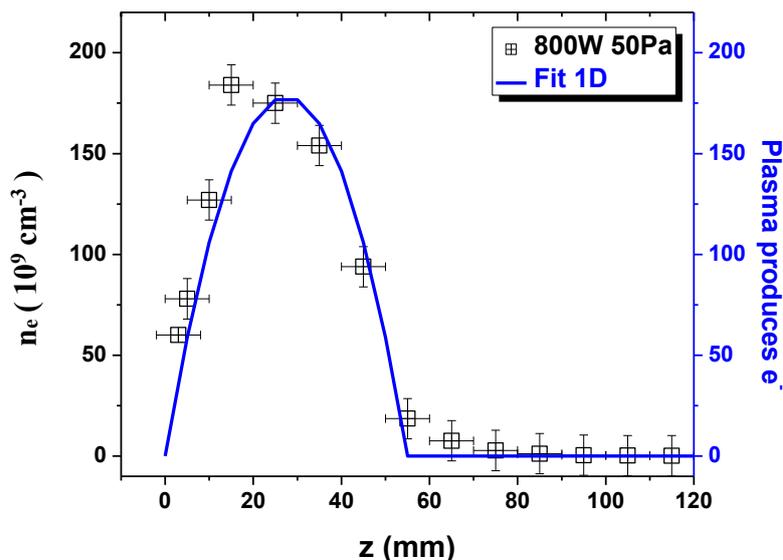


Figure 9. Densité électronique en fonction de la cote z dans l'axe de la matrice carrée et fit 1d suivant l'Eq. IV.3.

Le bon accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale montre que les électrons sont principalement créés par le « phénomène » de transfert de la puissance microonde, comme la fonction décrite par [7]. Ainsi, au centre de la matrice de quatre applicateurs, nous observons le même comportement que face à un applicateur unique (Fig. 4 ; dans les mêmes conditions de pression de H₂).

Les valeurs de densité électronique sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec un seul applicateur (10^{11} cm⁻³ ou légèrement plus) entre 10 et 50 mm. Elles s'atténuent fortement à partir de cette altitude de $z = 50$ mm.

Ce résultat permet déjà de déterminer une position spatiale en matrice carrée, où la densité électronique redevient « homogène » ($\sim 10^9$ cm⁻³) au-delà de $z = 50$ mm puisque les variations spatiales de la densité électronique N_e restent faibles.

c) Evolution de $N_e = f(p)$ sur l'axe ($r=0$) à l'altitude $z = 50$ mm

Les mesures de densité électronique ont été réalisées à l'altitude $z = 50$ mm suivant l'axe central de la matrice carrée ($r = 0$) en fonction de p , de 5 Pa à 100 Pa (H_2) à $P = 4 \times 200W$. La Figure 10 montre l'évolution de $N_e = f(p)$ ainsi qu'en encart, pour rappel, le comportement de $N_e = f(p)$ pour un applicateur à une altitude de $z = 30$ mm (Chap. III-5.2).

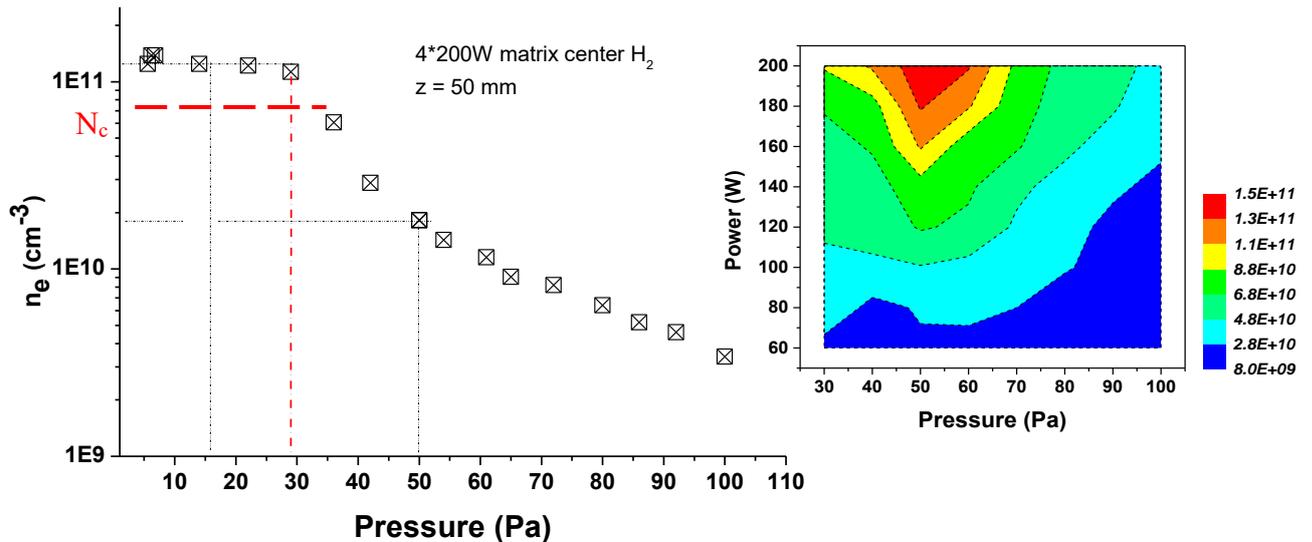


Figure 10. Evolution de la densité électronique en fonction de la pression totale (H_2) en matrice carré pour 800W, ($r = 0$; $z = 50$ mm) ; en encart l'évolution de N_e en fonction de p pour un applicateur sous (H_2) et 200W.

Lorsque $p < 30$ Pa, N_e semble suivre un plateau légèrement supérieur à 10^{11} cm^{-3} . La décroissance observée au-delà de 30 Pa est due à la modification des phénomènes de collision (diminution du libre parcours moyen avec l'augmentation de p). Notons que N_e est toujours supérieure à N_c ($7,5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) pour des pressions < 35 Pa.

Le comportement de N_e au centre de la matrice en fonction de p est semblable à celui observé dans le cas d'un seul applicateur dans les mêmes conditions et dans l'axe de ce dernier à $z = 30$ mm et présenté en encart dans la Figure 10 (Chap. III Fig.32). Un maximum de N_e est atteint autour de 50 Pa à $z = 30$ mm puis entame une décroissance en perdant une décade à $p = 100$ Pa.

Notons que pour $z = 50$ mm sur l'axe de la matrice (soit à 56 mm des axes des applicateurs), à 50 Pa, la valeur de N_e est de $20 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ alors qu'elle est de $7 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ pour un applicateur unique. Il apparaît donc ici clairement que la valeur de la densité électronique dans le cas du montage matriciel est plus élevée que celle obtenue avec un applicateur unique.

d) Evolution de $N_e = f(r)$ « radiale » à une altitude fixe ($z = 50$ mm)

Les axes des applicateurs forment un carré d'arrête 80 mm. Le centre de la matrice, $r = 0$, se situe à $r = \pm 56$ mm de chaque axe des applicateurs. La Figure 11 présente l'évolution de la densité électronique suivant un diamètre du réacteur donc suivant une diagonale de la matrice d'applicateurs (schéma du déplacement de la sonde en insert de la Figure 11).

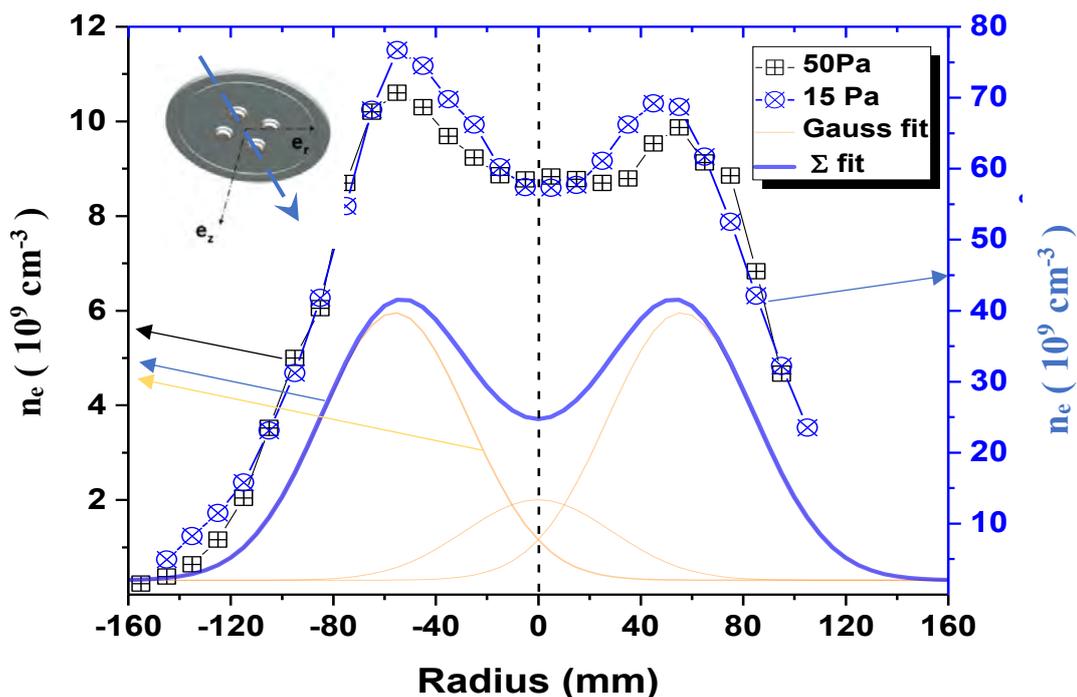


Figure 11. Densité électronique suivant la diagonale de la matrice carrée ($z = 50$ mm ; à 15 et 50 Pa. H_2) ; « Gauss Fit » et « Σ fit » sont réalisés à 50Pa ; les échelles sont indiquées par les flèches de couleurs relatives à la légende encadrée ; en insert, le schéma de l'axe de déplacement de la sonde.

Les valeurs de la densité électronique mesurées pour deux pressions, 15 et 50 Pa, à une puissance microonde transmise totale de 4×200 W sont représentées avec leurs échelles d'ordonnées sur la Figure 13 respectivement par les ronds et les carrés.

Pour $p = 50$ Pa, une représentation théorique de $N_e = f(r)$ est tentée en considérant une addition linéaire des densités électroniques produites par les quatre applicateurs microondes, chacune ayant une distribution spatiale gaussienne (§ 2.1.1.a et Fig. 2) d'une largeur à mi-hauteur de 65 mm. Chaque courbe en ligne pleine orange représente, la contribution des applicateurs, leurs axes respectifs étant à -56 mm et $+56$ mm de l'axe ($r = 0$) et la contribution des deux applicateurs latéraux est centrée sur $r = 0$ mm La somme linéaire des contributions est représentée in fine par la courbe en ligne pleine bleue.

Ceci met en évidence que les valeurs de densité électronique maximales mesurées expérimentalement sont le double des valeurs obtenues par le calcul. Il en est de même pour l'aire sous les courbes qui augmente d'un facteur deux. Notons cependant que les largeurs à mi-hauteur sont quasiment identiques.

Ainsi, pour 50 Pa, la densité électronique obtenue en configuration de matrice carrée est plus grande que la somme des densités électroniques produites ponctuellement par 4 chaque applicateur.

Une différence notable existe entre la courbe théorique et la courbe expérimentale. Il semble, en effet, que la somme linéaire de la contribution de chaque applicateur micro-onde est inférieure à la valeur réelle mesurée de la densité électronique.

D'autre part, nous remarquons que les deux maxima se situent au niveau des axes des applicateurs situés sur la diagonale de la matrice. Les valeurs de ces maxima ne sont pas équivalentes : le maxima positionné à $r = +56$ mm, est moins important que celui à $r = -56$ mm.

Cela est observé dans le cas des deux pressions, 15 et 50 Pa, alors que les puissances transmises mesurées sont équivalentes.

Les variations des couplages « générateurs ; applicateurs ; plasma » peuvent en être à l'origine. Les valeurs de puissance obtenues pour chacun des applicateurs n'étant de ce fait peut-être plus équivalentes.

Les courbes expérimentales obtenues à 15 Pa et 50 Pa sont « homothétiques » avec un facteur 7. Cela avait déjà été observé dans le cas d'un seul applicateur (Chap. III.5).

Puisque la densité électronique à cette altitude, $z = 50$ mm, n'est pas qu'une simple addition de la contribution de chaque applicateur, cela signifie sûrement que chaque applicateur micro-ondes influe sur ses voisins et cela démontre donc l'intérêt de la mise en matrice MEPS.

Deux pistes peuvent expliquer ce gain :

(i) Dans le cas d'un seul applicateur, il n'y a qu'une seule source d'électron. Dans le cas de la matrice, chaque applicateur est une source d'électrons qui peut « interférer » et « alimenter » les applicateurs voisins. Ceci peut potentiellement être à l'origine de la création de synergie et donc permettre l'augmentation globale de la densité électronique que nous constatons.

(ii) Les ondes excitatrices à 2.45 GHz provenant de chacun des applicateurs sont perturbées et déviées puisque les densités électroniques en deçà de $z = 50$ mm sont encore supérieures à la densité électronique critique. Ceci provoque une modification de la circulation de l'onde incidente et donc, potentiellement, la répartition spatiale de la densité électronique (cf Annexe A).

e) Homogénéité de Ne en plan horizontal à $z = 50$ mm

La mise en œuvre d'une matrice d'applicateurs vise à obtenir un plasma homogène dans un certain volume ou sur une certaine surface. Ceci peut se traduire par l'obtention d'une densité électronique homogène dans un volume ou sur une surface homogène.

Comme nous n'avons pas la possibilité de déplacer la sonde de Langmuir dans tout l'espace comme il aurait été souhaitable, il a été décidé de faire pivoter la matrice carrée autour de son axe par pas de 15° (le réacteur étant remis à l'air entre chaque rotation).

Les mesures sont réalisées en fonction des positions angulaires de la matrice par rapport à l'axe central, et toujours à l'altitude de $z = 50$ mm.

Elles sont présentées Figure 12 suivant les conditions suivantes : à une puissance micro-onde totale transmise de 4×200 W, pour deux pressions de H_2 (Fig. 14-a 50 Pa et Fig. 14-b 15 Pa respectivement). Les deux résultats sont présentés sous forme de quart de cercle en considérant qu'une symétrie axiale permettrait de reconstituer l'ensemble du réacteur.

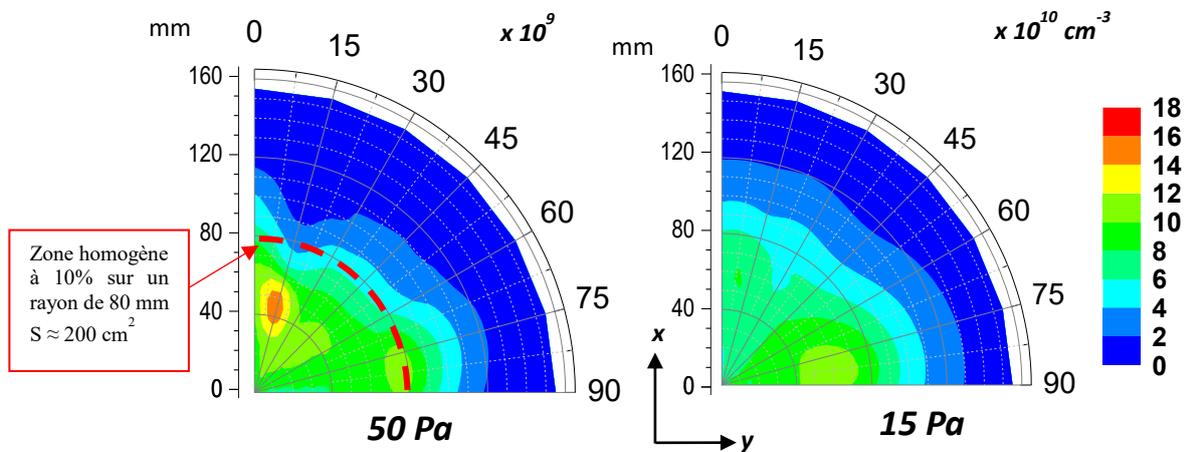


Figure 12. Densité électronique en MEPS carré, sur un quart de rotation du réacteur, à $z = 50$ mm, 50 et 15 Pa de H₂ ; en encart (ligne pointillée rouge) la délimitation d'une zone où la densité électronique est au moins égale à 90% du maximum.

A 50 Pa, un maximum apparaît à la position axiale d'un applicateur (15°). Ceci correspond à la position d'un applicateur, qui, comme vu précédemment (cf § 2.2.1.5) pourrait amener un problème de conception ou de calibration de l'applicateur et/ou du générateur qui délivre(nt) plus de puissance que les autres.

Pour les deux cas de pression (15 et 50 Pa), la densité électronique bénéficie de l'effet cumulatif (de la mise en matrice des applicateurs MEPS) vu plus haut. A une distance de 56 mm, la densité électronique reste du même ordre de grandeur sous les applicateurs et entre les applicateurs.

Dans le cas de la matrice carrée, la surface formée par les applicateurs séparés chacun de 8 cm est de $S_{\text{MEPS}} = 64 \text{ cm}^2$. Cette configuration permet de créer un plasma avec une densité électronique centrée sur la valeur de $n_e = 9,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ à $\pm 10\%$, soit $n_e \in [8,55 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3} - 10,45 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}]$ qui couvre une surface de l'ordre de $S_{n_e} = \pi \times 8^2 = 200 \text{ cm}^2$, (Fig. 14-encart) soit une augmentation d'un facteur trois.

2.2.2 Matrice hexagonale centrée

Nous présentons ici une deuxième configuration matricielle MEPS vu au § 2.1.1.a. Elle comporte sept applicateurs « Hi-Wave », placés à $d = 42$ mm les uns des autres. Rappelons ici une différence importante par rapport à la matrice carrée étudiée précédemment : pour cette dernière les distances entre applicateurs variaient suivant que l'on considérait une diagonale ou une arête du carré.

Cette configuration a été utilisée dans deux conditions opératoires Fig. 13: (i) avec cinq applicateurs et (ii) avec les sept applicateurs, le but étant de mettre en évidence l'effet cumulatif des interactions entre applicateurs, en vue d'obtenir une nappe de densité électronique homogène.

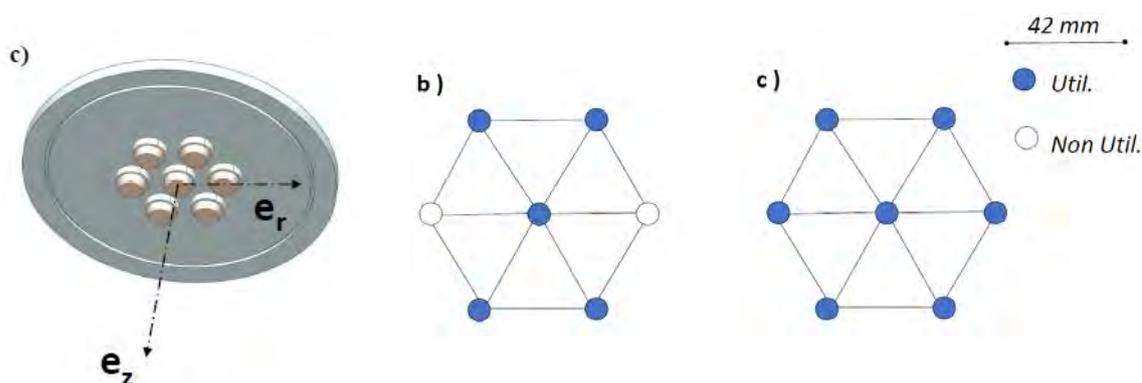


Fig. 13 Rappel de la Figure 1. a) Matrice hexagonale centrée avec les axes (e_r ; e_z) et b) cinq applicateurs, c) sept applicateurs

a) Puissance transmise pour cinq applicateurs

Cette partie se consacre aux mesures réalisées dans une configuration matricielle de cinq applicateurs disposés en géométrie hexagonale centrée. La matrice est composée par l'applicateur disposé au centre de l'hexagone ainsi que de quatre autres applicateurs répartis symétriquement par rapport à l'axe de la matrice (axe de l'applicateur du centre).

Comme précédemment pour un applicateur (Chap. III-5) ou pour la matrice carrée (Fig. 7), la Figure 14 présente les variations du rapport R (Eq. IV.7) en fonction de la puissance microonde transmise vis-à-vis de la puissance incidente.

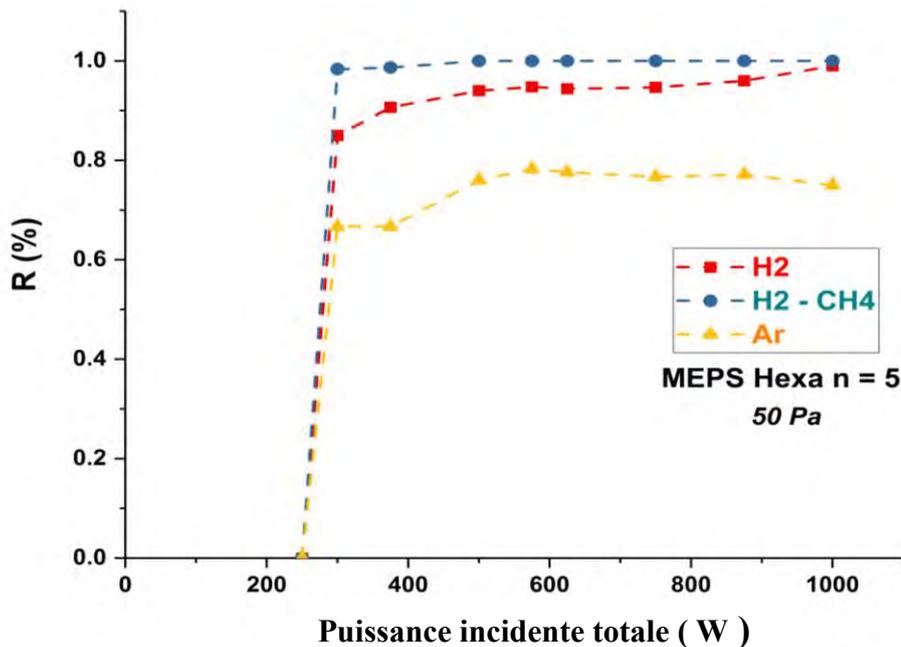


Figure 14. R en fonction de la puissance microonde incidente délivrée dans la configuration MEPS à 50 Pa en matrice hexagonale centrée avec $n=5$ (5 sources).

Les conditions sont donc : cinq applicateurs, à 50 Pa, pour les gaz suivants : (i) H_2 (ii) mélange H_2 (97 sccm) / CH_4 (3 sccm) (en vue de la CVD du diamant) et (iii) Argon.

En mélange H_2 (97 sccm) / CH_4 (3 sccm), comme en matrice carrée, $R \approx 1$. Des différences notables apparaissent par comparaison avec la Fig. 7 (matrice carrée de quatre applicateurs).

Ainsi, une faible atténuation ($< 10\%$) en H_2 pur et une forte atténuation ($\sim 30\%$) en Argon sont perceptibles alors qu'elles ne l'étaient pas en configuration carrée.

L'accord d'impédance en fréquence ne permet plus d'atteindre des conditions optimales (R proche de 1) comme cela était le cas dans la configuration carrée avec des distances inter-source de 80 mm.

Ici, le rapprochement des applicateurs semble induire une difficulté d'adaptation d'impédance en fréquence. Ceci peut aussi indiquer une difficulté de pénétration de l'onde dans le plasma due à une augmentation de la densité électronique (qui se rapproche ou qui dépasse la valeur de N_c) induisant une augmentation de la puissance microonde réfléchie.

b) Densité électronique « radiale » à $z = 50$ mm pour cinq applicateurs

Le déplacement linéaire de la sonde de Langmuir reste dans le plan perpendiculaire ($z = 50$ mm) à un axe de symétrie de matrice. Ainsi, il passe par l'applicateur central et entre les quatre applicateurs latéraux.

La Figure 15 présente en insert son déplacement suivant la direction indiquée par la flèche noire. Les variations de la densité électronique sont représentées en fonction du rayon, r , ($r = 0$ étant le centre de la matrice et de l'axe de l'applicateur central). La puissance transmise par applicateur est toujours identique (100 W et 175 W) soit 500 W et 875 W, à 50 Pa de H_2 et $z = 50$ mm.

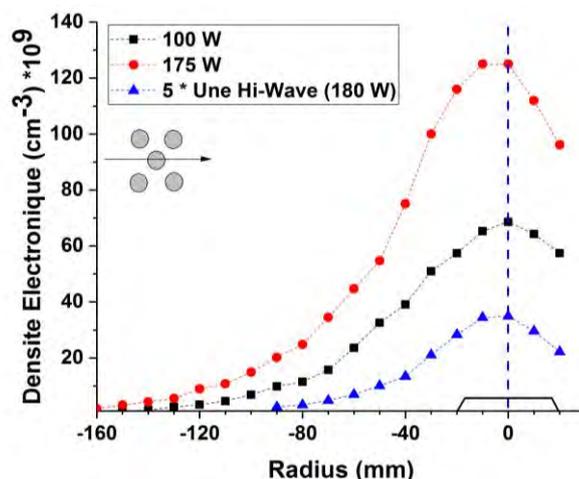


Figure 15. Densité électronique en fonction du rayon en matrice hexagonale centrée, $n = 5$, à 50 Pa (H_2) et $z = 50$ mm, avec en inset le déplacement linéaire (la position de l'applicateur central étant représentée sur l'axe des abscisses).

La courbe bleue (points triangulaires bleus) correspond à la densité électronique « simulée » par une addition linéaire de cinq applicateurs, dans cette configuration matricielle, à partir des valeurs expérimentales d'un applicateur unique à 180 W.

Dans un premier temps, un comportement symétrique vis-à-vis de l'axe de la matrice semble évident même s'il manque des points de mesures en raison de contrainte techniques. La densité électronique avec une puissance transmise de 875 W augmente d'un facteur 10 par rapport à la configuration en matrice carrée pour 800 W et de 25 par rapport à un applicateur unique.

La largeur à mi-hauteur varie peu (70 mm) comparé à un applicateur unique (80 – 85 mm à 200 Watts). Ainsi, la contribution de l'applicateur central est augmentée par les effets latéraux des autres applicateurs.

La densité électronique peut être présentée comme une gaussienne sur un diamètre qui « symétrise » les contributions latérales. En effet, la distance des applicateurs latéraux est suffisamment importante, 83 mm, pour ne pas faire apparaître les contributions non linéaires.

Dans cette configuration, une simple addition des densités électroniques est à écarter comme dans le cas de la matrice carrée. La contribution non linéaire semble d'autant plus forte que la distance entre applicateurs a été diminuée. Dans cette configuration, avec cinq applicateurs, il va donc être difficile d'obtenir une répartition homogène de la densité électronique.

c) Puissance transmise pour sept applicateurs

Comme cela vient d'être montré, l'obtention d'une nappe homogène en densité électronique, impossible dans la configuration hexagonale avec cinq applicateurs, apparaît possible avec sept applicateurs car les contributions des sources et l'influence des sources deux à deux seront identiques à cause de leur équidistance et de la symétrie axiale de la matrice.

La puissance microonde est toujours maximisée en utilisant le décalage en fréquence des générateurs microondes. Le ratio R (Eq. IV.7) est présenté pour les quatre cas de mélanges gazeux, en gardant toujours en compte une visée pour la CVD du diamant.

La Figure 16 présente le ratio R en fonction de la puissance incidente totale délivrée, toujours pour des puissances identiques par applicateurs, à 50 Pa dans quatre cas de composition gazeuse : (i) dihydrogène, (ii) mélange H₂ (97 sccm) / CH₄ (3 sccm) (iii) Argon et (iv) Argon + le mélange H₂ (97 sccm) / CH₄ (3 sccm).

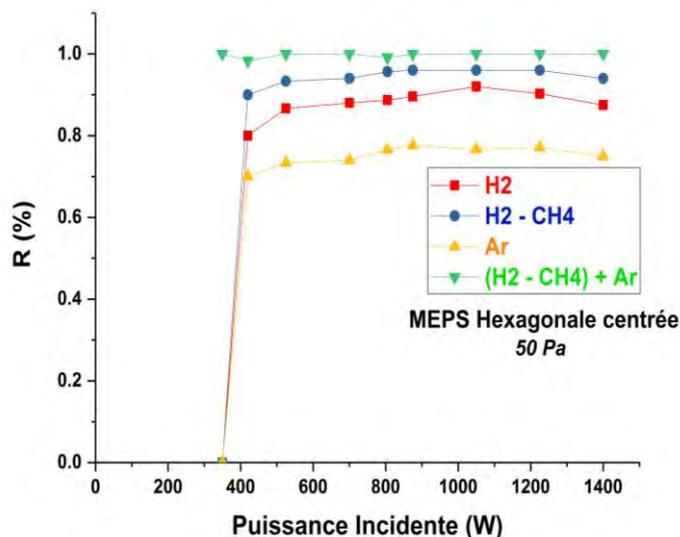


Figure 16. Ratio R en fonction de la puissance microonde incidente délivrée dans la configuration MEPS hexagonale centrée, $n = 7$ (7 sources), à 50 Pa de dihydrogène, $z = 50$ mm.

En dehors de ce dernier, le ratio R est toujours inférieur à 1. Compte tenu des configurations précédentes, nous proposons l'hypothèse suivante : la distance entre les applicateurs étant encore plus faible, cela induit que les propriétés du plasma (permittivité, densités obtenues bien supérieures à la densité critique ...) limitent la propagation des ondes et donc la transmission de puissance micro-onde.

Comme précédemment, R est plus faible pour l'argon seul, s'améliore ensuite en dihydrogène, puis encore par mélange moléculaire (H_2 CH_4). Cependant, nous montrons qu'en ajustant le mélange gazeux, par exemple en injectant l'argon + le mélange H_2 (97 sccm) / CH_4 (3 sccm) à pression totale constante, cela modifie les propriétés intrinsèques du plasma (permittivité, mécanismes collisionnels et de recombinaisons, ...) de telle manière que le système d'adaptation d'impédance par ajustement de fréquence, in fine, ramène R proche de 1.

Ici, sans rentrer dans le détail, l'Argon, qui par ces états métastables [5], [9], [11] permet de transporter et transmettre l'énergie pour ioniser les autres espèces, contribue sûrement ainsi à optimiser la transmission d'énergie.

Ceci est un aspect important dans les mécanismes de PECVD car d'un point de vue général il est alors possible d'influer la croissance des couches avec un apport d'argon [12]–[15].

d) Densité électronique « radiale » en $z = 50$ mm pour sept applicateurs

Nous présentons ici les mesures de la densité électronique en suivant la même démarche qu'en matrice carrée à une altitude $z = 50$ mm.

La Figure 17 présente la variation de la densité électronique sur un axe de la matrice hexagonale centrée passant par trois applicateurs (le déplacement de la sonde de Langmuir est présenté dans l'insert de la figure 18).

Les puissances transmises sont maximisées et identiques pour chaque applicateur, à 50 Pa de H_2 . Les positions respectives des applicateurs sur l'axe sont reportées sur l'axe des abscisses pour une meilleure visualisation dans l'espace.

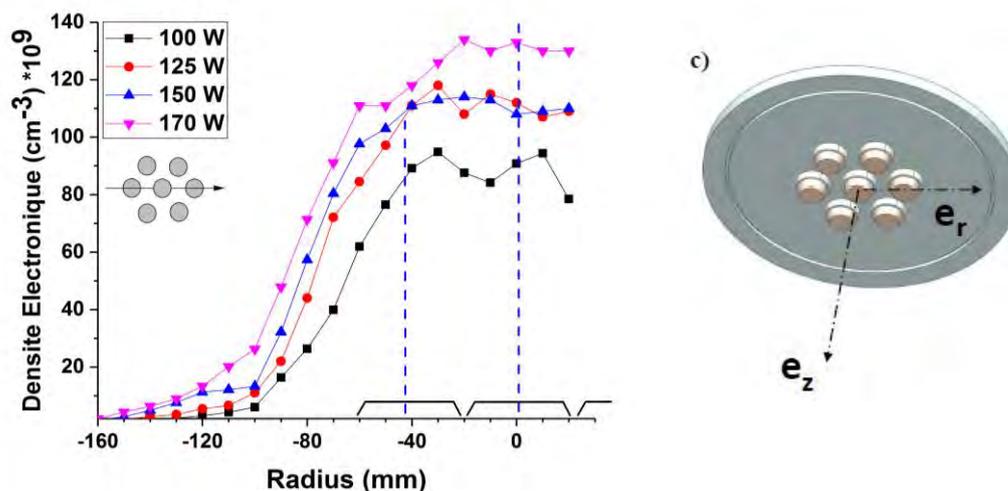


Figure 17. Densité électronique en fonction du rayon en matrice hexagonale centrée, $n = 7$, à 50 Pa de dihydrogène et $z = 50$ mm.

La densité électronique obtenue est proche de 10^{11} cm^{-3} , dès 100W transmis par applicateur. Elle est dix fois supérieure à celle comparée à une même puissance microonde transmise en matrice carrée.

L'effet « cumulatif » de la juxtaposition des applicateurs en matrice conduisant à une nappe homogène de densité électronique apparaît immédiatement. Ainsi à 150 W, il est possible d'obtenir une nappe homogène ($\pm 10\%$ autour d'une valeur centrale de l'ordre de 10^{11} cm^{-3}) sur un rayon de 60 mm soit une surface de l'ordre de 110 cm^2 .

Il semble que la permittivité du milieu produit permette d'obtenir une certaine homogénéité même à des puissances plus faibles (cf. 100 W par applicateur). On voit aussi qu'il est possible d'augmenter la densité électronique à des valeurs proches de $1.3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$

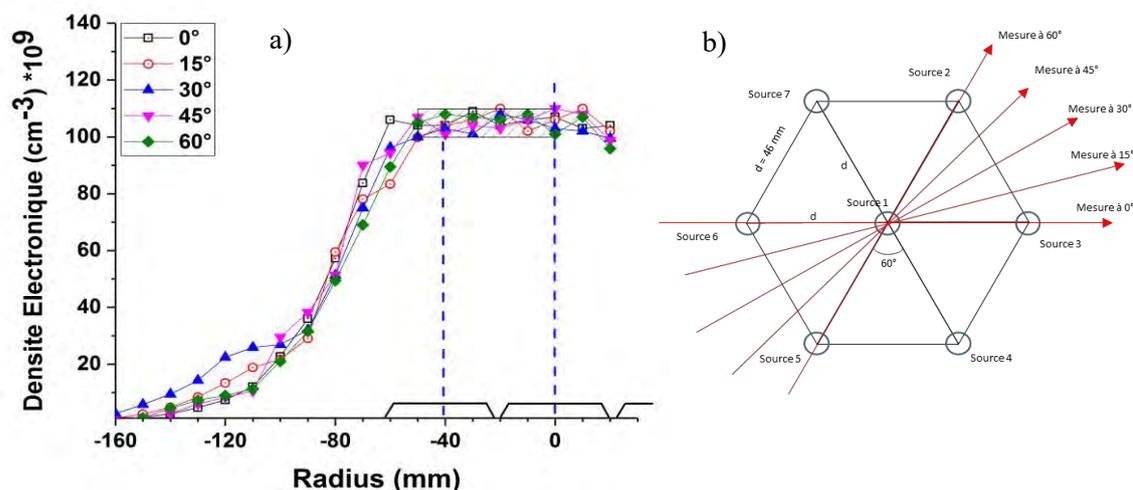


Figure 18. Densité électronique en fonction du rayon, en matrice hexagonale centrée, $n = 7$, avec une rotation axiale de 60° par pas e 15° , pour 50 Pa de dihydrogène, à $z = 50$ mm, 160 W / applicateur. Le schéma de droite représente la position des sources et permet de visualiser les axes de mesure (flèches rouges).

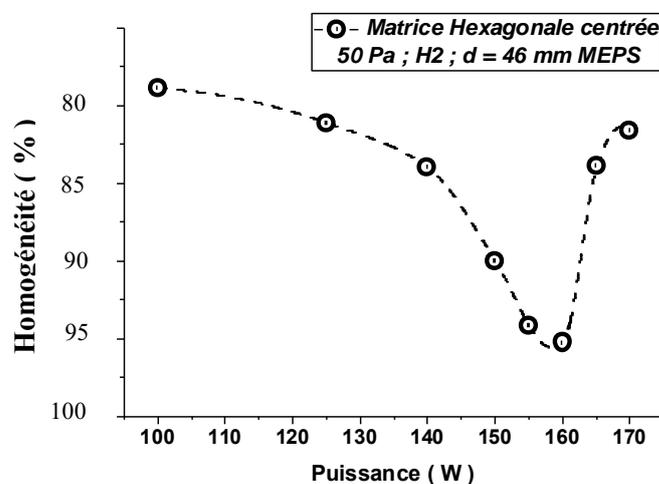


Figure 19. Homogénéité spatiale de la densité électronique en fonction de la puissance microonde transmise par applicateur, en matrice hexagonale centrée $n = 7$, pour 50 Pa H_2 , à $z = 50$ mm.

La Figures 18-a présente les valeurs mesurées de la densité électronique en fonction du rayon avec une rotation de 15° de la matrice sur son axe (protocole identique à celui mis en œuvre en matrice carrée). La Fig. 18-b est une représentation graphique, vue du dessus, de la matrice hexagonale centrée de sept applicateurs, dont les flèches indiquent le sens de circulation linéaire de la sonde de Langmuir.

La Figure 18-a montre une faible variation de densité électronique dans l'espace délimité par le triangle de applicateurs notés (1, 2 et 3) sur la Fig.18-b. Ceci met en évidence d'une part le fort impact de la proximité des applicateurs dans cette configuration sur la répartition de puissance et d'autre part sur la formation d'un plasma homogène très dense.

La Figure 19 présente l'homogénéité de la densité électronique dans un rayon $r = 50$ mm en fonction de la puissance microonde par applicateur. L'homogénéité spatiale en fonction de la puissance microonde transmise est donnée ici à partir de valeurs de n_e mesurées sur un rayon de 50 mm par le rapport (Val min – Val max de n_e / valeur moyenne de n_e).

Ainsi, l'homogénéité s'améliore lorsque la puissance augmente jusqu'à une puissance transmise par applicateurs de 160 W. Puis, elle se dégrade lorsque la puissance microonde dépasse cette valeur. Ceci met bien en évidence un fonctionnement optimum, par configuration matricielle, pour des gammes de puissances microondes adaptées.

2.2.3 Densité électronique en nappe (MEPS)

La densité de puissance appliquée dans la configuration MEPS peut être calculée comme le rapport de la puissance microonde transmise par la totalité des applicateurs sur la surface couverte par la matrice MEPS.

Une matrice carrée de côté « d » aura une surface : $S_c = d^2$; ($d = 8,0$ cm ; $S_c = 64$ cm²).

Une matrice hexagonale aura une surface : $S_h = d^2 \cdot \frac{3\sqrt{3}}{2}$; ($d = 4,6$ cm ; $S_h = 55$ cm²).

La Fig. 20 présente les densités électroniques maximales en fonction des densités de puissances suivant le Tableau 1. L'axe des ordonnées est coupé après une valeur de $2 \cdot 10^{10}$ cm⁻³ pour une représentation des toutes les configurations.

Le Tableau 1 présente les densités de puissance et densité électroniques maximales obtenues suivant les trois configurations matricielles que nous avons présenté ci-dessus en fonction de la puissance microonde transmise par chaque applicateur.

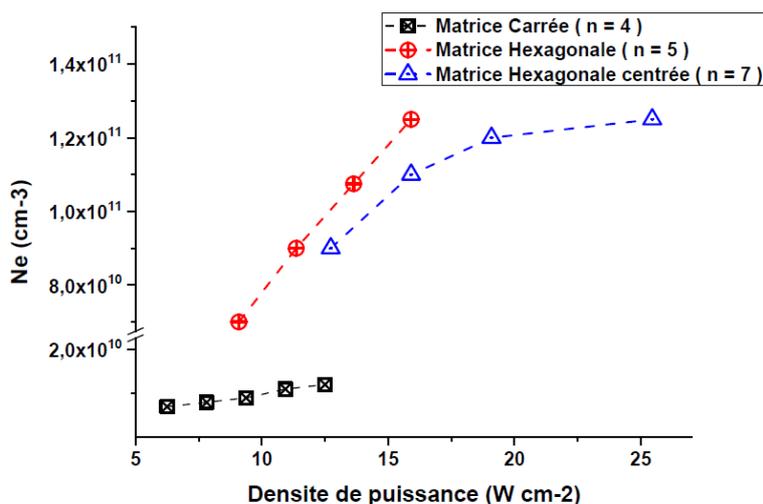


Figure 20. Densité électronique maximale obtenue pour un applicateur unique et en configuration matricielle MEPS, pour 50 Pa de dihydrogène à $z = 50$ mm.

M. carrée (n = 4)			M. hexagonale centrée (n = 5)			M. hexagonale centrée (n = 7)		
P (W)	Densité de puissance (W cm ⁻²)	Ne (10 ⁹ cm ⁻³)	P (W)	Densité de puissance (W cm ⁻²)	Ne (10 ⁹ cm ⁻³)	P (W)	Densité de puissance (W cm ⁻²)	Ne (10 ⁹ cm ⁻³)
100	6	7	100	9	70	100	13	90
125	8	8	125	11	90	125	16	110
150	9	9	150	14	103	150	19	120
175	11	11	175	16	125	200	25	125
200	13	12						

Tableau 1. Densité électronique maximale en fonction des densités de puissance en MEPS

Elles présentent toutes un comportement croissant en fonction de l'augmentation de la densité de puissance. Nous observons une forme de saturation de la densité électronique maximale mesurée en $Z = 50$ mm soit en dessous des zones de densités électroniques importante. Ainsi, à partir d'une densité de puissance de 15 W cm^{-2} , la configuration hexagonale centrée de sept applicateurs sature ce qui n'est pas le cas dans la configuration avec cinq applicateurs.

En effet, le plasma devenant trop dense, l'effet conjugué d'addition et des effets non linéaires vu précédemment augmente la densité électronique alors que d'autre part le plasma va bloquer la propagation des micro-ondes. Ceci se recoupe avec la Fig. 14, où R se situe autour de 0,85, donc macroscopiquement la puissance microonde réfléchie augmente puisque R diminue.

2.2.4 Conclusions

En conclusion de cette partie nous pouvons dire que la configuration matricielle MEPS permet d'obtenir des plasmas denses, de densités électroniques élevées et homogènes sur de grandes surfaces.

Les différentes configurations, carré ou hexagonales centré ($n = 5$ ou 7), ont permis de mettre en évidence l'importance des paramètres géométriques (notamment la distance entre les applicateurs) sur l'optimisation de la densité électronique, l'homogénéité du plasma et de sa répartition en nappe, primordiales pour le traitement de surface planes.

Il apparait que la structure hexagonale centrée avec sept applicateurs est la configuration qui permette d'atteindre les plus hautes valeurs en densité électronique ainsi que les meilleures homogénéité et densité de puissance transmise au plasma.

En tenant compte de la symétrie de cette configuration et en extrapolant, un plasma homogène peut être produit sur une surface de rayon > 50 mm soit entre 80 et 100 cm².

La configuration MEPS permet d'obtenir des plasmas à densité électronique élevée, adaptable aux constituants gazeux et ajustable spatialement. Ceci est obtenu grâce au couple (applicateur ; générateur), à sa configuration matricielle, et qui bénéficie, en plus de son additivité, d'un effet complémentaire non linéaire entre applicateurs voisins.

IV. 3 MEPS POUR LA CROISSANCE DE NCD.

Les principes et méthodes permettant de réaliser la croissance de diamant par MW PE-CVD, ou de manière plus spécifique, la croissance de Nano-Cristallites de Diamants (NCD) ont été présentés dans les Chapitre I et II.

Rappelons ici que le mélange gazeux initial peut être constitué de dihydrogène ainsi que de composés à base de carbone, d'alcanes, d'alcools, de dioxyde de carbone ou encore de dioxygène. Dans notre cas, nous serons limité à de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène.

Le principal intérêt d'associer des plasmas à la CVD est d'obtenir des espèces très réactives suite à la dissociation des espèces moléculaires telles que par exemple l'hydrogène atomique, les radicaux méthyles et CO ou encore l'oxygène atomique [16]–[20]. En effet, rappelons que dans le cas d'un plasma hors équilibre, il n'est pas besoin de générer des réactions avec des températures élevées. L'énergie des électrons est suffisante pour la création des radicaux, tout en permettant de rester dans des conditions de température plus basses qu'en CVD seule.

Les plasmas microondes MEPS produits à l'aide des applicateurs ponctuels microondes que nous avons étudiés ici, sont adaptés à la dissociation moléculaire à faible puissance [21], [22].

Ainsi en tenant compte des conditions spécifiques de croissance de NCD imposées par notre cahier des charges, à savoir, traiter de grandes surfaces, en restant à basse température, les caractéristiques principales recherchées sont : (i) la diminution de l'élévation de température du substrat induite par le plasma ; (ii) une optimisation de la puissance microonde transmise notamment à basse pression et faible puissance microonde permettant l'obtention d'un plasma stable ; (iii) un mélange gazeux (H_2 ; CH_4 ; CO_2) adapté et optimisé à l'obtention de NCD ; (iv) une homogénéité spatiale du plasma (i.e. de la densité électronique) sur de grandes surfaces.

Nous présentons donc dans cette partie les résultats liés à certaines de ces caractéristiques (température et création d'espèces nécessaires à la croissance de NCD) dans des conditions expérimentales particulières mais significatives : en H_2 , H_2/CH_4 et en mélange CH_4/CO_2 en MW – PECVD à 50 Pa.

Il ne s'agit pas ici de faire une analyse poussée des phénomènes mais plus modestement de mettre évidence l'adéquation de ce type de plasma avec les contraintes de la croissance de NCD. Plus précisément nous concentrerons sur : (i) l'élévation de température du substrat induite par le plasma pour un applicateur unique et une matrice carrée de quatre applicateurs (cf. Fig. 1) (ii) la détection par spectroscopie d'émission optique des espèces atomiques et moléculaires créées dans le plasma.

3.1. Température du porte substrat

Pour rappel, le porte substrat a été décrit au-Chapitre. III-2.1 ainsi que la mesure de la température et le mode de chauffage mis en place pour le contrôle de celle-ci.

a) En configuration applicateur « Hi-Wave » unique

Le chauffage du porte substrat, donc du substrat, résulte de l'apport énergétique issu de plusieurs « sources » : (i) des échanges thermiques avec la phase gazeuse (gaz chauds, bombardement ionique si existant, ...) (ii) des microondes, (iii) du système de chauffage de type résistif en face arrière du porte substrat.

La Figure 21 présente les mesures de températures obtenues à l'aide d'un thermocouple de type K, isolé électriquement du plasma et introduit dans le porte substrat (cf. Chapitre III.2.1)

Les températures ont été relevées pour des plasmas stables entre 60W et 200W, à une pression totale de 50 Pa, en fonction de l'altitude (z), en H₂ pur ainsi que pour un mélange H₂ / CH₄ (97sccm/3sccm). Rappelons ici que la mesure de température est réalisée en continu. Celle-ci est, en moyenne, stabilisée au bout de 10 min de plasma (la durée de nos procédés plasma de croissance est d'une dizaine d'heures, ces mesures sont celles atteintes en 30 minutes).

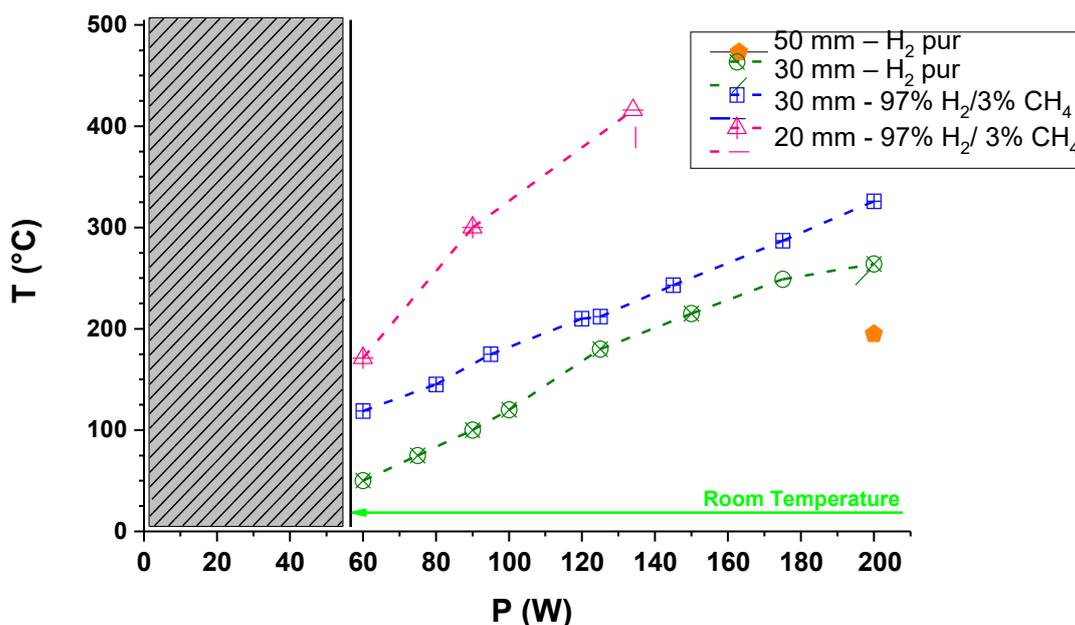


Figure 21. Température du porte substrat à différentes positions (z) et deux mélanges gazeux pour un applicateur et une pression totale de 50 Pa.

La partie grisée rayée représente le domaine non exploitable car le plasma est soit instable soit ne peut être amorcé. Une flèche verte indique la température ambiante (22°C). La température évolue quasi linéairement en fonction de la puissance microonde transmise au plasma (la puissance réfléchie étant minimisée pour être nulle ou négligeable).

L'apport de méthane dans le mélange gazeux induit une augmentation de la température. Les températures relevées étant toujours inférieures à 500°C, le contrôle extérieur par un système de chauffage résistif trouve ici sa pleine justification afin d'ajuster et d'atteindre la température déterminée pour le procédé. L'impact du positionnement en (z) apparaît très important sur la température.

b) En configuration matricielle (MEPS)

Deux configurations de matrice étudiées plus haut (Fig.1) sont présentées ici : la matrice carrée (quatre applicateurs) et la matrice hexagonale centrée (sept applicateurs). Ici le porte substrat est positionné à $z = 50$ mm.

La Figure 22 présente l'évolution de la température du porte substrat en fonction de la puissance microonde totale transmise. Rappelons ici que la mesure de température s'effectue à l'aide d'un thermocouple placé dans le porte substrat (Chap. III-2.5). D'autre part, compte tenu des temps de process (plusieurs heures), nous considérerons que la température est homogène sur toute la surface.

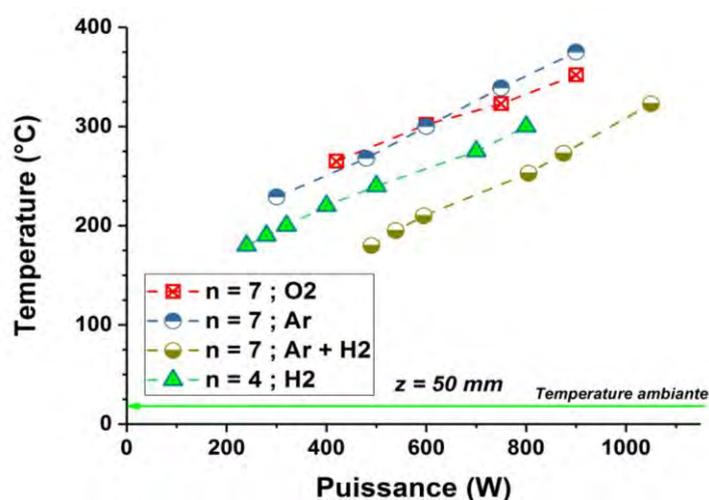


Figure 22. Température du porte substrat à $z = 50$ mm en configuration matricielle de (n) applicateurs microondes (50Pa).

Pour chaque mélange gazeux la puissance réfléchiée est minimisée par « adaptation de fréquence ». Comme précédemment, la nature des gaz entrants joue un rôle important, qu'ils soient atomiques ou moléculaires. Ils sont l'image des mécanismes internes du plasma. Par exemple, l'utilisation d'Argon pur abouti une température du porte substrat plus élevée qu'un mélange Ar (70%) /H₂ (30%).

Dans tous les cas, la température augmente quasi linéairement en fonction de la puissance microonde transmise et reste inférieure à 500°C. Ceci justifie, ici aussi l'apport de chauffage résistif afin d'ajuster et d'atteindre la température déterminée pour le procédé.

3.2. Détection en OES visible (300 – 900 nm)

a) Mélange de dihydrogène et de méthane

Le mélange gazeux utilisé pour la croissance MW-PECVD de diamant est composé de CH₄ (< 6%) dans du H₂ et dans certains cas il est possible de modifier les conditions de croissance par l'ajout de CO₂ [23], [22], [24]. La détection des raies d'émission atomiques et moléculaires est un outil efficace de vérification de la présence des espèces décrites comme nécessaires à la croissance des NCD (Chap. II.3.2). Les raies et bandes d'émissions choisies sont présentées ci-dessous (Tableau 2).

Hydrogène atomique, série de Balmer. [25]		Molécule CH, bandes [26], [27]	
3 → 2	H α : 656,2 nm	A ² Δ – X ² Π noté CH A → X	422,0 - 431,5 nm ;
4 → 2	H β : 486,1 nm		434,6 - 434,8 nm ;
5 → 2	H γ : 434,0 nm		424,2 - 424,4 nm ; 423,5 – 423,8 nm.
6 → 2	H δ : 410,1 nm	B ² Δ – X ² Π noté CH B → X :	404,0 – 408,5 nm ; 397,2 nm ; 393,5 nm.

Tableau 2. Table des longueurs d'ondes prises en compte en MEPS pour NCD

- Raies d'hydrogène atomique

La composition du mélange gazeux est majoritairement constituée de dihydrogène qui est source de l'hydrogène atomique. Cependant, la dissociation du peu de méthane présent dans le mélange conduit à la présence de radicaux méthyl et de fait, à la production d'hydrogène atomique ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$).

La Figure 24 présente la variation relative normalisée de l'émission de la raie H_α , issue de la première excitation de l'atome d'hydrogène, en fonction de la puissance microonde (identique pour chaque applicateur microonde) et de la pression totale, dans le cas d'une configuration matricielle carrée. Elle se divise en plusieurs zones distinctes.

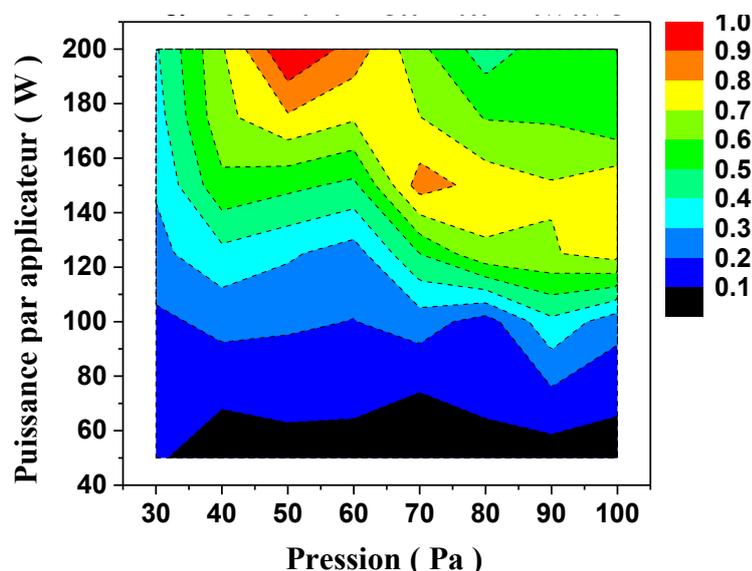


Figure 24. Intensité relative de la raie d'émission H_α (maximale en rouge, minimale en noir), en fonction de pression totale ($\text{H}_2\text{-CH}_4$; 97sccm - 3sccm), et de la puissance microonde transmise par source en MEPS carrée.

La première, noire, à basse puissance correspond à un plasma instable. Quelle que soit la pression, rappelons que l'obtention d'un plasma stable dans cette configuration en matrice carrée nécessite au moins une puissance transmise au plasma de 75 W.

Quand le plasma est stable, ($P > 75 \text{ W}$), nous pouvons différencier deux zones : l'une en dessous de 0,5 (bleue, verte) quelle que soit la pression, la puissance microonde se transmet difficilement au plasma ; (ii) et l'autre au-dessus de 0,7 (jaune, rouge), la puissance microonde se transmet bien, voire totalement au plasma.

Pour notre cas, appliqué à la croissance de diamant, le choix se portera donc vers les paramètres optimaux (maximum de H_{α} , « marqueur » qui sera le plus présent), dans la zone rouge, soit une pression totale de 50 Pa pour une puissance transmise au plasma de 200W.

La présence des raies H_{β} , H_{γ} , H_{δ} de l'hydrogène atomique de la série de Balmer a été détectée de manière significative, les deux dernières seront utilisées comme références (Fig.27 et 28).. (Nota : des résultats obtenus en CH_4/CO_2 , sans ajout de H_2 , non présentés ici, montrent aussi la présence de ces mêmes raies, mettant en évidence la présence d'hydrogène atomique par la dissociation du CH_4). Il est possible d'en déduire alors que les collisions électroniques sont suffisantes pour dissocier le dihydrogène ainsi que pour obtenir une radiation émissive par désexcitation.

- Bandes moléculaires CH

Le mélange de gaz entrant est composé de trois pourcents de méthane dans du dihydrogène. Ce taux de mélange est connu pour être efficace pour la croissance de couche de diamant [28]. La Figure 25 présente un relevé du spectre d'émission entre 434 et 435 nm où il est possible d'obtenir en plus de la raie d'émission H_{γ} les raies de CH (A-X). Le spectre a été relevé en une fois. Les valeurs d'intensité d'émission de CH (A-X) sont zoomées (encart) sur l'axe des ordonnées droit pour plus de lisibilité.

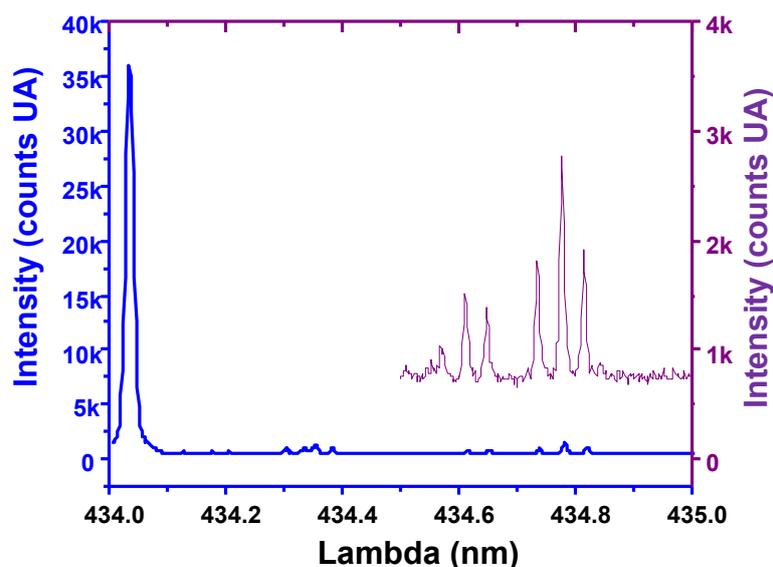


Figure 25. Spectre d'émission avec H_2-CH_4 (97sccm/3sccm) en MEPS carré (50 Pa). avec en insert le zoom de 434,45 à 435 nm (échelle de droite) pour les raies de CH.

La Figure 26 présente le spectre obtenu dans les mêmes conditions que la Figure 25, ici en bleu, ainsi que le spectre calculé par la base de données LIFBASE pour une température de 4000K. Ainsi dans cette gamme de longueur d'onde, la raie H δ à 410,01 nm est clairement identifiée. L'identification des raies CH(B-X) sont réalisées à l'aide du spectre calculé par la base de données LIFBASE.

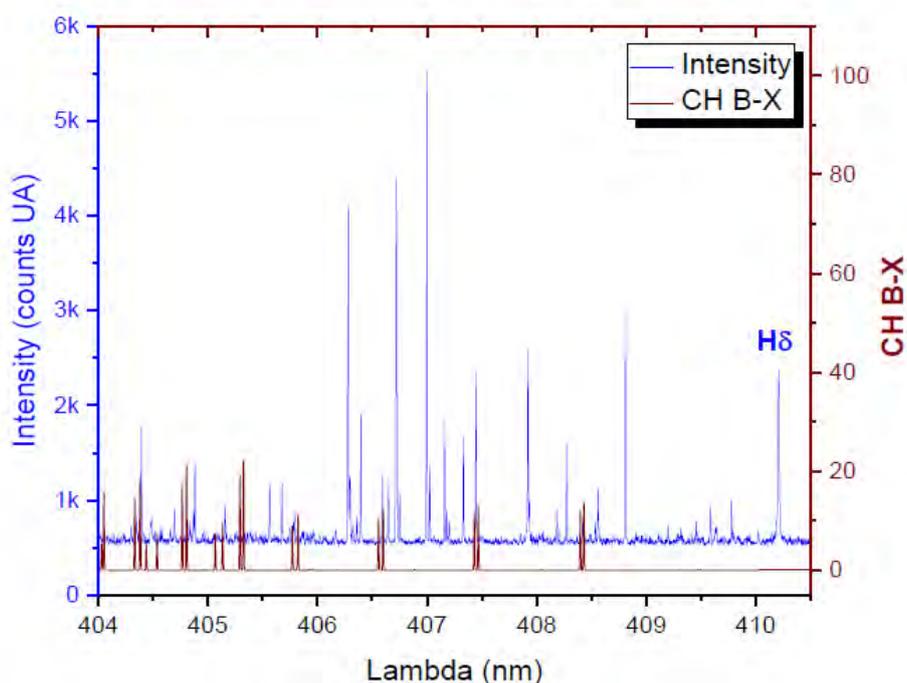


Figure 26. Spectre d'émission (bleu) en H₂-CH₄ (97sccm/3sccm) en MEPS carré et spectre calculé par LIFBASE CH (B-X) à 4000K (échelle de droite).

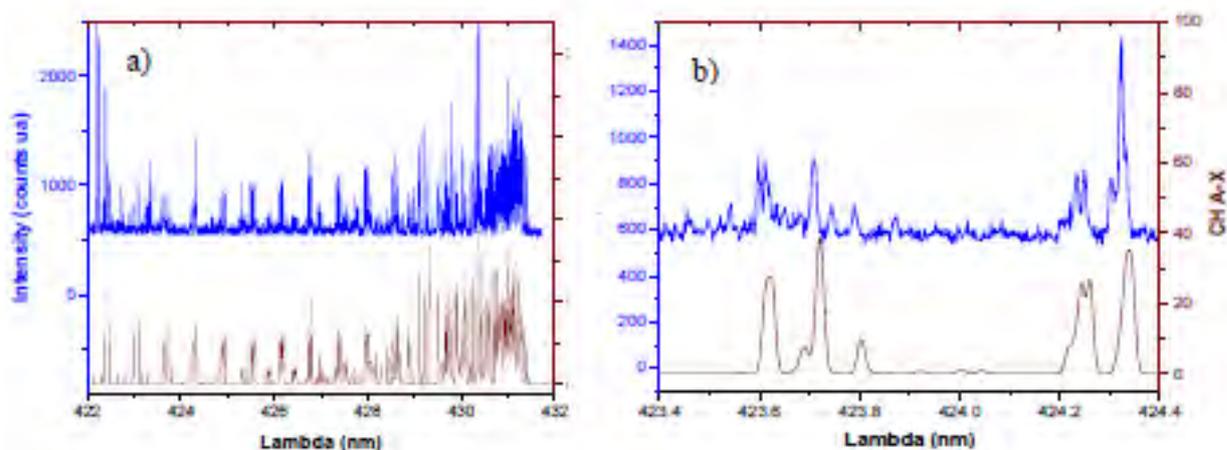


Figure 27. Spectre d'émission de la bande CH(A-X) (bleu) et spectre LIFBASE (CH 4000K) en H₂-CH₄ (97sccm/3sccm) en MEPS carré.

Cependant c'est dans la gamme 422.00 – 432.00 nm et 393.00 – 397.00 nm que nous identifierons de manière plus fine les raies et les bandes de CH(A-X) et CH(B-X) respectivement (Figures 27 et 28 respectivement), toujours par comparaison aux spectres synthétiques obtenus par LIFBASE à 4000 K.

La Figure 27-a présente la bande du CH(A-X) relevé (bleu) et synthétisé (brun). Ces derniers sont normalisés à 100 pour la raie la plus intense de la bande CH(A-X) de 431,5 nm [26], [27]. La Figure 27-b présente un zoom de celles-ci sur 1 nm. L'accord est parfait entre les spectres mesurés et calculés.

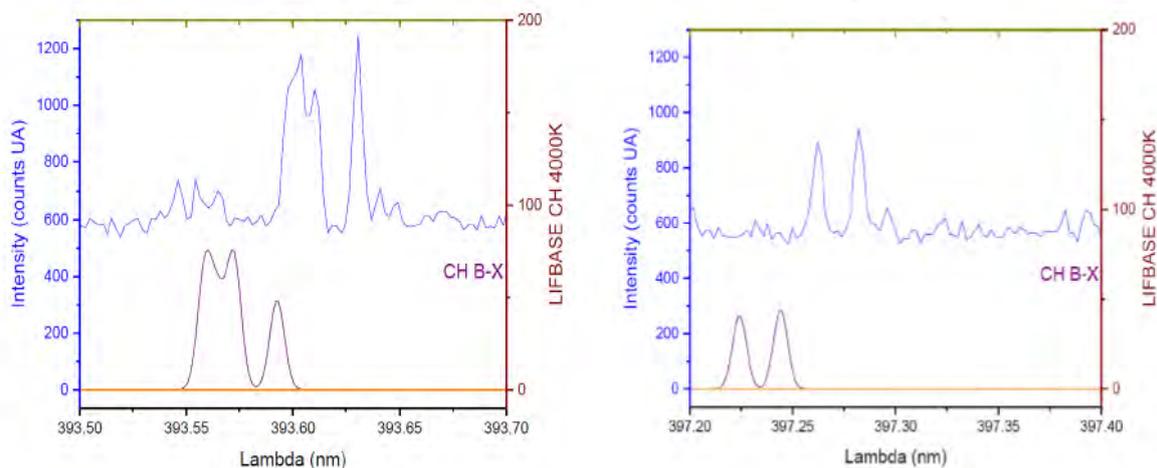


Figure 28. Spectres en H₂-CH₄ (97sccm/3sccm) en MEPS carrée CH B-X relevés (bleu) et synthétisés LIFBASE (CH 4000K ; violet).

Cette même méthode est appliquée pour les raies CH(B-X) présentées sur la Figure 30 pour deux gammes de longueur d'onde : 393.50 nm – 393.70 nm et 397.20 – 397.40 nm.

L'écart en longueur d'onde entre les valeurs mesurées et calculées (≈ 0.0375 nm) a été laissée sans correction. (même avec environ 0,2 nm l'identification est parfaite).

L'allure des pics, ainsi que les écarts entre eux permet d'affirmer la bonne adéquation des spectres calculés et mesurés. Ainsi, nous pouvons admettre que les données de LIFBASE à 4000K pour l'émission des bandes de CH sont dans une bonne correspondance et que les bandes CH ont donc bien été identifiées dans ce type de plasma.

b) Addition de CO₂ dans le mélange gazeux entrant

Dans le cas de la croissance de diamant en PECVD, l'introduction de CO₂ est souvent utilisée pour augmenter les vitesses de croissance et/ou modifier les structures cristallines [29], [30].

Mais souvent dans ces cas, la puissance micro-onde injectée est beaucoup plus importante que celles mise en œuvre dans nos configurations MEPS. En configuration matricielle MEPS hexagonale centrée, nous avons utilisé un mélange gazeux sans dihydrogène, uniquement constitué de méthane et de dioxyde de carbone : CH₄ / CO₂ (26 sccm/14 sccm ; 50 Pa). Ce mélange sera présenté dans diagramme de Bachmann [28] (Chap. II.3.2) et dans le Chapitre suivant, consacré à la croissance des NCD. Nous verrons que cette condition particulière permet de réaliser la croissance des NCD.

La Figure 29 présente le spectre d'émission dans le visible réalisé avec un spectromètre large gamme choisi pour balayer l'identification des bandes de CH et les raies de l'oxygène.

L'identification des raies se limite aux raies atomiques et aux têtes de bandes moléculaires. Dans cette configuration, avec un mélange gazeux sans dihydrogène, les raies H_α et H_β sont clairement identifiables. De plus, les têtes de bandes (CH et CO) sont présentes. Nous observons l'apparition des raies de l'oxygène atomique à 777,2 nm et 844 nm.

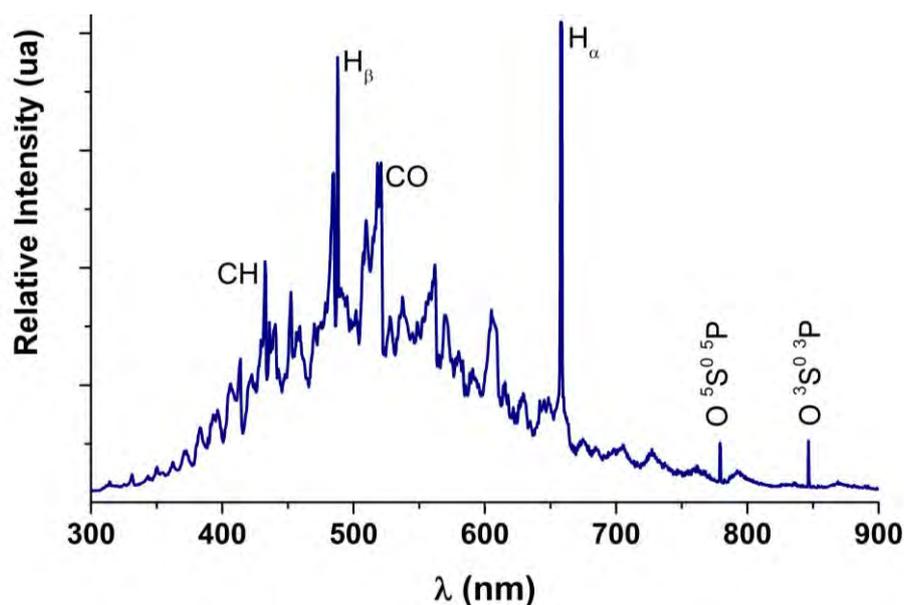


Figure 29. Spectre d'émission optique en CH₄-CO₂ (34/ 16sccm) en MEPS hexagonale centrée.

Dans cette configuration matricielle et ce type de mélange gazeux et donc sans H_2 , nous mettons en évidence la présence de l'hydrogène atomique et de l'oxygène atomique. (issu de la dissociation du CO_2).

Nous ne pouvons cependant pas affirmer qu'il n'y pas de recombinaison sous forme de ($OH - A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) qui serait visible entre 300 nm et 310 nm [26]. La présence de ces espèces s'avère être d'un grand potentiel pour la croissance CVD car l'hydrogène et l'oxygène atomique participent aux mécanismes de gravures du carbone graphitique pendant la croissance de diamant.

IV.4 CONCLUSIONS

Dans ce Chapitre, nous nous sommes efforcés de présenter trois parties, (i) un suivi de l'évolution de la densité électronique et une modélisation analytique à partir des données du Chapitre III sur un applicateur microonde ; (ii) un suivi des évolutions de la densité électronique dans le cadre de géométries matricielles MEPS d'applicateurs microondes ; (iii) une caractérisation dans un cadre particulier de la CVD pour la croissance de couche de diamant en vue du Chapitre IV.

Nous avons montré que le volume de plasma créé par chaque applicateur présente une symétrie de révolution autour de l'axe de chaque applicateur. D'autre part il apparait que volume de plasma de densité électronique supérieure à la densité électronique critique peut être important et suffisant pour modifier la propagation des microondes (déviations des ondes).

Rappelons ici que le système « d'adaptation en fréquence » apporte une solution de réduction de la puissance microonde réfléchie comme montré dans le Chapitre III. Ainsi, avec ce système, la puissance microonde transmise au plasma peut être maximisée.

En configuration matricielle MEPS plane, nous avons présenté deux organisations, (i) carrée et (ii) hexagonale centrée. Dans cette dernière, nous avons exploité une possibilité de sept applicateurs.

Il en résulte un effet de synergie sur la répartition spatiale de la densité électronique qui dépasse la simple somme algébrique des contributions de chacun des applicateurs constituant la matrice, chaque plasma issu d'un applicateur influençant et étant influencé directement ses proches voisins.

Il apparaît ainsi que l'obtention d'un plasma homogène dans une configuration matricielle sur une surface étendue nécessite de trouver le bon compromis entre la puissance microonde appliquée sur chaque applicateur et la distance entre eux (maillage). Ceci devant être relativisé en fonction de la constitution du mélange gazeux et de la pression totale.

Enfin, nous avons étudié le comportement d'un mélange gazeux de dihydrogène, méthane et dioxyde de carbone en procédé PECVD pour la croissance de diamant. Il apparaît ainsi que la configuration MEPS à basse puissance microonde permettra d'avoir des substrats à $T < 500^{\circ}\text{C}$.

De plus, l'étude succincte en spectrométrie optique d'émission de la dissociation moléculaire des mélanges gazeux qui seront mis en œuvre au chapitre V a permis de mettre en évidence qu'il est possible dans ces conditions d'obtenir la présence significative des espèces réactives qui seront nécessaires à la croissance de diamant.

Nous abordons le chapitre V en ayant la certitude qu'il sera possible de réaliser des croissances sur de grandes surfaces (80 à 100 cm²), à faible puissance microonde (maximum 200 W par applicateur et basse température ($< 500^{\circ}\text{C}$)).

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] S. Nakayama, « ECR (electron cyclotron resonance) plasma for thin film technology », *Pure Appl. Chem.*, vol. 62, n° 9, p. 1751-1756, janv. 1990, doi: 10.1351/pac199062091751.
- [2] Y. Glukhoy, M. Rahman, G. Popov, A. Usenko, et H. J. Walitzki, « Characterization of a high-density plasma immersion ion implanter with scaleable ECR large-area plasma source », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 196, n° 1-3, p. 172-179, juin 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.177.
- [3] L. Celona, « Microwave Coupling to ECR and Alternative Heating Methods », 2014, doi: 10.5170/CERN-2013-007.443.
- [4] P. Leempoel *et al.*, « Distributed electron cyclotron resonance plasma: A technology for large area deposition of device-quality a-Si:H at very high rate », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 20, p. 6853-6857, août 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.045.
- [5] P. Raynaud, « Cleaning of silicon surfaces by argon microwave multipolar plasmas excited by distributed electron cyclotron resonance », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 11, n° 3, p. 699, mai 1993, doi: 10.1116/1.586775.
- [6] J. Wang, I. Florea, P. V. Bulkin, J. Maurice, et E. V. Johnson, « Using MDECR-PECVD to study the impact of ion bombardment energy on microstructural properties of $\mu\text{-Si:H}$ thin film grown from an SiF_4/H_2 chemistry », *Phys. Status Solidi C*, vol. 13, n° 10-12, p. 782-785, déc. 2016, doi: 10.1002/pssc.201600049.
- [7] L. Latrasse, « Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle », Université Joseph Fourier, 2006.
- [8] L. Latrasse, A. Lacoste, J. C. Sánchez-López, A. Bès, M. Rayar, et J. Pelletier, « High deposition rates of uniform films in tetramethylsilane-based plasmas generated by elementary microwave sources in matrix configuration », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 16, p. 2343-2349, mai 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.02.121.
- [9] L. Latrasse, N. Sadeghi, A. Lacoste, A. Bès, et J. Pelletier, « Characterization of high density matrix microwave argon plasmas by laser absorption and electric probe diagnostics », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, n° 17, p. 5177-5186, sept. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/17/024.
- [10] L. Latrasse, A. Lacoste, J. Sirou, et J. Pelletier, « High density distributed microwave plasma sources in a matrix configuration: concept, design and performance », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 16, n° 1, p. 7-12, févr. 2007, doi: 10.1088/0963-0252/16/1/002.
- [11] G. Lotito, T. Nelis, Ph. Guillot, et D. Günther, « Characterization of argon metastable species as function of time, space, and current of a pulsed dc glow discharge », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, n° 8, p. 619-626, août 2011, doi: 10.1016/j.sab.2011.06.009.
- [12] D. C. Barbosa, F. A. Almeida, R. F. Silva, N. G. Ferreira, V. J. Trava-Airoldi, et E. J. Corat, « Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, n° 10, p. 1283-1288, oct. 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2009.05.002.
- [13] Y. Liu, C. Liu, Y. Chen, Y. Tzeng, P. Tso, et I. Lin, « Effects of hydrogen additive on microwave plasma CVD of nanocrystalline diamond in mixtures of argon and methane », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 13, n° 4-8, p. 671-678, avr. 2004, doi: 10.1016/j.diamond.2003.11.088.

- [14] A. Tallaire *et al.*, « Effect of argon addition on the growth of thick single crystal diamond by high-power plasma CVD: Effect of Ar addition on growth of thick single crystal diamond », *Phys. Status Solidi A*, vol. 208, n° 9, p. 2028-2032, sept. 2011, doi: 10.1002/pssa.201100017.
- [15] Y. Tzeng et Y. K. Liu, « Diamond CVD by microwave plasmas in argon-diluted methane without or with 2% hydrogen additive », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, n° 3-7, p. 261-265, mars 2005, doi: 10.1016/j.diamond.2004.11.012.
- [16] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, et R. Messier, « The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Mater. Res.*, vol. 5, n° 11, p. 2305-2312, nov. 1990, doi: 10.1557/JMR.1990.2305.
- [17] C. Gómez-Aleixandre, M. M. García, O. Sánchez, et J. M. Albella, « Influence of oxygen on the nucleation and growth of diamond films », *Thin Solid Films*, vol. 303, n° 1-2, p. 34-38, juill. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00090-4.
- [18] T. P. Mollart et K. L. Lewis, « Optical-quality diamond growth from CO₂-containing gas chemistries », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 8, n° 2-5, p. 236-241, mars 1999, doi: 10.1016/S0925-9635(98)00268-4.
- [19] T. Gries, L. Vandenbulcke, S. de Persis, O. Aubry, et J. L. Delfau, « Diagnostics and modeling of CH₄ – CO₂ plasmas for nanosmooth diamond deposition: Comparison to experimental data », *J Vac Sci Technol B*, vol. 27, n° 5, p. 12, 2009.
- [20] L. Vandenbulcke, T. Gries, S. de Persis, C. Met, O. Aubry, et J. L. Delfau, « Molecular beam mass spectrometry and modelling of CH₄–CO₂ plasmas in relation with polycrystalline and nanocrystalline diamond deposition », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 19, n° 7-9, p. 1103-1116, juill. 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2010.03.018.
- [21] M. Rayar, H. Le Quoc, A. Lacoste, L. Latrasse, et J. Pelletier, « Characterization of hydrogen microwave plasmas produced by elementary sources in matrix configuration », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 18, n° 2, p. 025013, mai 2009, doi: 10.1088/0963-0252/18/2/025013.
- [22] H.-A. Mehedi *et al.*, « Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor », *Diam. Relat. Mater.*, vol. 47, p. 58-65, août 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.05.004.
- [23] S. I. Shah et M. M. Waite, « Effect of oxygen on the nucleation and growth of diamond thin films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 26, p. 3113-3115, déc. 1992, doi: 10.1063/1.107977.
- [24] B. Baudrillart *et al.*, « Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor: Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 11, p. 2611-2615, nov. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532276.
- [25] « NIST ASD Output_ Lines H .pdf », *NIST Physical measurement laboratory*. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [26] R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, « Identification of Molecular Spectra.pdf ». University Printing House Cambridge, 1984.
- [27] « Lifbase Spectroscopy Tool », *SRI International*. <https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/>
- [28] P. K. Bachmann, D. Leers, et D. U. Wiechert, « Diamond Chemical Vapor Deposition », *J. Phys. IV*, vol. 02, n° C2, p. C2-907-C2-913, sept. 1991, doi: 10.1051/jp4:19912109.

- [29] A. Higa, A. Hatta, T. Ito, M. Toguchi, et A. Hiraki, « Effect of CO₂ Addition on Diamond Growth by DC Arc Plasma Jet Chemical Vapour Deposition », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° Part 1, No. 1A, p. 216-220, janv. 1996, doi: 10.1143/JJAP.35.216.
- [30] Y. Muranaka, H. Yamashita, et H. Miyadera, « Synthesis of polycrystalline diamond films in C₂H₂ and CO/C₂H₂ systems », p. 11.

Chapitre V.

Films de Diamant nanocristallins

Croissances et propriétés (MW PE- CVD en MEPS)

Présentation du Chapitre V

Ce chapitre présente l'étude de la croissance de couches minces de diamant nanocristallin (NCD) par procédé plasma MEPS MW PECVD.

Une rapide introduction rappelle les conditions recherchées pour obtenir la croissance de NCD et les limitations actuelles. Elle pose les bases, étape par étape, des problématiques qui devront être dépassées pour obtenir la croissance d'un film de NCD.

La préparation des substrats est une étape primordiale à l'initiation de la croissance de NCD. Ainsi la description et la préparation des surfaces sera présentée pour chaque type de substrats étudiés (voir aussi Chap. III.3.2), à savoir :

- Silicium,
- Silicium structuré « 3D »,
- Couches métalliques PVD déposées sur Si
- Aciers inoxydables massifs nus et avec couche métallique d'interface.

La croissance de diamant est ensuite décrite et étudiée sur les substrats de référence en silicium dans les conditions de basse pression, en fonction de la température et du mélange gazeux (position sur le diagramme de Bachmann).

Nous montrerons ici que les plasmas MEPS MW PECVD à basse pression, basse température et basse puissance ont des comportements similaires à ceux décrits dans la littérature et réalisés à haute pression, haute température [1] et fortes puissances [2]–[4] en apportant une réflexion sur la dépendance de la vitesse de croissance en fonction de la température et de la quantité d'oxygène présente dans le mélange gazeux.

Nous présentons ensuite, les résultats obtenus sur les couches de NCD élaborées à une température de 350°C et une pression de 30 Pa sur des couches métalliques déposées par PVD (sur les substrats de Silicium), sur les substrats en acier inoxydable et sur les substrats de silicium structurés 3D.

CHAP. V. CROISSANCE DE NANO-CRISTALLITES DE DIAMANT (NCD)

V.1 INTRODUCTION.....	211
V.2 ENSEMENCEMENT DES SUBSTRATS	215
V.2.1. SUBSTRAT DE REFERENCE (SILICIUM)	215
V.2.2 COUCHES METALLIQUES DEPOSEES SUR SUBSTRATS SILICIUM	216
V.2.3 SUBSTRATS EN ACIERS INOXYDABLES.....	216
V.2.4 SUBSTRAT SILICIUM EN STRUCTURES EN 3D	216
V.3 CROISSANCE SUR SILICIUM	220
V.3.1 CARACTERISATION PARAMETRIQUE DE LA CROISSANCE	222
V.3.1.1 STRUCTURES DES COUCHES	222
V.3.1.2 Analyse chimique (XPS)	224
V.3.1.3 Spectroscopie Raman	227
V.3.2. VITESSE DE CROISSANCE DES COUCHES DE NCD	229
V.3.2.1 INTRODUCTION	229
V.3.2.2 VITESSE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA T ET DU TAUX DE CO ₂	231
A) ANALYSE DE LA VITESSE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	232
B) ANALYSE DE LA VITESSE DE CROISSANCE DE NCD AVEC INTRODUCTION DE CO ₂ ..	238
V.3.2.3 DISCUSSION	240
V.3.3 RUGOSITE DE SURFACE DES COUCHES DE NCD EN MEPS	244
V.3.4 HOMOGENEITE DE SURFACE.....	249
V.4 CROISSANCE DE NCD SUR METAUX	250
V.4.1 COUCHES METALLIQUES (W, TA, CR) PVD SUR SI.....	251
V.4.2 SUBSTRATS D'ACIERS INOXYDABLES MASSIFS	251
V.4.3 ACIER INOXYDABLE ET COUCHE D'INTERFACE	258
V.5 CROISSANCE SUR SILICIUM STRUCTURE 3D.....	263
V.5.1 DESCRIPTION DES STRUCTURES 3D.....	263
V.5.2 DENSITE D'ENSEMENCEMENT DES STRUCTURES 3D	264
V.5.3 CARACTERISATION ET INTERPRETATION DES FILMS DE NCD.....	268
V.5.3.1 CONDITION D'ELABORATION DES NCD SUR LES LA STRUCTURE « 3D »	268
V.5.3.2 DESCRIPTION DES COUCHES NCD SUR SI « 3D »	270
V.5.3.3 INTERPRETATION – MODELE DE CROISSANCE EN SURFACE	275
V.5.4 CONCLUSION SUR LA CROISSANCE NCD SUR LES STRUCTURES 3D.....	279
V.6 CONCLUSIONS	280
BIBLIOGRAPHIE :	283

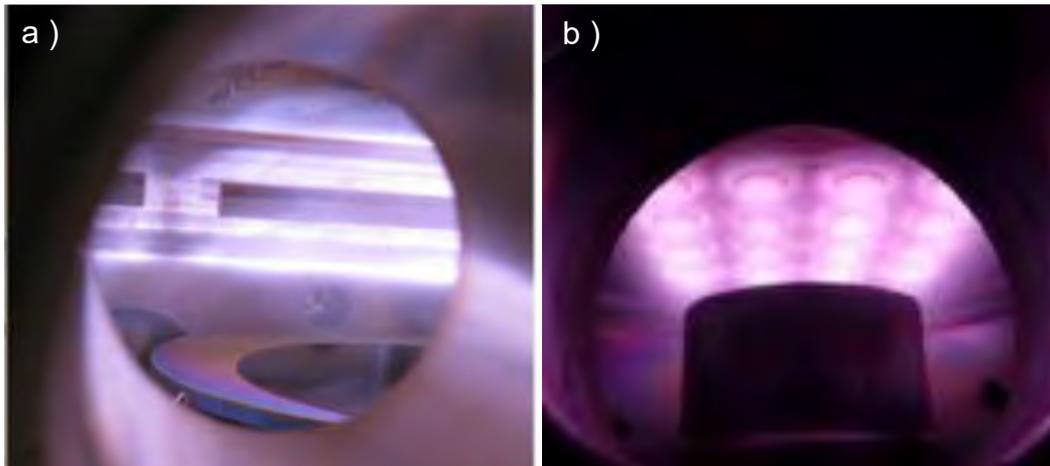
V.1 INTRODUCTION

Sa dureté inégalée (Mohs 10 ; Vickers 80-90 GPa [5]) sa faible friction (Coefficient de frottement $\text{COF}_{\text{NCD}} < 0,1$ [6], [7]) et sa conductivité thermique ($20 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ @ 300 K ; $10 \text{ W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ @ 500 K [8]) rendent le diamant attrayant pour de nombreuses applications, notamment mécaniques. L'utilisation du diamant en couche mince a pris de plus en plus d'ampleur avec, notamment, la mise au point de protocoles permettant des taux de croissance élevés par élaboration CVD à filament chaud (HF-CVD) [9], [10], comme décrit dans le Chapitre II. La technologie HF-CVD fonctionne à des températures de substrat élevées : de l'ordre de 700°C à 900°C . De ce fait, cela limite la liste des matériaux susceptibles de recevoir ce type de dépôt (les matériaux thermosensibles en sont exclus).

Au cours des dernières années, les développements dans le domaine de la CVD assistée par plasma microonde (MW-PE-CVD), ont rendu possible la croissance de « diamant CVD » à des températures de substrat beaucoup plus basses ($<400^\circ\text{C}$) [2], [11]. Ces développements concernent principalement la croissance de diamant micro-cristallin (MCD), poly-cristallin (PCD) et nano-cristallin (NCD). Contrairement au PCD, le NCD présente une faible rugosité de surface tout en conservant des propriétés mécaniques similaires [12]–[14] Ainsi, il apparaît que ces films (avec ces propriétés) sont d'un grand intérêt pour les applications dans les domaines non exhaustifs des couches protectrices pour les outils de coupe, des dispositifs MEMS, des couches thermo-conductrices dans les dispositifs fortes puissances ainsi que celui des revêtements de pointes AFM [15]

Différentes approches ont été mises en œuvre afin d'obtenir des dépôts de NCD à basse température sur de grandes surfaces.

Ainsi, une configuration linéaire a montré son aptitude à déposer des NCD à basse température sur de grandes surfaces de substrat (Fig. 1-a). Ce procédé utilise le phénomène d'onde de surface, à savoir la propagation de l'onde hyperfréquence à l'interface entre le plasma et un diélectrique. Rappelons ici, que dans ce genre de configuration, les densités plasmas sont limitées par la densité critique. Une autre approche utilisant un ensemble de sources non plus



*Figure 1. Configurations MW PE CVD pour la croissance de diamant
a) linéaire et b) matricielle (4 par 4)*

linéaires mais coaxiales a été utilisée pour obtenir des dépôts de NCD à basse température sur de grandes surfaces [4], [11], [16] (Fig. 1-b).

Dans les deux approches, la possibilité de produire un traitement de grande surface transférable industriellement est quelque peu compromise par un besoin de puissance par unité de surface élevé. Ceci induit, de fait, un besoin de répartiteurs de puissance et de systèmes d'adaptation d'impédance trop complexes à gérer. De plus, dans le cadre d'applications industrielles il faudra aussi être capable de réaliser des dépôts conformes sur des substrats structurés, avec des rapports d'aspect élevé (1:10) Ces derniers détermineront les limites du procédé.

Notons, d'autre part, que les substrats à motifs tridimensionnels sont un outil très utile pour l'étude et la modélisation de la croissance par PECVD [17], qui n'est pas encore entièrement comprise pour des substrats industriels dont la rugosité, la géométrie imposent des facteurs de forme élevés.

Flöter et al. [18] en 1995, ont montré qu'il y avait une forte dépendance de la densité de nucléation en fonction de l'orientation de la surface en utilisant un traitement plasma sur un échantillon de silicium structuré polarisé. La croissance du diamant est très faible voire nulle sur la paroi latérale des tranchées alors que le fond des tranchées peut être recouvert de diamant pour des rapports d'aspect atteignant 7, avec une épaisseur de film maximale liée essentiellement à la largeur de la tranchée plutôt qu'à sa profondeur.

Dans cette étude, la croissance en MW PE-CVD a été effectuée à des températures élevées (750°C - 900°C) et une pression de 4000 Pa.

Monteiro et Liu [19] ont étudié en 2003 l'effet d'un prétraitement DLC de surfaces structurées sur la croissance de diamant. Ils ont obtenu une croissance homogène et conforme sur des structures présentant un rapport d'aspect inférieur à 1. Les conditions de dépôt exactes n'ont pas été rapportées dans ce travail, mais à partir de la structure cristalline on peut conclure que la température du substrat dépassait 500°C.

D'autre part, Ralchenko et al. ont rapporté en 2004 [20], toujours dans le contexte de la croissance de gros cristaux de diamant, que l'ensemencement avec des particules de diamant dans un bain à ultra-son a donné de meilleurs résultats de conformité sur les structures 3D que ceux obtenus avec la méthode de prétraitement en polarisation proposé plus haut.

En 2001, Eaton et al. [17] ont modélisé le rôle de l'oxygène sur la croissance conforme de diamant sur des structures 3D. Ainsi, lorsque de l'oxygène est ajouté au mélange gazeux ils prévoient (en raison de la plus grande durée de vie des radicaux OH, comparée à celle de l'hydrogène atomique), un meilleur taux de recouvrement des surfaces.

Cependant, même si des informations intéressantes émergent en effet de ces publications, aucune n'aborde explicitement le dépôt à basse température de diamant nano-cristallin (NCD) sur des surfaces structurées.

Dans ce chapitre, il s'agit donc d'étudier les conditions de croissances de NCD sur différents types de substrats avec en point de mire la démonstration applicative de la croissance de NCD sur des substrats en acier inoxydable et des structures en trois dimensions.

En effet, ceci correspond à des pièces mécaniques usuelles de l'industrie. Les aciers inoxydables étant non réfractaires, il est nécessaire de les maintenir en dessous de 500°C pour garder leurs propriétés intrinsèques d'acier inoxydable. De plus, ces pièces peuvent avoir des aspects de surface non lisses ou des configurations tridimensionnelles (forets et micro-forets).

Ainsi, comme montré dans le Chapitre II, la croissance de NCD par MW PE-CVD dans le cadre de cette étude est confrontée à plusieurs contraintes :

- (i) un traitement des substrats doit se faire à basse température (typiquement 350°C)
- (ii) un procédé basse pression (50 Pa) et faible densité de puissance (13 W/cm²).
- (iii) traiter des substrats spatialement adaptables et de grandes dimensions (75 cm²).

Or, l'ensemble de ces points est pris en compte dans le cas des plasmas microondes mis en œuvre dans ces travaux. En effet, nous avons vu au chapitre IV qu'il était possible de les obtenir à basse pression (< 100 Pa) et faible puissance microonde transmise.

D'autre part, l'utilisation de sources ponctuelles « Hi-Wave » (applicateurs SAIREM [21], [22]) dans une configuration matricielle de type Matrix Élémentaire Plasma Source (MEPS) [23] est une solution qui permet de contrôler aisément la puissance par applicateur et d'ajuster à façon la surface traitée (par ajout du nombre adéquat d'applicateurs).

De plus, le fait de travailler à basse pression (30 Pa) et faible densité puissance (<13 W cm⁻²) contribue naturellement à baisser le domaine de température du substrat (environ 350°C) en regard des méthodes HF-CVD ou MW-CVD.

Dans tous les cas, il sera nécessaire d'avoir une première étape de préparation par ensemencement de la surface à traiter. Celui-ci est constitué de grains nanométriques de diamant [24].

Les études préliminaires seront réalisées sur une surface de référence, soit un substrat de silicium, puis la croissance des couches de NCD sera étudiée dans les trois cas suivants :

- (i) des couches métalliques déposées par PVD sur substrat de Silicium ;
- (ii) des substrats en aciers inoxydables massifs avec ou sans couche d'interface ;
- (iii) des substrats de Si gravé en surface de motifs 3D (100 μm ; rapport d'aspect : 1:1 à 1:7).

V.2 ENSEMENCEMENT DES SUBSTRATS

Comme rappelé plus haut, avant la croissance des couches minces de diamant, les substrats sontensemencés de particules de diamant pour favoriser et initier la croissance. Tous les échantillons ont donc étéensemencés par la société « NeoCoat. SA » (Chap. II.3.2), en utilisant un procédé exclusif dans un bain à ultrasons contenant des nanoparticules de diamant en suspension (environ 10 nm de diamètre). En effet, comme vu au chapitre II, un ensemencement par des voies plasmas et polarisation est impossible compte tenu des conditions de températures que nous nous imposons.

V.2 1. Substrat de référence (Silicium)

Les ensemencements ont été réalisés sur des « wafers » de silicium de deux pouces en pleine plaque pour être ensuite utilisés avec des surfaces plus petites par clivage, soit directement en pleine plaque. C'est dans cette configuration que se fera l'étude de la croissance « sur substrat de silicium » dans la suite de notre travail.

La Figure 2 présente les images MEB haute résolution de la surface de silicium ensemencée. Elle montre que les agglomérats de particules peuvent avoir des dimensions de plusieurs centaines de nanomètres (Fig. 2.a). Un filament de plus de 100 nm est surligné sur la Figure 2.b par une série de segments de couleur bleue.

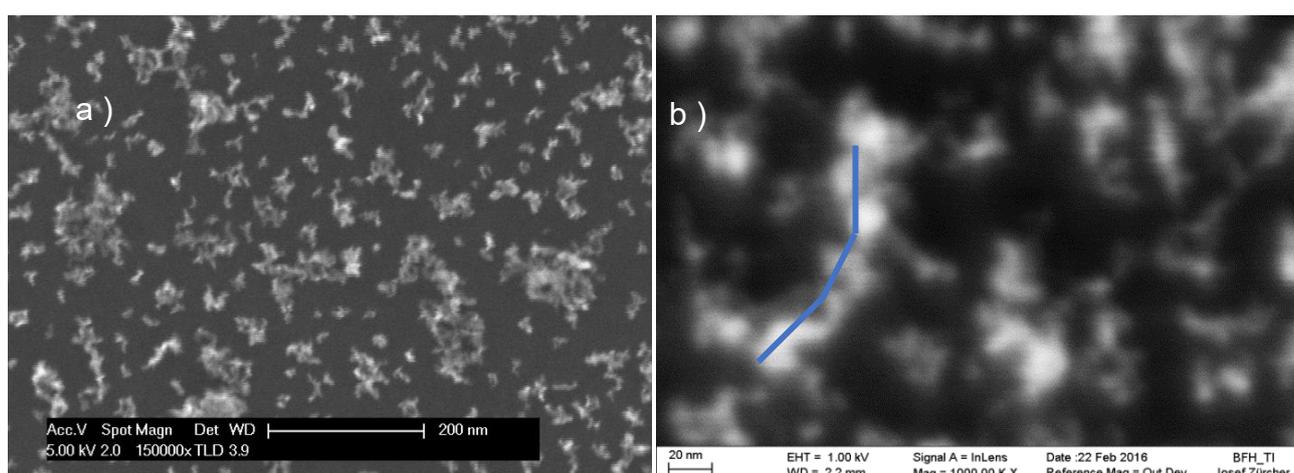


Figure 2. Images MEB (vue de dessus) de l'ensemencement sur substrat de (Si), à deux grossissements : a) $\times 150\,000$ et b) $\times 1\,000\,000$ (insert d'une ligne bleue $\sim 100\text{nm}$).

Il est possible de distinguer des particules et des agglomérats très variés. Un logiciel de traitement d'image (Image J) a permis de calculer un taux de recouvrement de l'ordre de 66%, ce qui correspond à des distances entre les « agglomérats » d'environ 20 nm.

V.2.2 Couches métalliques déposées sur Substrats Silicium

Les couches métalliques ont été déposées sur des substrats silicium (identiques à ceux utilisés plus haut) par la méthode dite de « dépôt physique en phase vapeur » ou « Physical Vapor Deposition » (PVD).

La méthode d'ensemencement est identique à celle exposée plus haut pour les substrats de silicium et adaptée aux couches métalliques (Ta, W, Cr). Comme détaillé au chapitre III, ces échantillons ont ensuite été chauffés sous vide (10^{-5} Pa ; 500°C) afin d'atteindre les conditions de température de la croissance de diamant. L'ensemencement a été évalué par imagerie MEB suivant deux conditions : (i) la première, directement après l'ensemencement, (ii) la seconde, après le chauffage sous vide afin d'évaluer tout changement avant la croissance de NCD. Après la phase de chauffage sous vide, aucune évolution des couches métalliques n'a pu être observée.

V.2.3 Substrats en aciers inoxydables

Les échantillons massifs d'aciers inoxydables austénitiques et martensitiques ont été ensemencés avec le même procédé que les substrats de couches métalliques. Comme précédemment, il n'y a pas de différence notable avec l'ensemencement sur silicium ni entre les deux aciers inoxydables avant et après un chauffage sous vide.

V.2.4 Substrat silicium en structurés en 3D

La méthode de gravure des structures 3D est décrite dans le Chapitre III (Trous et tranchées). La méthode d'ensemencement est identique à celle vue plus haut. Les substrats 3D ont été analysés par MEB en surface et à l'intérieur des structures (soit en clivant les échantillons soit en modifiant l'orientation de l'échantillon lors de l'observation).

Des images MEB à haute résolution sur différentes sections des parois latérales ont montré que la densité d'ensemencement est dépendante à la fois de la profondeur de la tranchée et du rapport d'aspect de celle-ci. La Figure 3 est la coupe schématique d'une tranchée ou d'un trou. L'axe (z) est vertical vers le fond de la tranchée, la largeur de la tranchée est notée w et l'angle ϕ représente l'azimut vers les deux bords latéraux (longueur de la tranchée 1 mm). Un zoom sur le flanc de paroi permet de visualiser le « motif » induit par le procédé de gravure RIE.

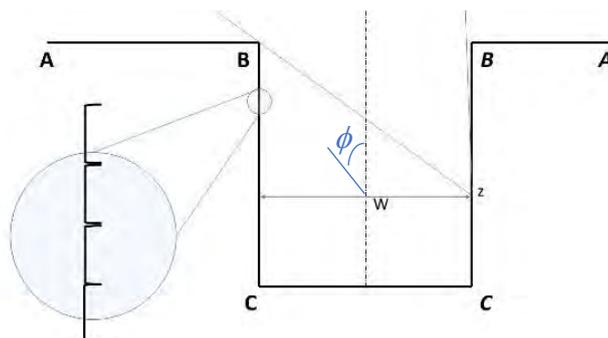


Figure 3. Coupe schématique d'une tranchée ou d'un trou

La Figure 4 présente les images MEB du fond d'un trou vu Fig. 4-a) de dessus et Fig. 4-b) du haut de sa paroi verticale (section carrée de $100\ \mu\text{m}$; profondeur $100\ \mu\text{m}$) vu sous un angle (inclinaison) de 70° . L'ensemencement en haut et au fond des structures est identique à celui des substrats de silicium plans et pour des rapports d'aspect supérieur à 1:1.

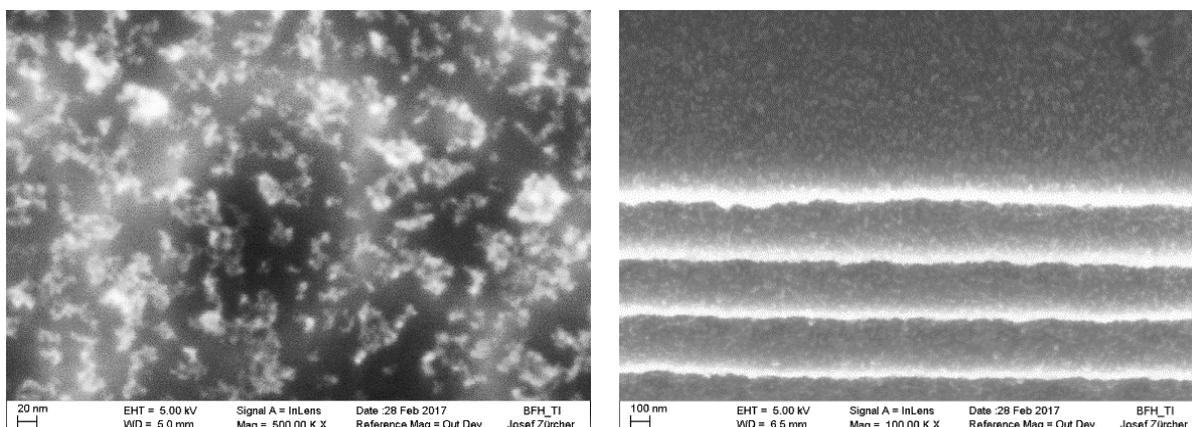


Figure 4. Image MEB de l'ensemencement dans une structure 3D gravée dans du Si. Trou de $100\ \mu\text{m}$ (rapport d'aspect 1 :1), a) fond du trou, b) haut du trou et paroi verticale.

Le taux de couverture est identique ($\sim 66\%$). L'ensemencement sur la paroi verticale du trou apparait identique à celui observé sur les surfaces horizontales, malgré les oscillations sur la paroi induites par le procédé de gravure.

Les Figures 5 et 6 présentent les images MEB des structures dites en tranchées. La longueur (1mm) est plus importante que la largeur pour des profondeurs variables. Ainsi les rapports d'aspect varient pour des familles de structures. La densité d'ensemencement au fond des tranchées diminue lorsque le rapport d'aspect diminue

La Figure 5 présente quatre cas. Le premier cas (Figure 5-a) correspondant à un rapport d'aspect de 1:7 (10 μm d'ouverture pour 70 μm de profondeur), le fond de tranchée présente très peu de particules de diamant. Pour une profondeur identique (70 μm), les largeurs d'ouverture les plus grandes, 100 μm (Figure 5-d), 50 μm (Figure 5-c) et 20 μm (Figure 5-b) montrent une densité d'ensemencement similaire en fond de tranchée. Les images MEB étant réalisées avec un angle d'inclinaison de 70° , il est difficile de mesurer exactement l'espacement entre les particules de l'ensemencement, pour chaque géométrie.

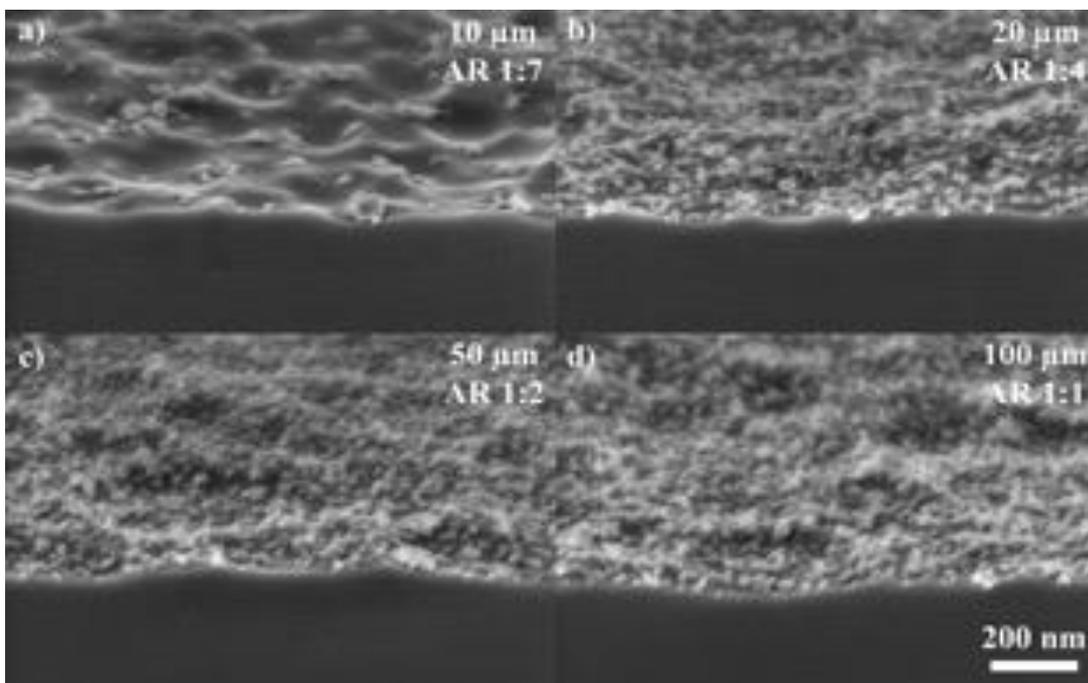


Figure 5. Image MEB des ensemencements au fond des tranchées de largeurs d'ouverture a) 10 μm b) 20 μm c) 50 μm et d) 100 μm (inclinaison angulaire 70°).

La Figure 6 montre des images MEB réalisées à 70° sur deux structures « extrêmes », de rapports d'aspects respectifs 1:7 (gauche) et 1:1 (droite), en haut, au milieu et au fond des tranchées (de bas en haut).

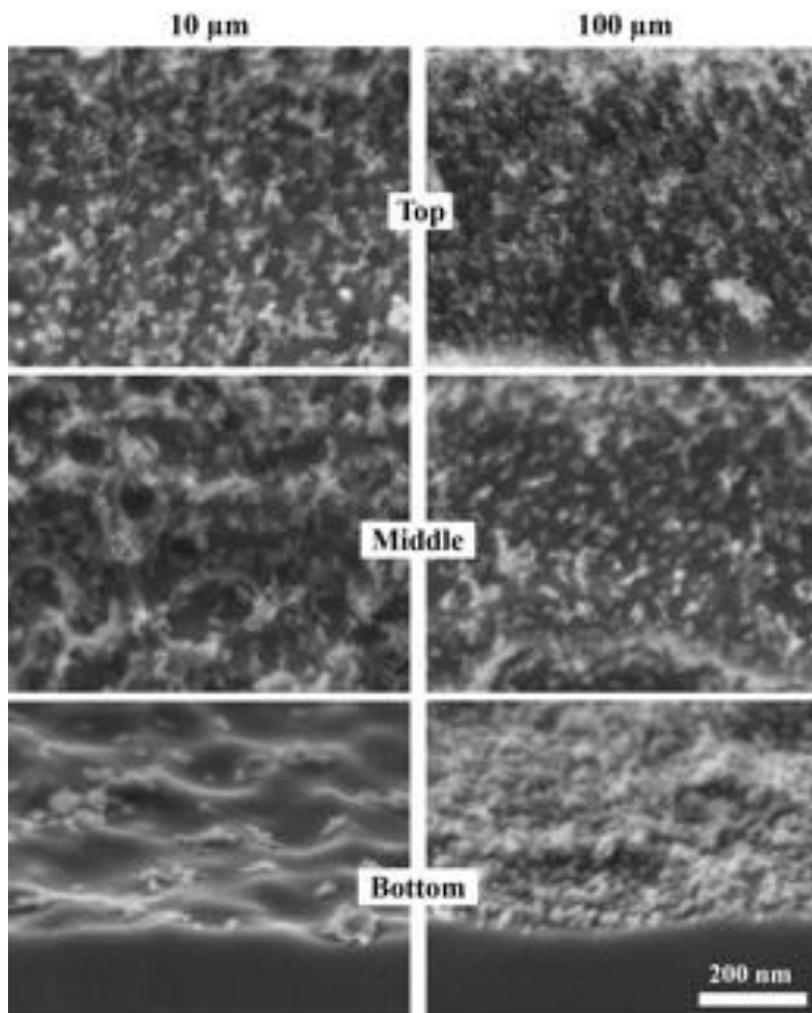


Figure 6. Image MEB du changement de densité de l'ensemencement entre le haut, le milieu et le fond de tranchées d'ouverture 10 μ m (gauche) et 100 μ m (droite).

Au milieu de la paroi latérale, l'espacement entre les particules est d'environ 45 nm pour la tranchée de 100 μ m, soit environ deux fois ce qui a été mesuré pour la surface supérieure. Dans le cas de la tranchée de 10 μ m, l'espacement augmente à environ 55 nm.

La densité est plus élevée en haut de chaque tranchée qu'au milieu. Pour une même profondeur, le fond de la tranchée de 100 μ m présente un nombre de particules nettement supérieur à celui mesuré sur la tranchée large de 10 μ m.

D'autre part, bien que la structuration résultant du processus DRIE masque partiellement la densité d'ensemencement, il apparaît donc qu'elle est beaucoup plus faible sur les parois latérales qu'à la surface de l'échantillon.

V.3 CROISSANCE SUR SILICIUM

La croissance du diamant en PE-CVD en fonction du mélange gazeux a été largement décrite dans la littérature (cf. Chap. II.3.2) et reprise dans le diagramme de Bachmann [25] pour être étudiée par la suite (Figure 7) [17].

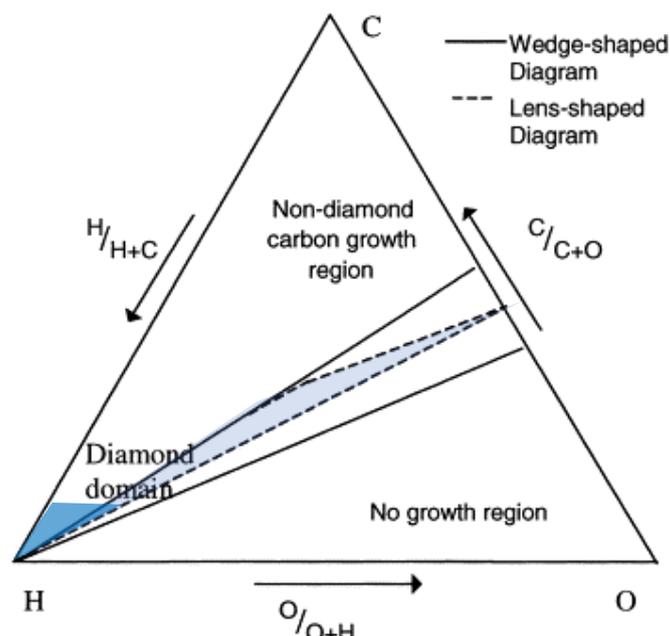


Figure 7. Diagramme de Bachmann.

Ce diagramme ternaire indique le « domaine » permettant d'attendre la croissance de diamant en fonction des proportions d'hydrogène, de carbone et d'oxygène suivant trois ratios :

$$\mathbf{H / (C+H) ; C / (C+O) ; O / (O+H).}$$

Comme on peut le voir sur la figure 7, la zone du diagramme ternaire répertoriée comme favorable à la croissance de diamant (mise en couleur bleue) est assez limitée : (i) centrée au-dessus d'une ligne $(C) = (O)$ (trait pointillée), (ii) entre les deux droites qui correspondent à $0,5 < C / C + O < 0,6$ (traits pleins).

Un complément à cette zone se situe proche de la saturation en hydrogène, soit un domaine triangulaire en bas à gauche du diagramme (bleu foncé, Fig.7). Cependant, il n'existe aucune indication claire appliqué à la MW PE CVD ou qui aborderait l'ajout d'un gaz (Ar) [V-36].

Notre étude de la croissance de NCD se fait en deux temps, (i) la vérification de la nature des couches minces obtenues et (ii) la compréhension des phénomènes lors de la croissance.

Nous avons choisi deux configurations particulières MEPS (Tableau 1 ; Figure 8) : (i) Matrice carré, quatre applicateurs, {50 Pa ; 800W} ; (ii) Matrice hexagonale centrée, sept applicateurs, {50 Pa ; 1100W}.

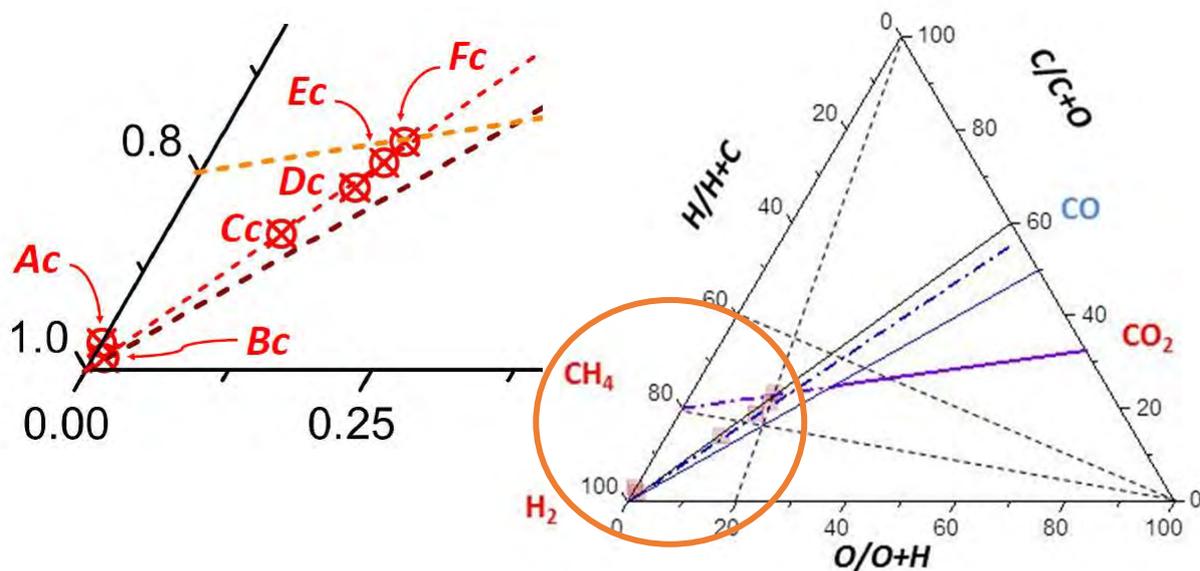


Figure 8. Diagramme ternaire de Bachmann (avec les constituants H_2 , CH_4 , CO_2)
Positions des points du Tableau 1 (carrés roses et cercles rouges en insert)

Conditions Sigle Fig.8	H_2 (sccm)	CH_4 (sccm)	CO_2 (sccm)	$H/(H + C)$	$C/(C + O)$	$O/(O + H)$
Ac	47	3	0	0,97	1,00	0,00
Bc	97,5	1,5	1	0,98	0,55	0,01
Cc	28	12	7	0,84	0,57	0,12
Dc	15	16	10	0,78	0,56	0,17
Ec	9	24	14	0,75	0,56	0,19
Fc	0	26	14	0,72	0,60	0,20
Matrice hex. centrée	Ac + 30 sccm Ar					

Tableau 1. Conditions de mélanges gazeux et coordonnées du diagramme de Bachmann.

La « croissance de référence » a été étudiée sur les substrats plan de silicium. Les conditions de mélanges et les procédures ont été adaptées pour les métaux et seront détaillées plus loin, dans les paragraphes dédiés aux métaux (couches métalliques sur Silicium) et aciers inoxydables (avec des protocoles adaptés afin d'éviter l'oxydation des surfaces).

Pour chaque cas étudié, la première étape a été de valider la croissance de NCD. Puis, dans un second temps, les résultats ont été comparés avec d'autres méthodes de croissance. L'objectif est ensuite de valider la croissance par MEPS (MW PE CVD) sur une large gamme de mélanges gazeux (déplacement dans le diagramme de Bachmann de Ac à Fc Fig. 8) puisque nous avons montré au Chapitre IV qu'un plasma sera stabilisé sur des temps longs.

V.3.1 Caractérisation paramétrique de la croissance

Ce paragraphe présente les résultats de croissances obtenues en configuration 1 « matrice carrée » (Pression Totale = 50 Pa, Puissance microonde = 800 watts, Température de substrat = 350°C) pour les conditions de mélanges gazeux présentées dans le Tableau 1.

V.3.1.1 Structures des couches

La Figure 9 présentent les images TEM/ MEB ainsi que les diagrammes de diffraction des couches réalisées avec le processus sans CO₂ (A_C) Fig. 9-a et avec CO₂ (B_C) Fig. 9-b.

Dans les deux cas, les trois anneaux observables correspondent aux orientations cristallines du diamant en se basant sur une structure identique au silicium cubique.

Les rapports des diamètres sont donnés dans le Tableau 2 avec rappel du Chapitre II :

Structure	D1 : D2	D2 : D3	D1 : D3
C graphite	0,60	0,84	0,51
Si Cubique	0,61	0,82	0,52
Figure 9-a en insert	0,61	0,87	0,53
Figure 9b en insert	0,61	0,84	0,51

Tableau 2. Données TEM [26]–[28]

La Figure 9-a présente une image TEM, ainsi que la figure de diffraction associé.

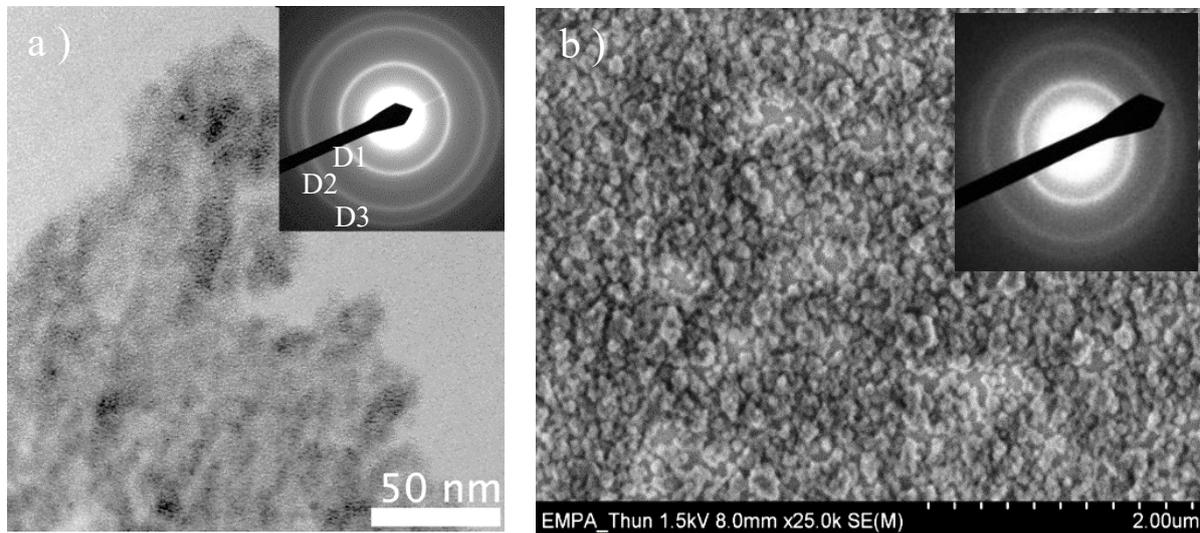


Figure 9. Structure des couches en MEPS carré, 50 Pa, 800W, 350°C,
 a) condition Ac du Tableau 1 : Image TEM et anneaux de diffraction en insert
 b) condition Bc du Tableau 1 : Image MEB de la surface et anneaux de diffraction en insert.

Les rapports des diamètres des anneaux indiquent une correspondance plus nette avec le diamant qu'avec la phase graphitique. Les anneaux de diffraction sont concentriques, homogènes en luminosité sur tout le périmètre ce qui peut être interprété comme une répartition homogène et sans impuretés des cristallites.

Le cas Ac présente donc une répartition des NCD de petites tailles (20 à 50 nm).

La Figure 9-b présente l'image MEB de la surface de l'échantillon de la condition de croissance B_C, avec en insert, l'image de diffraction de cette même couche. La taille des cristallites est plus grande que celles observées dans le cas A_C et de l'ordre d'une centaine de nanomètre.

L'ajout de CO₂ semble donc avoir un impact sur le mode de croissance des NCD et être favorable à l'augmentation de la vitesse de croissance. La surface de la couche de NCD est homogène sur plusieurs μm². De même que précédemment, les trois cercles de diffraction sont concentriques et homogènes en luminosité sur leur périmètre. Bien que le pourtour des trois cercles soit plus diffus que ceux observés dans le cas A_C et difficilement interprétable compte tenu des conditions expérimentales de mesures, les cristallites semblent identiques.

Ainsi, il apparait que l'introduction d'une faible quantité de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux permet d'obtenir une couche sans orientation cristalline préférentielle, à base pression, basse puissance microonde

En conclusion, la cristallinité semble être indépendante des conditions de croissance (A_C et B_C), compte tenu de la taille des cristallites (à l'échelle de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres) et des images de diffraction qui restent semblables.

L'ajout de CO_2 semble induire une augmentation de la taille des cristallites qui, ici, doublent de taille. Nous avons donc montré qu'il était possible d'obtenir une croissance de NCD sans orientation préférentielle par procédé plasma à basse température et faible densité de puissance sans et avec introduction de dioxyde de carbone.

V.3.1.2 Analyse chimique (XPS)

Ainsi des analyses XPS ont été réalisées sur des échantillons de couches d'épaisseurs identiques ($400 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$), trois sur des échantillons de « référence » et celui suivant la condition A_C du Tableau 1 :

- Référence **A** de diamant micro-cristallin MCD par HFCVD
- Référence **B** de diamant nano-cristallin NCD par HFCVD
- Référence **C** de diamant sur une couche métallique Cr sur Si
- L'échantillon **D** de la couche réalisée en MEPS dans la condition A_C

La Figure 10-a présente les spectres des échantillons obtenus sur la gamme totale d'énergie ou « Survey ». Ils sont placés sur le même graphique avec un offset. Les pics détectés sont successivement ceux du silicium (100 et 150 eV) , de l'argon (220 eV), du carbone (290 eV) et de l'oxygène (535 eV).

Enfin, le pic photo électronique Auger du carbone est détectable pour les énergies élevées, au-delà de 1220 eV. Il est présenté plus précisément sur la Figure 10-b.

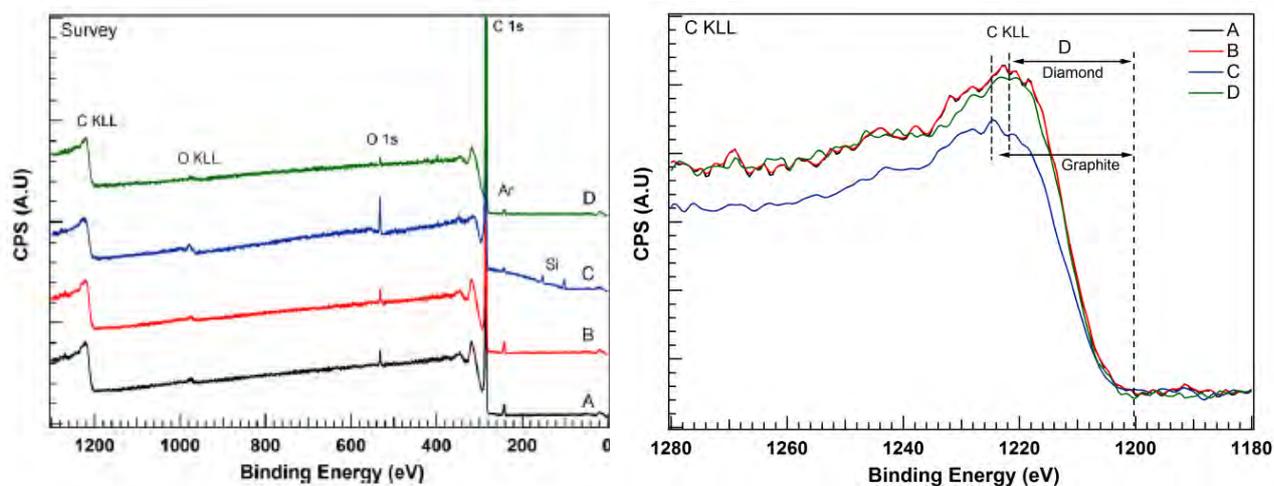


Figure 10. Spectre XPS a) « Survey » ; b) « Auger » ;
 A (MCD ; HFCVD), B (NCD ; HFCVD), C (NCD sur Cr / Si), D (NCD MEPS - Ac).

Pour tous les échantillons, le pic du carbone est le plus intense. L'argon détecté correspond à l'introduction dans la couche des ions produits lors de la phase de « nettoyage » de l'échantillon (nettoyage Ar juste avant analyse XPS - Voir Chapitre III).

L'épaisseur des couches étant bien plus élevée que la profondeur de sondage théorique la détection du signal de silicium ne devrait pas être visible. Cependant, une densité faible de la couche de NCD pourrait expliquer l'apparition du signal de silicium.

L'oxygène détecté est surtout dû à la présence de contamination par l'atmosphère malgré le nettoyage par l'argon puisqu'il n'est présent ni en HFCVD ni MEPS.

L'échantillon (D) de NCD semble contenir moins d'oxygène et d'argon en comparaison des résultats obtenus sur les trois échantillons de référence. Le signal du Si est absent, semblant indiquer que la couche est relativement dense.

Une première analyse à partir des pics Auger du carbone (Fig. 10-a et Fig. 10-b) permet de mettre en évidence les similitudes entre les trois types d'échantillons A, B et D (contributions sp^3 et sp^2). La différence est trop faible pour en tirer une conclusion plus comparative.

La figure 11 présente les pics des contributions attribuées au carbone C (1s) pour les 4 échantillons : (i) la liaison C-C à 284.8 eV représentative de la configuration (sp^2) graphitique, (ii) la liaison C-O à 286.0 eV et (iii) la liaison C-C à 284.8 eV correspondant à l'hybridation sp^3 .

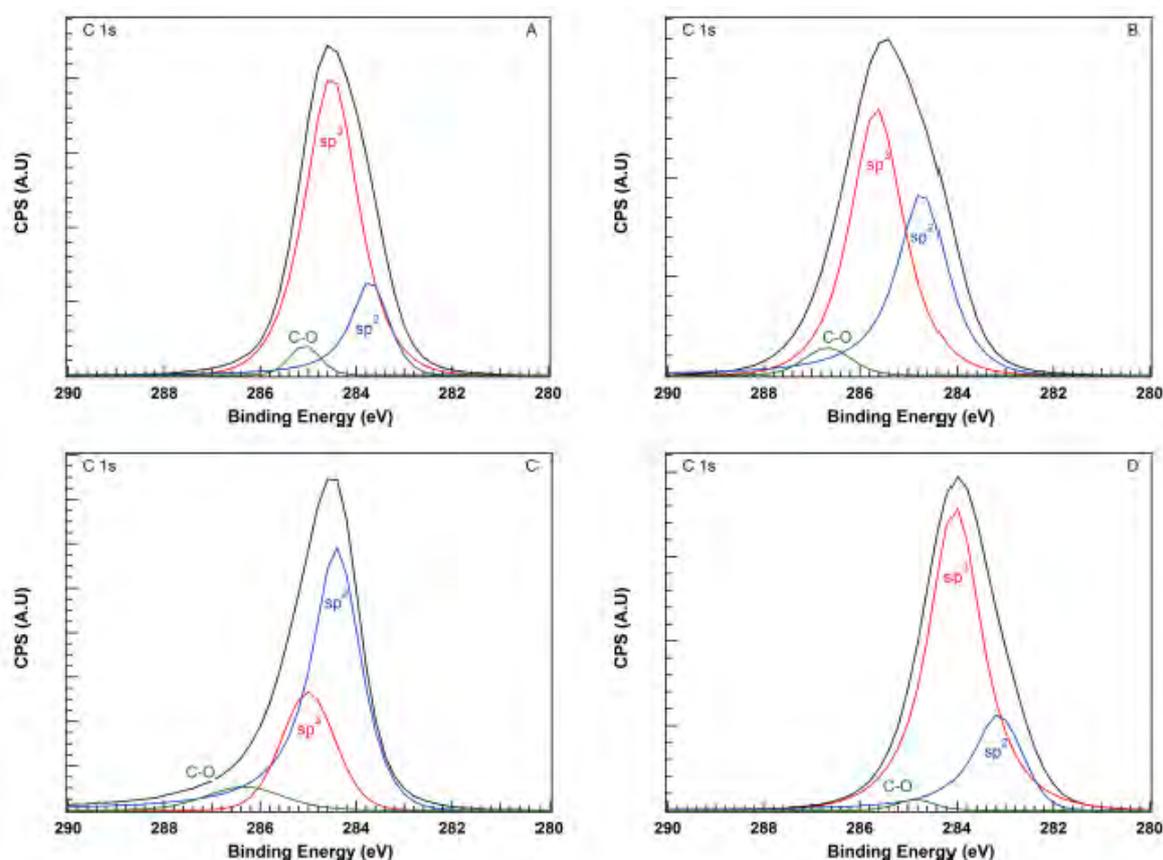


Figure 11. Spectre XPS des liaisons C-C et C-O noir (déconvolution en couleurs)
A (MCD ; HFCVD), B (NCD ; HFCVD), C (NCD sur Cr / Si), D (NCD MEPS - Ac).

Les intensités des pics sont relatives entre elles. L'échantillon A, montre un pic global assez symétrique avec une population (sp^3) majoritaire. Le pic global de l'échantillon B est moins symétrique, les populations sont plus dispersées avec une contribution plus forte de la composante (sp^2) par rapport à celle du cas A. Bien que l'échantillon C soit répertorié comme comportant une couche de diamant, il apparaît ici que la contribution (sp^2) est prédominante.

Ceci laisse supposer que le procédé, dans ce cas, produit principalement du carbone graphitique. Le pic de l'échantillon D qui apparaît symétrique et la contribution de la composante prédominante (sp^3) est comparables à celle de l'échantillon A.

Il apparaît que la contribution C-O est reliée à celle de C-C (sp^3). En effet, la position et l'étalement de cette contribution évolue avec celle de C-C (sp^2) du fait de plus grandes possibilités d'absorption de l'oxygène dans le cas du carbone graphitique que dans le cas du carbone diamant. Ceci apparaît très clairement dans le cas D, a contrario des échantillons de références.

V.3.1.3 Spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman permet de mettre en évidence la présence de carbone dans les couches. Ainsi dans la gamme $1000\text{ cm}^{-1} - 1800\text{ cm}^{-1}$ nous pouvons nous appuyer sur trois pics caractéristiques du carbone : (i) Carbone hydride (sp^3) à 1332 cm^{-1} signature du diamant cristallin, (ii) Carbone graphitique (sp^2) (pic D) à 1350 cm^{-1} et (pic G) à 1560 cm^{-1} .

Dans notre cas, comme cela a été présenté dans le chapitre II, la détection de NCD est rendue difficile par la taille des cristallites et la présence de carbones non hybridés. Au final, la signature reste connue et parfaitement identifiable, ce qui permettra de lever les incertitudes.

La Figure 12 présente deux courbes de référence obtenues avec un laser vert ($\lambda_1 = 533\text{ nm}$) pour des couches réalisées en (HF CVD ; NCD courbe bleue) et (MEPS MW PE CVD Ac du Tableau 1; NCD courbe noire).

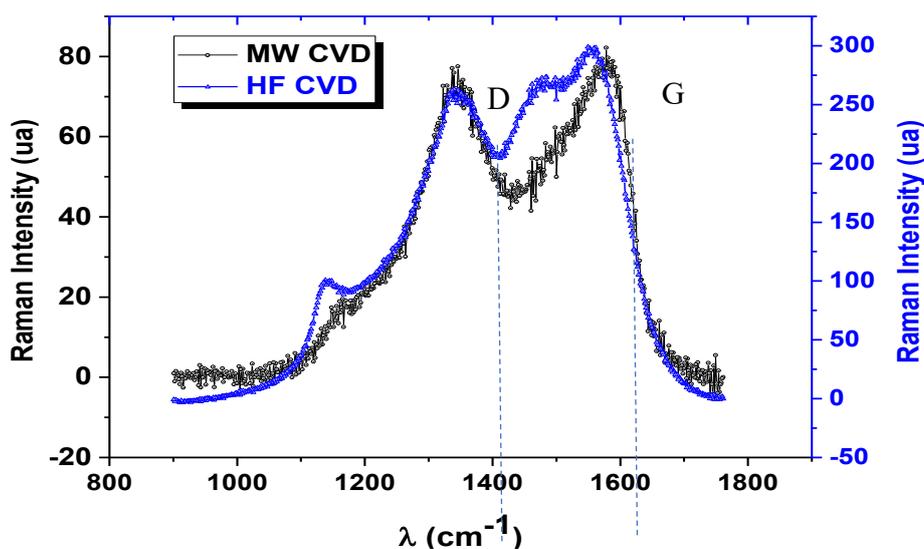


Figure 12. Spectre Raman (@533 nm) de couche de diamant NCD (bleue HFCVD, noire MEPS MW PE CVD condition Ac du Tableau 1)

Dans les deux cas, si cette longueur d'onde incidente ne permet pas de faire ressortir la signature « fine », sous forme d'un pic clairement identifiable du diamant à 1332 cm^{-1} , les courbes présentent cependant un comportement identique et significatif de la présence de NCD à cette longueur d'onde excitatrice [29]–[31]

La Figure 13 présente un résultat typique de déconvolution de gaussiennes du spectre Raman de NCD. Les composantes correspondent bien à celles décrites dans la littérature [30], [32].

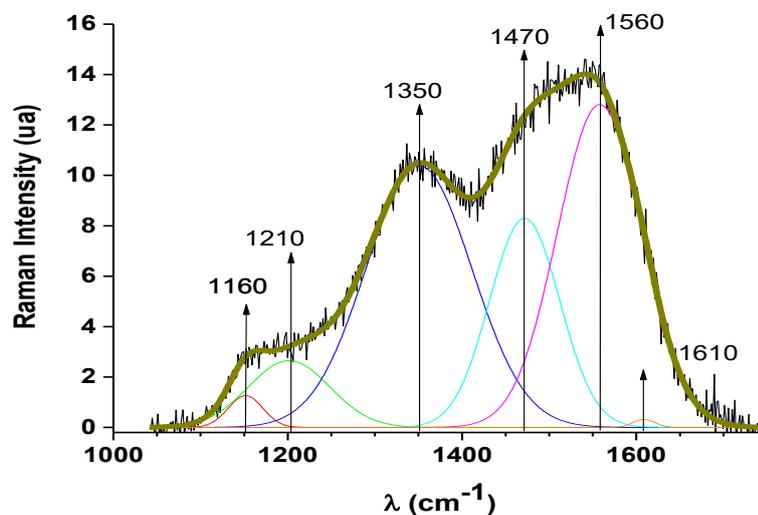


Figure 13. Déconvolution en gaussiennes du spectre Raman @533 nm, condition Ac, Tableau I.

Les composantes D (1350 cm^{-1}) et G (1560 cm^{-1}) du carbone sont présentes et associées à quatre autres composantes remarquables : 1160 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} . L'origine de ces pics reste encore un sujet de discussion mais ils ont généralement associés au trans-polyacétyle pouvant être présent sur la surface des NCD.

La constitution NCD des couches étant avérée par la spectrométrie Raman, nous pouvons donc caractériser des couches obtenues en faisant évoluer les conditions expérimentales, soit les conditions de mélanges de gaz entrant et la température du substrat.

La figure 14 présente les résultats obtenus à une longueur d'onde excitatrice $\lambda_2 = 355\text{ nm}$, dans la condition Ac du Tableau 1, pour trois températures du porte substrat (400°C , 450°C et 500°C), et Bc pour (500°C).

La réduction de la longueur d'onde d'excitation à 355 nm permet d'une part d'exalter la signature du carbone hybridé (sp^3) et de réduire la composante D [31] (Fig.14). Rappelons d'autre part, que la référence du pic à 1332 cm^{-1} est obtenue avec de la poudre de diamant.

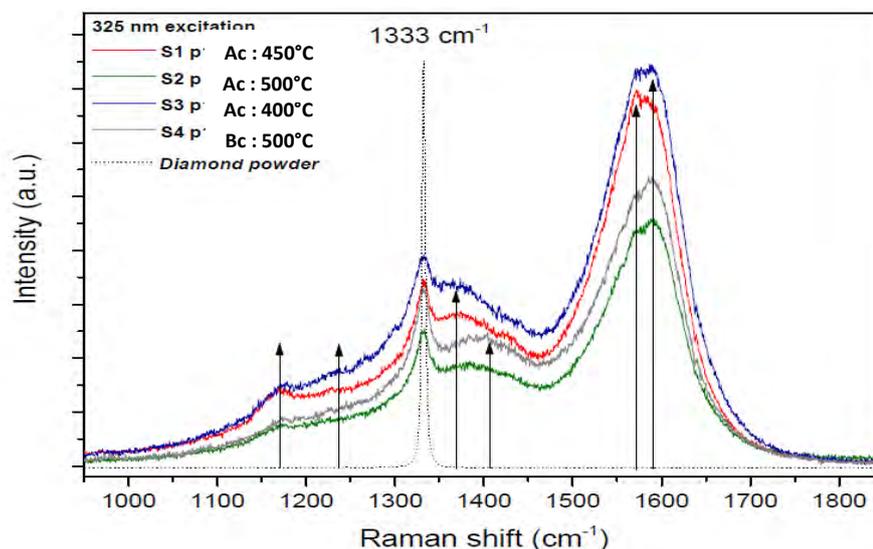


Figure 14. Spectre Raman (@355 nm) en MEPS MW PE CVD de NCD sur Si Ref. de MCD et suivant les conditions du Tableau 1, Ac à (400, 450, 500°C) et Bc à 500°C.

Ainsi, ce pic apparaît nettement dans le spectre de chacune des couches sans déplacement, ce qui démontre plus nettement que précédemment (avec $\lambda_1 = 533\text{ nm}$) la présence des NCD. Les contributions complémentaires, issues de la Figure 12 sont représentées par des flèches sur le graphe.

L'analyse des spectres Raman confirme la structure NCD des couches et sera utilisée par la suite comme validation lors des changements de substrats (métalliques) ou de l'évolution des conditions de croissance (mélange gazeux, température).

V. 3.2. Vitesse de croissance des couches de NCD

V.3.2.1 Introduction

Nous avons démontré plus haut les points suivants : la structure NCD des couches obtenues et la dépendance de la morphologie à la température du substrat ainsi qu'à la constitution du mélange gazeux entrant. Nous présentons maintenant les résultats concernant la vitesse de croissance des couches de NCD.

Pour cela, nous avons besoin d'effectuer une série d'approximations comme suit :

- (i) La vitesse de croissance d'une couche de NCD est obtenue de manière macroscopique, en divisant l'épaisseur de la couche par le temps durant lequel la croissance a eu lieu.
- (ii) La couche de NCD est homogène sur l'ensemble de la mesure de l'épaisseur, mesurée par profilométrie optique entre le niveau du substrat silicium et la hauteur de la couche.
- (iii) Les multiples processus et étapes décrits plus haut (saturation des sites en hydrogène, greffage de groupe méthyl, désorption d'hydrogène ...) sont des phénomènes complexes. Dans la littérature, ils sont pris dans leur globalité et l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température y est souvent décrite par une loi de type Arrhenius.

Dans ce cas l'équation suivante est utilisée :

$$\langle v \rangle = k \cdot e^{-Ea/RT} \quad \text{Équation 1}$$

avec, $\langle v \rangle$: vitesse de réaction de la formation de carbone sp^3 diamant qui sera assimilé ici à la vitesse de croissance des couches de NCD ; $\langle v \rangle \cong de/dt$ avec « e » l'épaisseur de la couche et « t » la durée du dépôt ; k : la constante de réaction, E_a : l'énergie d'activation, R : la constante des gaz parfait, T : la température

$$\text{Soit : } \ln \langle v \rangle = \ln k + (-Ea) / RT \quad \text{Équation 2}$$

$$\text{ou, } \ln \langle v \rangle = \ln k - Ea / (1000 R) (1000 / T) \quad \text{Équation 3}$$

la variation $\ln \langle v \rangle$ se comporte comme une droite affine : $y = - a x + b$, avec : $y = \ln \langle v \rangle$; $a = Ea / (1000 R)$; $x = 1000 / T$; $b = \ln k$.

Baudrillard et al. [4], [33] ont mis en évidence que l'énergie d'activation (E_a) est dépendante de la puissance microonde injectée dans le plasma. De plus, la vitesse de dépôt est, dans leur cas, essentiellement contrôlée par la puissance microonde injectée ainsi que par la température du substrat (ici la puissance microonde varie de 1 .6 à 3.2 KW et le substrat est refroidi afin de contrôler sa température (cf. Chapitre II.6.6) sur explication du processus mis en œuvre).

Rappelons que dans notre cas (cf. Chap. III), les températures restent relativement faibles (toujours $< 500^{\circ}\text{C}$), à basse puissance microonde (800 W). Ainsi afin d'obtenir des énergies d'activation du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Baudrillard (par exemple), il nous sera nécessaire de chauffer le substrat qui est ici un non-réfractaire donc très sensible à l'élévation de température (acier inoxydable susceptible de se dégrader à haute température).

Ainsi, notons le Tableau 3 pour résumer :

Comparaison DAA MEPS	Puissance microonde incidente (W)	Pression totale (Pa)	Température ($^{\circ}\text{C}$)
Baudrillard [3]	1600 - 3200	20 - 60	200 - 600
MEPS	800	50	250 - 500

Tableau 3. Comparaison DAA [V-40] et MEPS.

V.3.2.2 Vitesse de croissance en fonction de la T et du taux de CO_2

Nous présentons ici (Figure 15), l'évolution des vitesses de croissances des couches de NCD en MEPS en fonction de la température pour différents rapport O/O+H (mélanges gazeux entrants CH_4 , H_2 , CO_2 Tableau 1) et du rapport O/O+H pour deux températures.

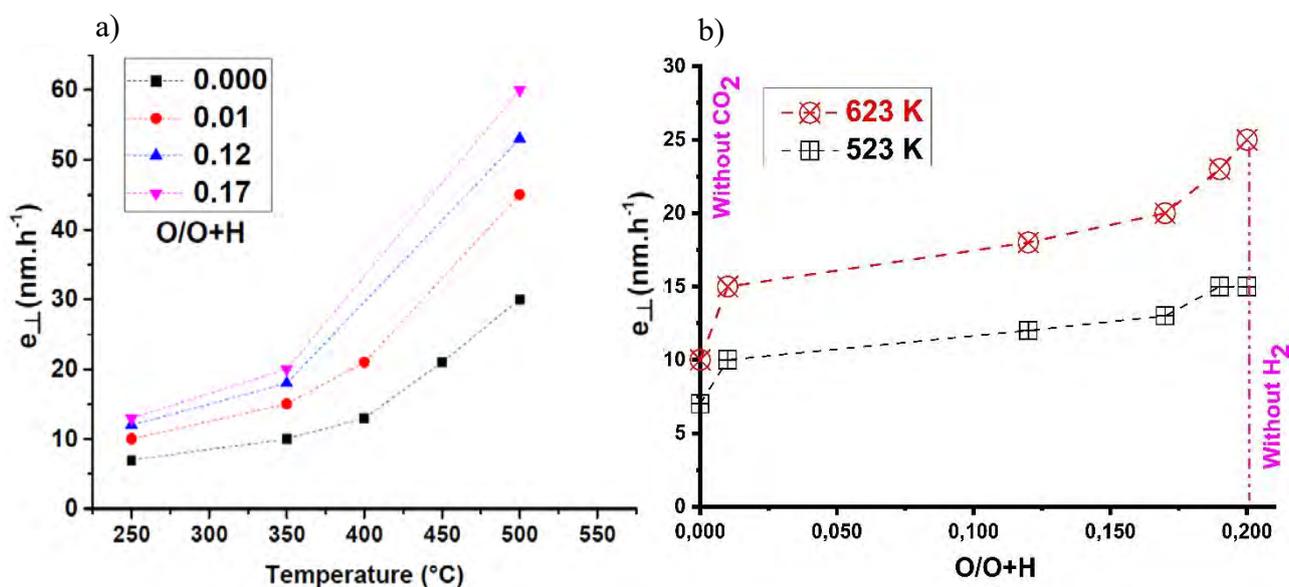


Figure 15. Vitesse de croissance en fonction a) de la température ; b) du rapport (O / O+H).

La vitesse de croissance augmente avec la température du substrat (Figure 15-a) et avec le rapport O/O+H, avec des tendances similaires quelque soient les rapports O/O+H.

La Figure 15-b met en évidence une évolution similaire pour les deux températures, que nous pouvons décrire en trois points :

- (i) l'ajout d'un très faible pourcentage de CO₂ (rapport O / O+H = 0.01) induit un « saut abrupt » de la vitesse de croissance pour les deux températures. Ce phénomène est observé dans la plupart des procédés décrits dans la littérature [17], [34]–[36]
- (ii) lorsque la quantité de CO₂ augmente dans le mélange (ce qui n'est pas fréquemment mis en œuvre dans d'autres procédés) la vitesse de croissance augmente linéairement.
- (iii) en conservant le ratio $0.5 < C/C+O < 0.6$ (afin de respecter les conditions d'obtention de diamant selon le diagramme de « Bachmann » Fig. 7), la quantité de CO₂ est augmentée jusqu'à son maximum soit 14 sccm alors que la quantité de H₂ injectée devient nulle.

Ainsi, malgré cette condition très particulière et extrême, la vitesse de croissance continue de croître dans le cas à 350 °C (623 K) et atteint un palier à 250°C (523 K).

a) Analyse de la vitesse de croissance en fonction de la Température

En revenant sur la Figure 15-a, le caractère non linéaire de la croissance en fonction de la température apparaît comme évident et permet d'envisager un comportement suivant une loi d'Arrhenius (comme vu plus haut Equ. 3).

Nous reprenons dans le Tableau 4 les résultats de Baudrillard et al. [4], [33] en DAA, du LSPM en Bell Jar [37] et nos travaux en MEPS (ici en mélange de dihydrogène et de méthane sans CO₂ contrairement aux deux autres procédés suscités, soit la condition Ac du Tableau 1).

La Figure 16 présente une comparaison des valeurs de vitesses de croissance en fonction de la température, obtenues avec ces trois procédés. Les paramètres sont les suivants : (i) l'ordonnée est le logarithme Népérien de la vitesse de croissance exprimée en $\mu\text{m.h}^{-1}$. (ii) la température en Kelvin ; (iii) la constante des gaz parfait $R = 1,92 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les énergies d'activations issues de la Figure 17 sont reportées dans le Tableau 4, complétées par des valeurs issues de la littérature concernant du diamant (PCD) et (MCD).

Reference	Pression totale	Puissance	Vitesse de croissance	Energie d'activation (E_a)
	Pa	kW	nm.h ⁻¹	kcal.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Baudrillart [38]	35	1,2 – 3	5 - 35	1,3 – 3,2
	35	1,2	5 - 7	1,3
	35	2	7 - 10	1,4
	35	3	30 -35	3,2
Bell-Jar UNCD [37]	20000	0,5	950	9
DAA NCD [4]	35	6	35	1,6 - 3,2
MEPS	50	0,8	7 - 60	2 - 12

Tableau 4. Comparaison entre DAA, Bell-Jar et MEPS

Notons ici que E_a et k sont calculés à partir des mêmes approximations : (i) la vitesse de croissance est le ratio hauteur de la couche de NCD/ temps de dépôt ; (ii) la couche est considérée homogène ; (iii) la température du porte substrat est celle du substrat.

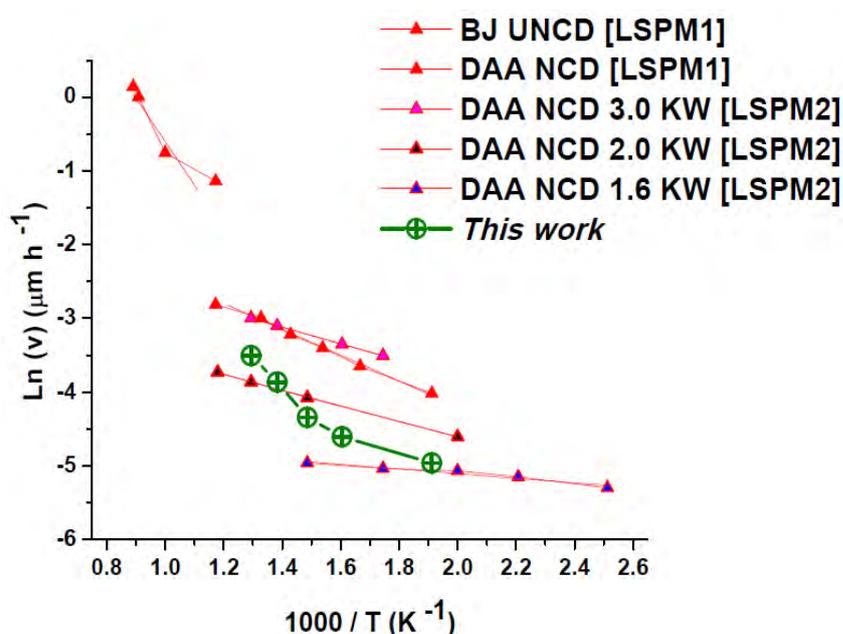


Figure 16. Representation d'Arrhenius des courbes de croissance de UNCD et NCD suivant Tableau 4 et Fig.15 a) O/O+H=0 (sans CO₂).

Les énergies d'activation calculées à partir de ces courbes et celles reprises dans la littérature sont de gammes identiques ou proches. Il faut garder en mémoire que les conditions opératoires de chacun des procédés sont très différentes, ce qui va engendrer des caractéristiques de couche de diamant différentes (croissance, morphologie, cristallinité, ...). Ainsi pour un procédé tel que celui du Bell Jar fonctionnant à des pressions totales plus élevées (~ 200 Pa) et utilisant une forte densité de puissance microonde ($< 100 \text{ W cm}^{-2}$), la vitesse de croissance est élevée, de l'ordre de quelques microns par heure et l'énergie d'activation est comprise entre 6 et 9 kcal.mol⁻¹.

Dans le cas des DAA, les pressions partielles sont plus faibles d'une décade (35 Pa) et la densité de puissance inférieure d'un tiers à un demi ($< 50 \text{ W cm}^{-2}$). Dans ces conditions, par rapport au procédé Bell Jar, les vitesses de croissance sont inférieures d'une décade, l'énergie d'activation est divisée par 5 (même avec une croissance favorisée par l'ajout de dioxyde de carbone dans le mélange gazeux entrant).

Il apparait ici que notre procédé MEPS, même dans cette condition particulière d'absence de CO₂ dans le mélange, permet d'obtenir des vitesses de croissance équivalentes ou supérieures à celles en DAA en variant uniquement la température du substrat (même gamme que celle du DAA).

La puissance microonde totale relativement faible de 800W et la pression totale de 50 Pa sont à comparer avec celles du DAA, 1.6 KW minimum et 35 Pa respectivement. De plus, les pressions partielles et la gamme de température de substrat présentent les mêmes ordres de grandeur pour les deux procédés DAA et MEPS.

Nous pouvons considérer ici en première approximation que la quantité de matière apportée et les mécanismes réactionnels de surface liés à la température sont équivalents dans les deux cas (une incertitude liée à la non connaissance des temps de résidence reste cependant en suspens). Ceci peut se vérifier « aisément » en regardant les allures des courbes de la Fig. 16 concernant les procédés MEPS et DAA 1.6 kW.

Les pentes de ces courbes dans la partie basse température ont des valeurs très proches, arguant en faveur de mécanismes possiblement similaires.

Considérons maintenant de manière plus approfondie nos travaux (MEPS) sur l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température. La Figure 17 qui reprend les données de la figure 15 concerne uniquement le comportement MEPS sans CO₂ (800 W, Condition Ac du Tableau 1 soit :50 Pa, 47 sccm H₂ et 3 sccm CH₄). Ici, les barres d'erreurs en vitesse et température sont indiquées (1 nmh⁻¹ ; 2 K respectivement) ainsi que les deux régressions linéaires représentées en traits pleins.

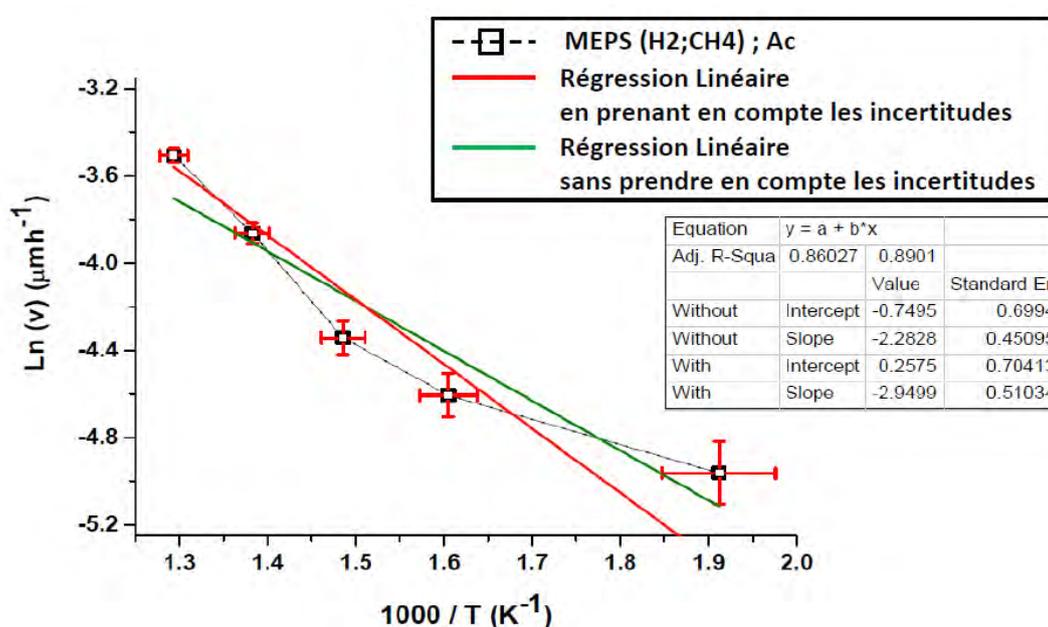


Figure 17. Evolution de la vitesse de croissance dans un diagramme d'Arrhenius pour des régressions linéaires, prenant en compte, **ou non**, les incertitudes (MEPS, Ac, Tableau 1).

Ces dernières, qui tiennent compte ou non des barres d'erreurs, amènent à un calcul des énergies d'activation supérieures au DAA soit : $4,3 \pm 0,9$ kcalmol⁻¹ / $5,6 \pm 0,9$ kcalmol⁻¹.

Cependant, ces calculs sont peu représentatifs car les droites de régression linéaire passent au maximum par trois points sur cinq.

Ceci nous amène à proposer une nouvelle approche à partir de ce résultat en restant basé sur des comportements suivant les lois d'Arrhenius. Pour mémoire, cela signifie que toutes les réactions possibles [V-46] existent quelle que soit la température, suivant l'Equation 1.

La croissance de NCD en MEPS, ici à puissance microonde constante, ferait donc intervenir principalement des mécanismes réactionnels de surface pouvant se décomposer en deux groupes apparents, l'un à basse température (*Groupe 1*), l'autre à plus haute température (*Groupe 2*).

En décomposant l'évolution de la vitesse de croissance suivant ces deux groupes, nous pouvons dégager deux approches, représentées graphiquement Figure 18 : -(i) Le groupe présent à basse température disparaît au profit de celui à haute température, ou, formulé autrement, un groupe domine à basse température et l'autre domine à haute température (Fig. 18 a), -(ii) Les deux groupes coexistent et s'additionnent en permanence, quelle que soit la température (Fig.18 b).

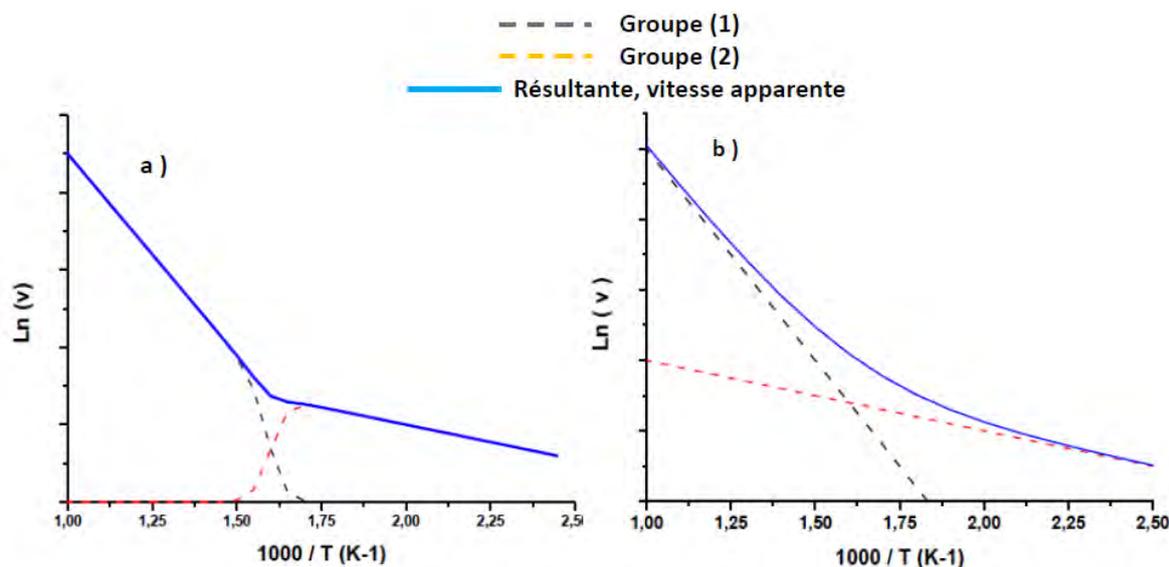


Figure 17. Représentation graphique suivant des diagramme d'Arrhenius de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de mécanismes réactionnels en deux groupes a) deux groupes successifs b) deux groupes permanents.

Cependant, sans connaissance des concentrations des espèces, ni même les mécanismes réactionnels, nous proposons de nous limiter à l'hypothèse la plus simple, celle de deux groupes de mécanismes, présents en permanence, et s'additionnant quelle que soit la température.

Ainsi, nous pouvons présenter le Tableau 5 qui donne les valeurs de E_a et k issues de la loi d'Arrhenius dans le cas d'une régression linéaire simple (voir figure 17) et dans le cas de l'hypothèse que nous venons de formuler, de deux groupes de mécanismes réactionnels (Figure 18b).

MEPS (Ac)	Reg. Linéaire	Hypothèse	
		Groupe 1	Groupe 2
Ea (kcal.mol ⁻¹)	4.34	1.29	12.7
Ea (kJ.mol ⁻¹)	18,1	5,39	53,1
k (s ⁻¹)	473	6.823333	89300

Tableau 5. Valeur de E_a et k suivant des lois d'Arrhenius ; dans les conditions Ac du Tableau 1, sans CO_2 (cf Fig 17)

Dans le cas où une régression linéaire est utilisée, une valeur de E_a de l'ordre de 4.3 kcal.mol⁻¹ est obtenue. Celle-ci est légèrement supérieure à celle de [38] comprises entre 1.3 et 3.2 kcal.mol⁻¹ (Tableau 4).

Dans notre hypothèse, avec la séparation en deux groupes de mécanismes réactionnels, la valeur d'énergie d'activation à basse température apparaît plus en accord avec celle de [38], cad $1.3 < E_a < 3.2$ kcalmol⁻¹ (Tableau 4).

Pour les énergies d'activation du groupe de réactions à haute température, elles se situent dans la gamme de celles de la littérature, même pour des valeurs plus importantes de température, soit $6 < E_a < 9$ kcalmol⁻¹(Tableau 4).

Ceci met en évidence que la croissance de NCD en MEPS, sans ajout de CO_2 est équivalente au DAA. D'autre part, dans le cas du MEPS, et de manière remarquable, l'évolution de la vitesse de croissance à puissance microonde totale transmise moindre (800W), basse pression (50 Pa) et pour un mélange de gaz sans CO_2 , est envisageable à basse température (<350°C), avec $E_a \approx 1$ kcalmol⁻¹ alors que pour des températures supérieures $E_a \approx 10$ kcalmol⁻¹.

Il y aurait donc une prédominance forte des phénomènes de cinétique hétérogène de surface c'est à dire de l'interaction plasma / solide. Un repositionnement dans le diagramme de Bachmann ne pourra être que favorable pour l'augmentation de la vitesse de croissance des NCD en MEPS par l'introduction dans le mélange gazeux d'une espèce oxydante (CO_2).

b) Analyse de la vitesse de croissance de NCD avec introduction de CO₂

Nous allons présenter les résultats de la croissance des couches de NCD en MEPS suivant le Tableau 1 avec ajout de CO₂ (cf. Diag. De Bachmann Fig. 8).

La Figure 19 présente les évolutions de la vitesse de croissance des couches de NCD en MEPS en fonction de la température dans un diagramme d'Arrhenius pour des mélanges gazeux comprenant différents taux d'oxygène (cf. Tableau 1).

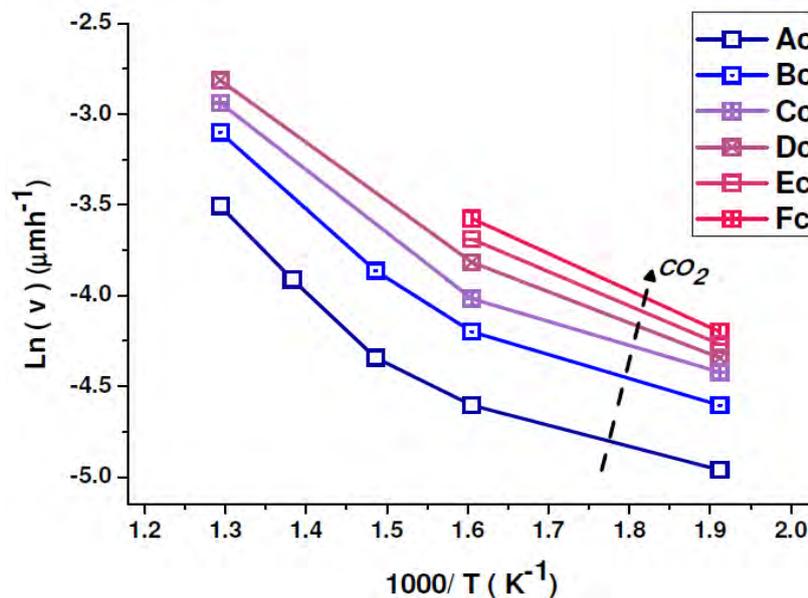


Figure 18. Evolution des vitesses de croissances de NCD en MEPS avec l'ajout de CO₂

Cette famille de courbe présente les caractéristiques suivantes :

-(i) une allure identique en fonction de la température du substrat (pentes et « transition » ($1000/T = 1.6$, $T^\circ = 350^\circ\text{C}$)) ; -(ii) une évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température similaire à celle sans ajout de CO₂, (condition Ac du Tableau 1) ; -(iii) un déplacement des courbes montrant une augmentation des vitesses de croissance lorsque la quantité de CO₂ augmente dans le mélange gazeux.

Le tableau 6 reprend la démarche précédente en présentant les valeurs obtenues par calcul de régression linéaire suivant l'Equation 1 et suivant l'hypothèse formulée ci-dessus de deux groupes de mécanismes réactionnels, appliquée cette fois à des mélanges gazeux différents.

Procédé MEPS NCD 800 W - 50 Pa (conditions du Tableau 1)	O / O+H	Hypothèse		
			Groupe 1	Groupe 2
Ac	0.000	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	6.82	89300
Bc	0.01	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	9.97	147 000
Cc	0.12	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	12.2	163000
Dc	0.17	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	12.8	199000
Ec	0.19	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	14.3	268000
Fc	0.20	E_a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E_a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	14.6	312000

Tableau 6 : Valeurs de E_a (kcalmol⁻¹ ; kJ mol⁻¹ (*)) et k (s⁻¹) calculées à partir de la Fig. 19

Ces résultats correspondant à l'hypothèse formulée plus haut (présence de deux groupes réactionnels) sont obtenus en suivant des lois d'Arrhenius, par la méthode des moindres carrés pour obtenir E_a (valeur de la pente de la droite) ainsi que par les valeurs à l'ordonnée nulle pour obtenir la valeur de k. Les valeurs de k évoluent en fonction du rapport O/ O+H.

Les énergies d'activation restant constantes quel que soit la valeur du rapport O/ O+H seule la constante de réaction apparente k varie et apparait ainsi comme étant à l'origine de l'augmentation de la vitesse de croissance des NCD.

L'ajout de CO₂ agit sur la vitesse de croissance de NCD, quelle que soit la température avec un effet commun sur les précurseurs des deux groupes. Cela rejoint les évolutions observées dans la littérature et chez [38] avec un apport beaucoup plus important de CO₂ in fine, car si le cas (Bc ; Tableau 1) cherchait à se rapprocher des conditions de Baudrillard, le cas (Fc ; Tableau 1) pousse la concentration de CO₂ aux limites du système expérimental présent avec des valeurs très élevées 33% dans le mélange.

V.3.2.3 Discussion

Il s'agit ici de proposer une explication aux phénomènes observés plus haut. Nous complétons cette discussion par une comparaison avec les diagrammes d'Eyring présentés en Annexe B.

Le processus de croissance proposé par May et al. [39], [40] a déjà été présenté dans l'État de l'art. Il fait apparaître une série de cinq processus principaux complexes, au niveau de la surface du substrat. A ce stade, nous considérons que, de manière macroscopique, le plasma est pourvoyeur d'espèces réactives, nécessaires à la croissance, en quantité et énergie suffisantes.

Dans cette étude les procédés Bell Jar, DAA et MEPS sont comparés. La puissance microonde injectée dans le volume pour ces procédés est respectivement décroissante. Cela induit en moyenne des espèces de moins en moins énergétiques.

Dans les deux premiers procédés (Bell Jar, DAA), le comportement linéaire dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. 16) semble tendre vers une « globalisation » de l'ensemble des mécanismes de surface proposés par May [41]. Cela pourrait se traduire, en simplifiant à l'extrême, par un mécanisme réactionnel unique.

Dans le cas du MEPS, le comportement non linéaire dans le diagramme d'Arrhenius (cf. Fig 16 et 17 et Annexe II) nous amène à proposer une solution avec deux groupes réactionnels distincts (cf. Fig 18).

Dans le cas du Bell Jar, en cavité résonnante, l'énergie des espèces créées par le plasma est élevée. Le tracé d'Arrhenius (Fig. 16) révèle une valeur d'énergie d'activation élevée (6 à 10 kcalmol⁻¹). On peut cependant supposer que la quantité d'espèces au-delà de ce seuil est élevée autorisant une quantité de réactions élevée ce qui se traduit des vitesses de croissance élevées. Dans le cas DAA de Baudrillard [38], la puissance microonde injectée (1.6 à 3.2 KW pour 16 sources) est moindre qu'en cavité résonnante (Bell Jar) mais reste cependant plus importante que dans le procédé MEPS. La quantité de réactifs au-delà du seuil énergétique diminue.

L'énergie d'activation apparente ($1.3 - 3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$) est alors plus faible et diminue avec la réduction de la puissance microonde injectée. Dans le cas MEPS, la puissance microonde (quatre applicateurs de 200W chacun) et donc la quantité de réactifs au-delà du seuil, sont encore plus faibles.

On s'attend donc ici à avoir moins de réaction que dans le cas du DAA. Or les E_a sont sensiblement équivalentes. L' E_a du groupe à basse T° est équivalente à la plus faible valeur de E_a obtenue chez Baudrillard. Alors que l' E_a du groupe à haute température est de l'ordre de grandeur de celui obtenue avec le Bell Jar. Si on restait sur un raisonnement simple, on devrait avoir des E_a toujours plus faibles lorsque l'énergie microonde diminue et donc en MEPS, plus faible que celle obtenue chez Baudrillard avec la plus faible puissance microonde (1,6 KW en DAA).

Il est possible avancer l'hypothèse que, **dans le cas du MEPS**, les mécanismes réactionnels sont alors moins dépendants de la phase plasma mais restent identiques à la surface du substrat. Dès lors, ceci pourrait être à l'origine du comportement non linéaire de l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température observée sur la Figure 17 et 19, à la différence du DAA.

Pour rappel [40], le greffage des réactifs comportant un carbone, nécessite des sites libres. Ces sites sont obtenus par désorption d'hydrogène ou de groupes radicalaires plus complexes. Donc, plus la température du substrat augmente, plus il va y avoir de migration et de sites libérés. L'étape préliminaire de la croissance est le greffage des espèces carbonées. Cela nécessite des sites libres et des espèces réactives afin obtenir comme produit un carbone « radicalaire » lié à un autre carbone (C diamant ou Cd) en surface ($C_d - CH_3$).

Puis il est nécessaire que le radical arrive à créer une liaison avec un carbone diamant supplémentaire proche (avec un site libre). Ainsi nous obtenons un « binôme » réactionnel $C_d ; C_d - CH_3$ qui induit, si les conditions sont favorables, $C_d - CH_2 - C_d$. Ce carbone lié à deux hydrogènes réagira encore en deux étapes pour former un nouveau C_d lié à un seul H. Ceci nécessite des énergies plus importantes que celles du greffage.

Alors, dans un premier temps, l'augmentation de la température de surface amène les mécanismes de sorption à prendre un rôle prépondérant. Dans un second temps, la température augmentant encore, cela favorise la migration en surface et les mécanismes de transformation des groupes carbonés en carbone diamant en surface.

Ceci peut se traduire par une évolution de l'énergie nécessaire aux réactions jusqu'à la formation de C_d et donc à une augmentation de l'énergie d'activation apparente (soit une augmentation de la pente du second groupe de mécanismes réactionnels).

Dans le cas particulier du MEPS, bien qu'aujourd'hui aucune classification et identification claires des mécanismes ne soit possible, le comportement de la vitesse de croissance recoupe les hypothèses formulées mathématiquement plus haut, à savoir la prise en compte de deux groupes réactionnels.

L'énergie d'activation apparente du groupe basse température (G1) sera plus faible que celle du groupe à haute température (G2). Enfin, la relation entre les deux groupes reste à déterminer, elle apparaît seulement indépendante plutôt que séquentielle ou concurrentielle vu que les réactions initiées à basse température continuent d'exister à haute température.

En première approximation, il est logique de penser que l'introduction de CO_2 dans le mélange gazeux modifie fortement la composition et les propriétés du plasma au contact de la surface. Cependant, l'analyse de la vitesse de croissance en fonction de la température pour une même concentration de CO_2 (Fig. 19) en MEPS, fait apparaître un comportement identique à celui observé dans les mêmes conditions sans CO_2 : mise en évidence de deux pentes dans tous les cas (courbes parallèles).

A partir de la Fig. 19 et du Tableau 6, nous pouvons représenter les variations des valeurs de E_a (pentes pour les deux groupes) et k (ordonnées à l'origine pour les deux groupes) en fonction du taux d'oxygène suivant le diagramme de Bachmann (Fig.20).

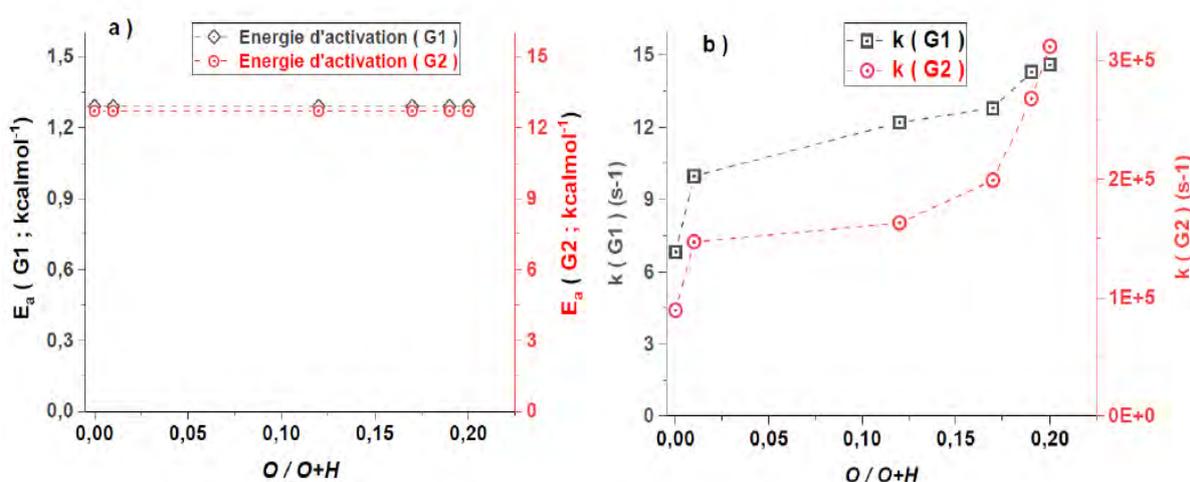


Figure 19. Evolution en fonction du ratio ($O/O+H$) a) de l'énergie d'activation E_a des groupes G1 et G2 b) de la constante de réaction k pour les groupes G1 et G2

La Figure 20-a montre que les valeurs des énergies d'activations apparentes pour les deux groupes sont constantes, quelle que soit la teneur en CO_2 . Ceci indiquerait que le rôle de l'oxygène est négligeable dans la modification des énergies d'activation des mécanismes de croissance induit dans la phase plasma. Si le rôle de l'oxygène induisait une modification des mécanismes (sorption, de désorption, de greffage, ...), les pentes seraient différentes. Ainsi, en MEPS, les mécanismes resteraient fortement liés à la température du substrat quelle que soit la quantité de CO_2 introduite dans le mélange gazeux.

La Figure 20-b met en évidence une évolution des constantes de réactions, fortement dépendante de la quantité de CO_2 . Elle augmente avec l'augmentation de CO_2 et un effet de saturation semble apparaître, au moins pour le G1. Comme ce dernier représente les phénomènes les moins énergétiques, cela peut être interpréter comme une saturation des vitesses de réactions de ce groupe.

De plus, les courbes de la figure 19 montrent une augmentation de la vitesse de dépôt lorsque la quantité de CO_2 augmente. Mais ces courbes se resserrent ce qui signifie que l'on tend vers une limitation ou une saturation de la vitesse de croissance. La combinaison de ces deux observations permet d'envisager que lors d'une augmentation plus forte de la quantité de CO_2 , par extension de $[O]$, le groupe de mécanismes réactionnels lent saturant, le groupe de mécanismes réactionnels plus rapides se déplace vers les basses températures, augmentant ainsi les vitesses de croissances de NCD à froid.

Nous avons démontré ici, grâce à la configuration MEPS, que l'énergie d'activation apparente pour réaliser les divers mécanismes de croissance des NCD, reste constante avec ou sans oxygène (par le biais du CO₂). L'oxygène semble avoir ici clairement un rôle actif sur les précurseurs de ces réactions et très puissant même à partir de très faible taux de CO₂. En effet, la vitesse de dépôt en MEPS double quasiment avec un taux de CO₂ de 1% puis bien au-delà jusqu'à un mélange à plus de 30% de CO₂.

Si dans le cas du Bell-Jar et du DAA, le même phénomène est observé, il est limité dans leur étude car seule la valeur de 1% a été explorée. Le cas MEPS a permis d'explorer une plus grande gamme de valeurs de CO₂ jusqu'à un mélange de 33% de CO₂ dans (CH₄ ; CO₂ ; sans H₂ – cf. Cas Fc du Tableau 1).

La vitesse de croissance dans ces conditions ne cesse d'augmenter de 7 nm.h⁻¹ (800 W, 50 Pa, matrice carrée, condition Ac du Tableau 1) jusqu'à une valeur de saturation de l'ordre de 50 nm.h⁻¹ (800 W, 50 Pa, matrice carrée, condition Fc du Tableau 1).

V 3.3 Rugosité de surface des couches de NCD en MEPS

Si le regard sur la croissance a pu être présenté d'un point de vue macroscopique, compte tenu de la structure en nodule des NCD, il apparaît nécessaire de s'attacher à leur rugosité de surface. En effet, une rugosité élevée sera très peu favorable pour des applications telles que des pièces mécaniques en frottement ou en contact.

La Figure 21 présente des mesures AFM de deux surfaces caractéristiques : - (i) NCD par HF CVD (Fig. 21-a) - (ii) NCD par MEPS (Fig. 21-b).

Sur la Fig. 21-a, la surface scannée est de 100 μm². La mesure donne des valeurs typiques de rugosités rencontrées lors de la croissance de couche de diamant, soit un Ra au mieux de l'ordre de 0.5 μm. Les plans cristallins sont visibles et le maximum de dénivélé est de l'ordre de 0,8 μm.

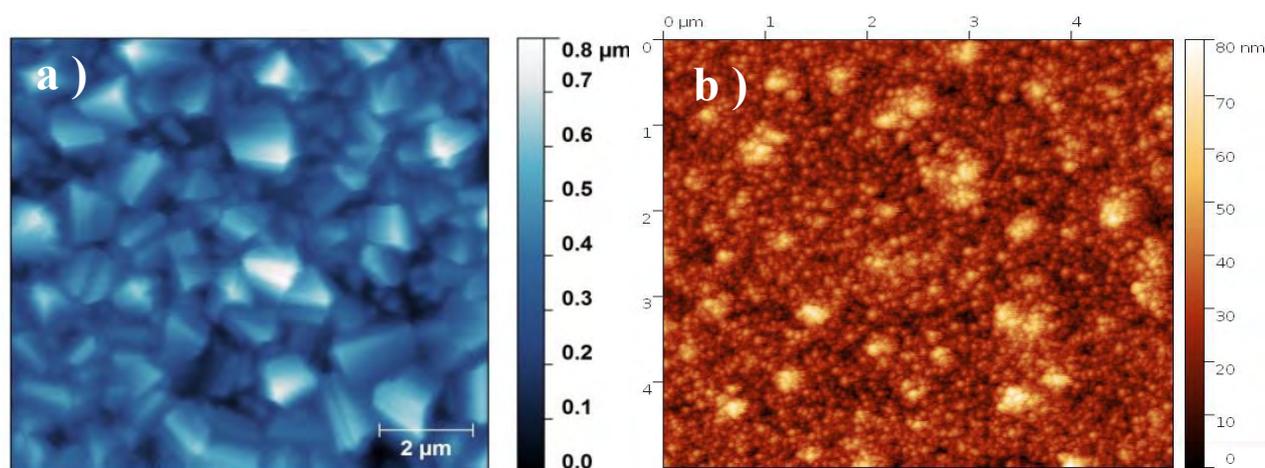


Figure 20. Image AFM a) NCD par HF CVD, b) NCD par MEP (Ac, Tableau 1 – 350°C)

La Fig. 21-b, présente la surface de NCD sur silicium (Ac) à 350°C. La surface sondée est de $25 \mu\text{m}^2$ et la valeur de $R_a = 10 \text{ nm}$. Il apparaît des ilots de croissance dans une couche uniforme, ce qui reste cohérent avec les mesures MEB de surface (Fig. 9-a par exemple).

La Figure 22 présente la rugosité de surface mesurée par AFM des couches de NCD en fonction de la température du substrat pour les mélanges gazeux Ac et Bc du Tableau 1.

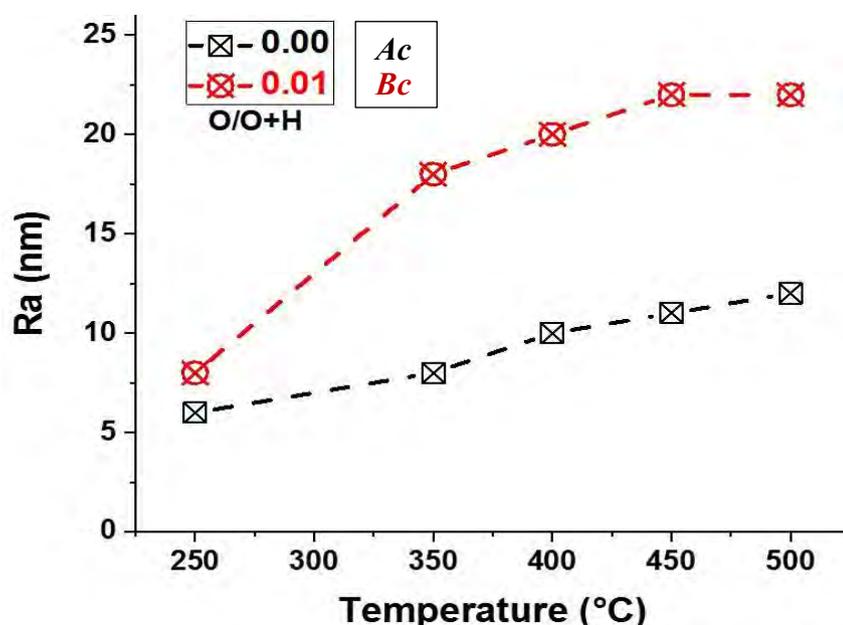


Figure 21. Rugosité des couches de NCD sur Si (Ac, Bc) en fonction de la température.

La rugosité des couches augmente avec la température, ce qui, combiné avec la vitesse de croissance, suggère que la taille des nodules de NCD évolue dans leur dimensionnement.

Le rôle de l'introduction d'oxygène favorise tout autant cette augmentation (Bc ; Courbe rouge). Toutefois, la rugosité semble tendre vers un palier dès que la température atteint des températures de 450°C à 500°C.

Il est apparu utile de vérifier l'évolution de la rugosité du mélange gazeux dans le diagramme de Bachmann. Ainsi, la Figure 23 présente l'évolution de la rugosité de surface de 250°C et 350°C suivant le Tableau 1.

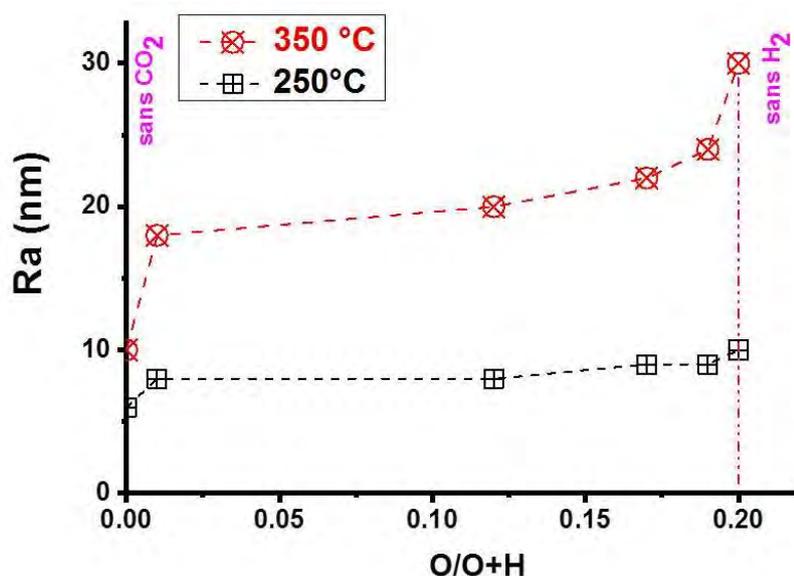


Figure 22. Rugosité des couches de NCD en fonction du mélange gazeux.

A 250°C, la rugosité augmente peu et reste inférieure à 10 nm. Son évolution est identique en augmentant la température à 350°C, puisque, dès l'introduction du CO₂, la rugosité augmente. Enfin pour les conditions avec le minimum ou sans dihydrogène, la rugosité de surface augmente plus fortement (partie droite des courbes). L'ordre de grandeur reste de la dizaine de nanomètre.

Le mélange gazeux et la température font évoluer la rugosité de surface de manière similaire à la vitesse de croissance. Cependant, comme cette dernière est calculée entre le substrat et le haut de la couche, ceci ne tient pas compte de la densité de la couche.

Le lien entre rugosité et croissance *in fine* ne pourrait être montré que par des analyses complémentaires.

Pour mieux apprécier les états de surfaces des couches NCD, nous avons procédé à des analyses MEB de la surface des couches de NCD élaborées par MEPS.

La Figure 24 présente deux séries d'images MEB : (i) à gauche : en fonction des mélanges gazeux Ac, Bc, Cc du Tableau 1 à température constante (350°C) : (ii) à droite : évolution en fonction de la température avec un mélange gazeux de la condition Ac du Tableau 1.

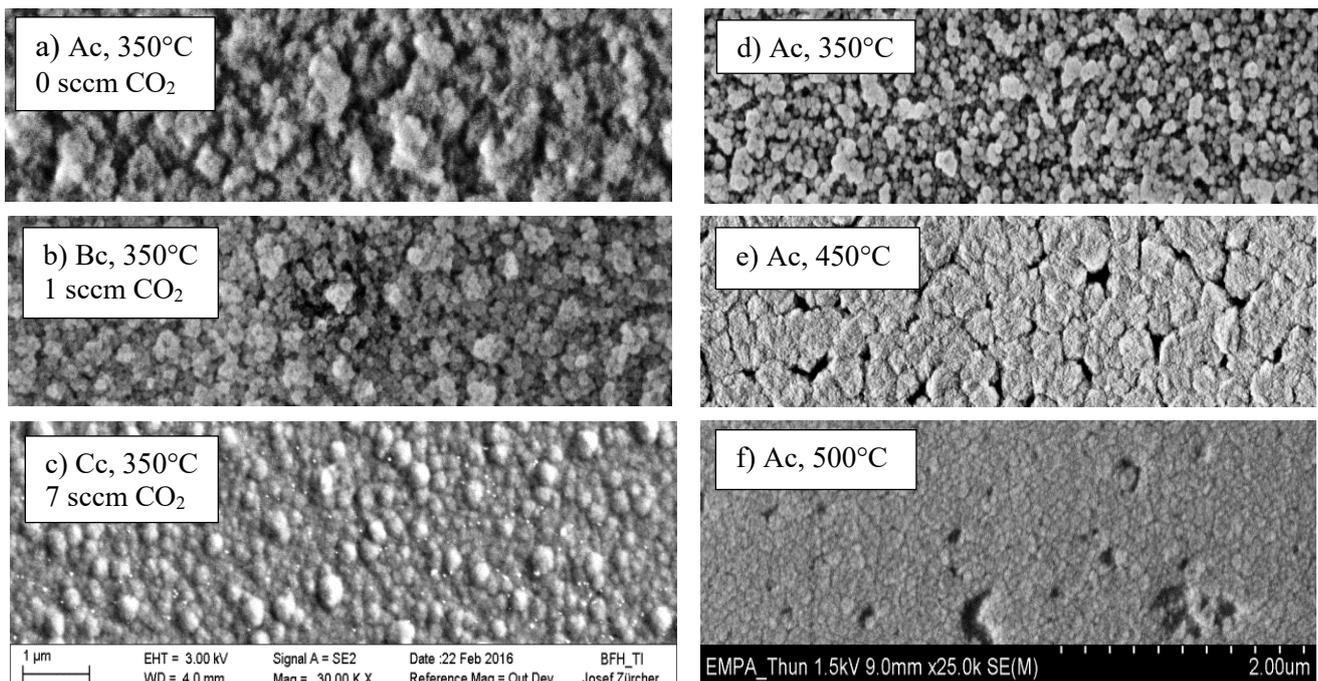


Figure 23. Images MEB de la surface des couches de NCD en MEPS suivant le Tableau 1 : à gauche : 350°C, a) Ac ; b) Bc ; c) Cc. / à droite : Ac d) 350°C, e) 450°C, f) 500°C

Le groupe d'images MEB de gauche est présentées à une échelle identique, ainsi que pour le groupe de droite. Les images des surfaces de la couche (Ac - 350°C ; Fig.24.a et Fig.24-d) sont identiques, seuls les grossissements différent (gauche X.30 000 – Fig. 24-a ; droite X.25 000 – Fig.24-d.). Elles montrent une croissance de groupes de nodules d'une centaine de nanomètres se répartissant de manière homogène.

Pour un mélange sans oxygène, (Ac), l'augmentation de la température augmente l'aspect compact de la surface de la couche (Figures 24 d-f). Cet effet est aussi visible à température constante, lorsque la quantité d'oxygène augmente, à la différence que celle-ci devient plus rugueuse (Figures 24 a-c). Ceci est en accord avec les évolutions présentées Fig. 22 et 23.

Ainsi, il apparaît que des couches compactes peuvent être élaborées à basse température (< 500 °C), en utilisant des mélanges gazeux sur une plage importante du diagramme de Bachmann (forte introduction de CO₂ dans le mélange gazeux). Cependant, la rugosité et la compacité de surface semble plus affectées par la température que par le taux d'oxygène. Ceci peut être vu comme un changement possible des modes de croissance des NCD.

La Figure 25 présente des images HR-MEB des couches de NCD en MEPS, pour un mélange gazeux Dc du Tableau 1, pour trois températures : 350°C, 450°C et 500°C.

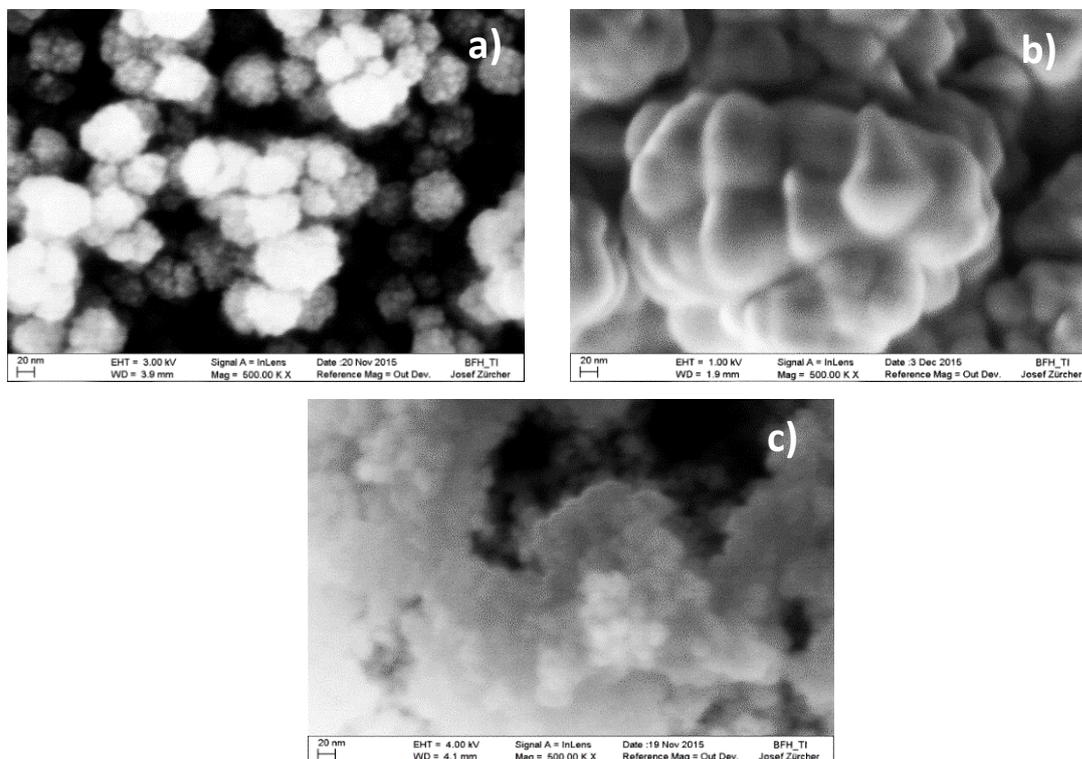


Figure 24. Images HR-MEB des couches de NCD en MEPS, Tableau 1 ; Dc :
a) 350°C, b) 450°C, c) 500°C.

Lors de l'augmentation de la température, les nodules de NCD et leurs re-nucléations (redémarrage de la croissance) changent de tailles de 10 nm à 50 nm dans des agglomérats allant jusqu'à une centaine de nanomètres.

L'évolution de la taille des nodules avec l'augmentation de la température et de la quantité d'oxygène est démontrée. In fine, la couche de NCD dépendra de la croissance des nodules qui la composent ainsi que de l'isotropie de la re-nucléation sur ces mêmes nodules.

Le changement de taille des nodules nous amène à la Figure 26 présentant la rugosité de surface (RMS) par AFM. Les couches ont une épaisseur de 250 nm. Seuls deux cas, à savoir le 3 et le 6 (voir entre parenthèses), servent à vérifier une dépendance à l'épaisseur de la couche.

1. Ac - 400°C
2. Ac - 450°C
3. Ac - 500°C (400nm)
4. Bc - 500°C
5. Cc - 500°C
6. Ac - 500°C (100 nm)
7. Dc - 450°C.

(Conditions Tab.1)

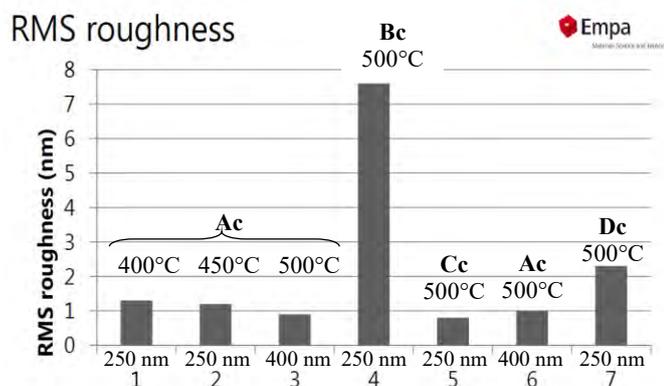


Figure 25. Rugosité de surfaces de NCD par MEPS.

Les résultats montrent une RMS de l'ordre de quelques nanomètres sauf (Bc ; 500°C) qui apparaît plus important tout en restant inférieur à 10 nm, et sans variation notable due à l'épaisseur de la couche. Les nodules d'une taille de 100 nm semblent sans impact sur la rugosité de surface.

V.3.4 Homogénéité de surface

Il s'agit ici de vérifier simplement si l'épaisseur de la couche déposée sur une « grande surface » est homogène dans une condition « standard », (Tableau 1 ; Ac). La Figure 27 le démontre sur un « wafer » de silicium de diamètre 4 pouces (10,12 cm).



Figure 26. Plaque de Silicium de 10,12 cm de diamètre recouverte de NCD en MEPS, condition Ac du Tableau 1 à 300°C ($\langle e \rangle = 100 \text{ nm} \pm 2 \text{ nm}$; $\sigma = 5 \text{ nm}$)

V.4 CROISSANCE DE NCD SUR METAUX

Dans cette partie, nous allons maintenant nous intéresser à la croissance de NCD sur des matériaux métalliques et polymétalliques (aciers inoxydables), différents du silicium étudié précédemment.

Nous avons montré plus haut qu'il était possible d'obtenir une croissance de NCD à basse température ($< 350^{\circ}\text{C}$). Rappelons que les procédés à basse température ont l'avantage de préserver les propriétés physico-chimiques des substrats et, dans le cas des aciers inoxydables, de rester à des températures inférieures aux températures de recuits (relaxation des tensions internes entre les grains). L'acier inoxydable est un poly-métal et nous voulons montrer qu'il est possible d'y faire croître des NCD. De plus nous avons présenté les difficultés de la croissance d'espèces carbonées sur l'acier inoxydable dans le Chapitre I, essentiellement à cause des problèmes de diffusion. C'est la raison pour laquelle nous avons évoqué la possibilité de créer une couche métallique intermédiaire pour s'affranchir de cette problématique.

Ainsi, la première étape est de le vérifier si, pour des métaux simples déposés par PVD, il est possible d'y faire croître une couche de type NCD. Cette couche métallique pourrait devenir à terme la couche intermédiaire sur l'acier inoxydable. Nous vérifierons ensuite sur des substrats aciers inoxydables (austénitique et martensitique) si la croissance de NCD est effective et si, grâce à celle-ci, nous pouvons ainsi améliorer la dureté de l'ensemble.

Dans ce cadre, l'étude concernant la croissance de NCD sur les couches métalliques (Cr, W, Ta) déposées par PVD sur un substrat de Si, sera présentée dans une première partie. La deuxième partie présentera la croissance des NCD sur les deux aciers inoxydables d'utilisation courante : austénitique (paramagnétique, AISI 316-L) et martensitique (ferromagnétique, AISI 420).

Une troisième partie présentera les résultats obtenus sur les deux types d'aciers inoxydables recouverts d'une couche métallique (M) déposé par PVD. Ceci afin de montrer l'influence d'une couche intermédiaire sur la croissance de NCD en MEPS afin d'obtenir des duretés élevées.

V.4.1 Couches métalliques (W, Ta, Cr) PVD sur Si

Les couches métalliques de W, Cr et Ta ont été déposées par PVD (voir Chapitre 2) sur des substrats de Si. Le comportement de la couche métallique avec l'ensemencement a été vérifié dans un premier temps sous vide et à 350°C.

Puis les prétraitements (dégazage + traitement en plasma d'H₂) décrits plus haut dans ce chapitre ont été réalisés. Enfin, la croissance des NCD a été effectuée dans une dernière étape suivant les conditions « A_C » du Tableau 1.

L'analyse au MEB des couches métalliquesensemencées après l'étape sous vide à 350°C ne fait apparaître aucun changement significatif (aspect et morphologie identique). Cependant, la topologie des surfaces métalliques étant complexe et non plane (à la différence du Silicium), il est impossible à ce stade de vérifier si l'ensemencement est présent ou non.

Si oui, il est impossible de dire s'il a été ou non affecté lors de son passage sous vide à 350°C. Il apparaît donc ici que le seul moyen à notre disposition de vérifier l'efficacité de l'ensemencement est une méthode à posteriori : vérifier si la croissance de NCD est effective ou non.

Ainsi, la Figure 28 présente les images MEB pour les trois couches métalliques pures (Cr, Ta, W)ensemencées, vues du dessus : (i) avant (référence du métal annotée « 0 ») et (ii) après la croissance de NCD (référence du métal annoté « NCD »).

Il apparaît que la « couche de NCD » recouvre parfaitement les couches métalliques, sans en reproduire la topographie initiale. L'aspect topographique de surface des NCD est comparable aux Fig. 21-b, 24-a et 25-a. Ainsi, la croissance de NCD sur des substrats constitués de métaux etensemencés s'avère possible.

V.4.2 Substrats d'aciers inoxydables massifs

Les aciers inoxydables sont composés de fer, chrome, nickel et sulfure de manganèse. L'action de l'oxydation du chrome correspond à une passivation, bloquant l'oxydation en profondeur des aciers.

Ac, 350°C

Avant la croissance.

Après la croissance.

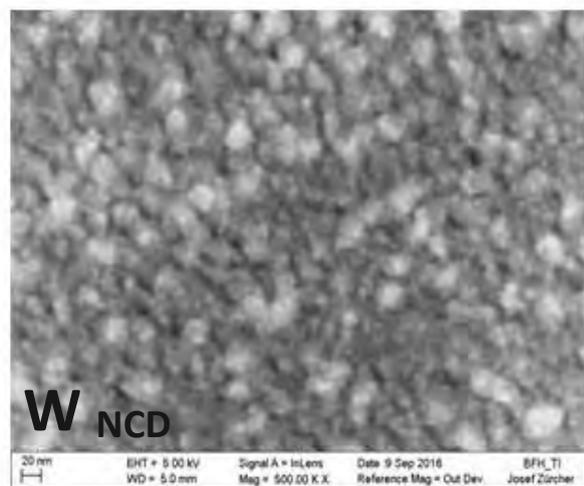
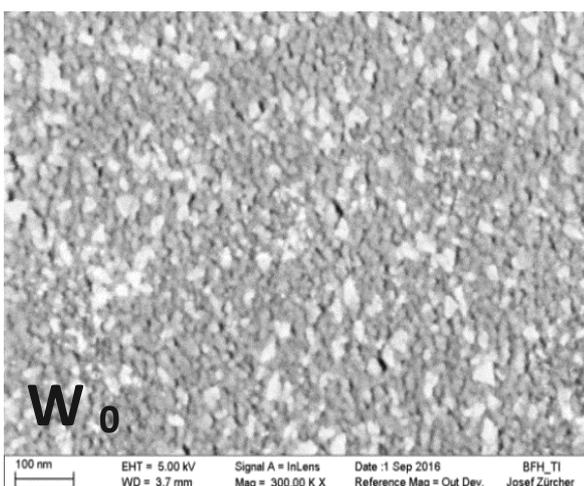
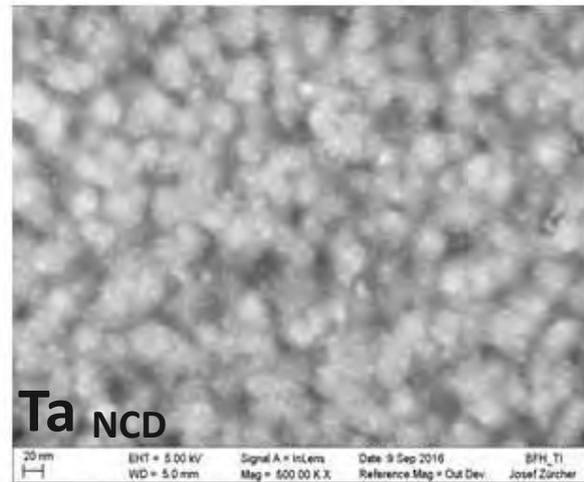
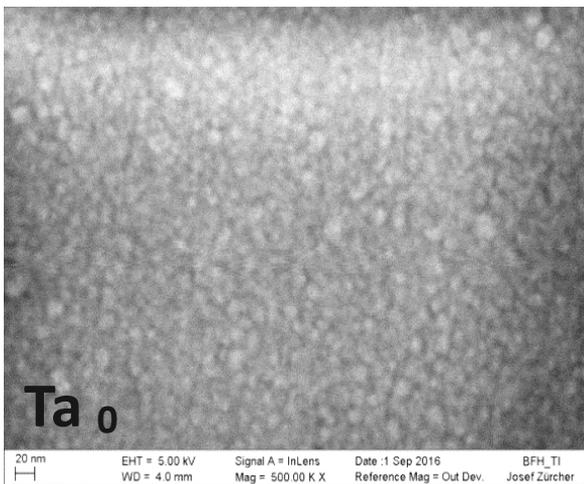
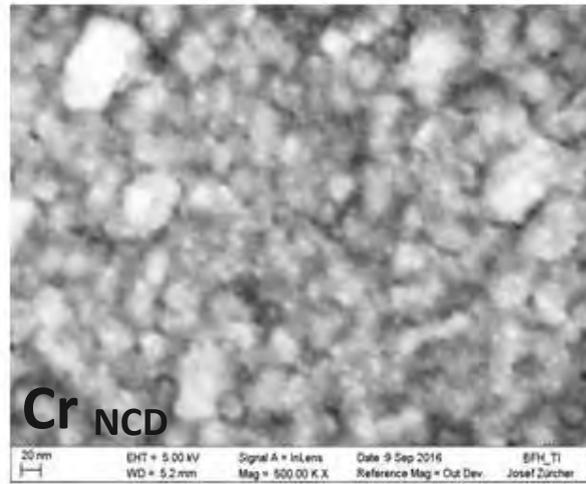
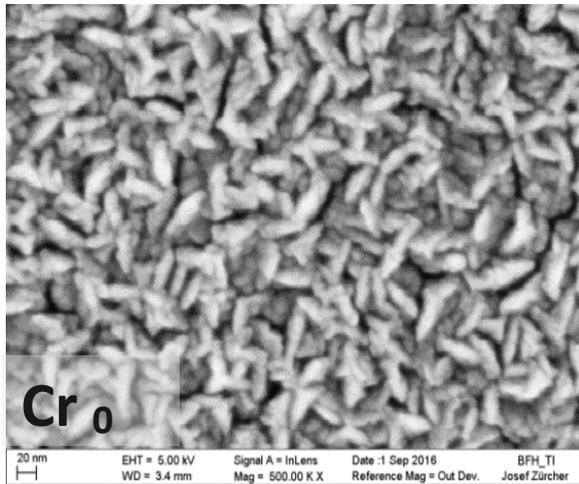


Figure 27. Images MEB de l'évolution topographique des substrats de Chrome, Tantale et Tungstène purs déposés sur Si en PVD ; ensemencement (indice 0), après la croissance de NCD (indice NCD) suivant la condition Ac du Tableau 1.

Dans notre cas, le choix s'est porté sur deux types d'acier inoxydable d'utilisation courante : austénitique (paramagnétique, AISI 316-L) et martensitique (ferromagnétique, AISI 420). Chacun présente une composition particulière, à savoir :

Austénitique (C = 0.02 %, Cr = 18% . Ni = 12 % ; Mo = 0% ; Si = 1 % ; Mn = 2 %)

Martensitique (C = 0.16 %, Cr = 12% . Ni = 0 % ; Mo = 0% ; Si < 1 % ; Mn < 1,5 %) ;

L'ensemencement et la croissance de NCD ont été réalisés suivant les conditions décrites plus haut, avec un soin attentif à la préparation de surface avant dépôt. (Voir Chapitre 2 – préparation ensemencement).

La Figure 29 présente les images MEB et MEB- HR de l'ensemencement sur les deux types d'aciers inoxydables, à deux grossissements différents. Les états de surface apparaissent identiques dans les deux cas.

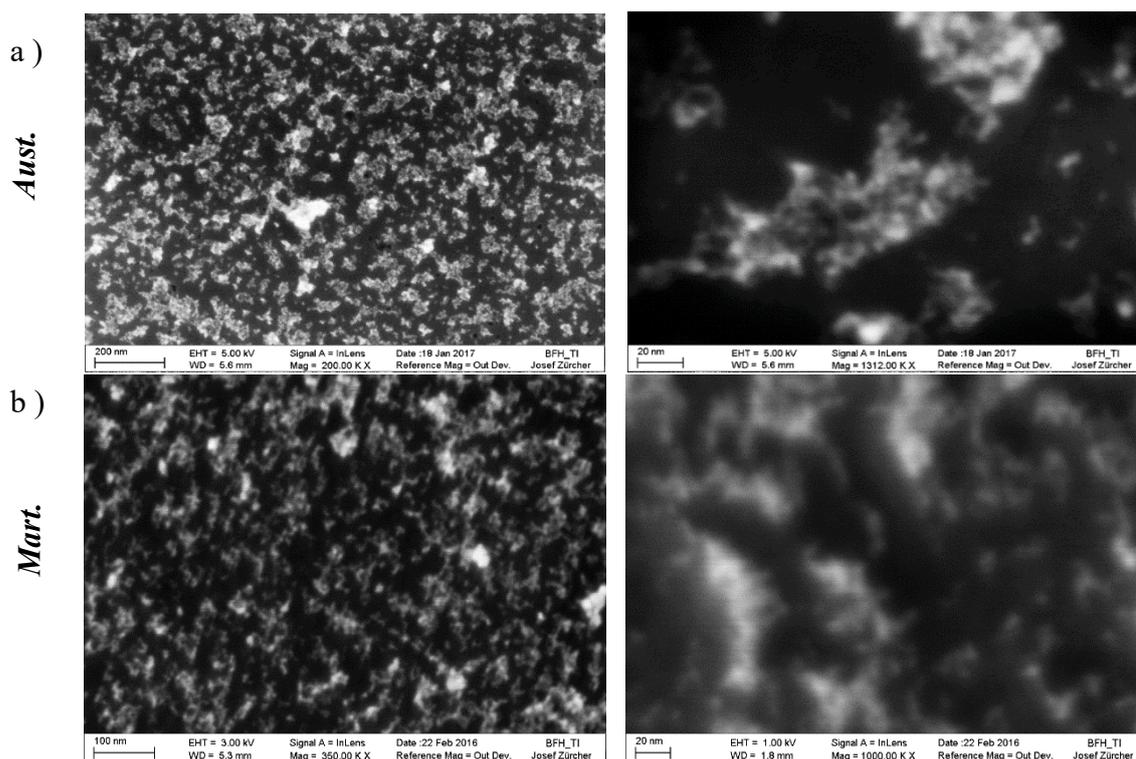


Figure 28. Ensemencement (gauche MEB ; droite HR MEB) sur les aciers inoxydables
a) austénitique b) martensitique

La différence avec l'ensemencement sur Si est très nette (cf. Fig. 2). Les agglomérats de particules de diamant sont plus gros sur l'acier ($100 \mu\text{m}^2$) en comparaison du Si et restent homogènes sur l'ensemble de la surface.

La Figure 30 présente les résultats en EDX avant et après la croissance d'une couche de NCD sur les deux types d'aciers inoxydables. Le pic de carbone de la couche obtenue apparaît très nettement.

Les éléments métalliques sont visibles aux faibles énergies et mieux séparés à plus haute éner-

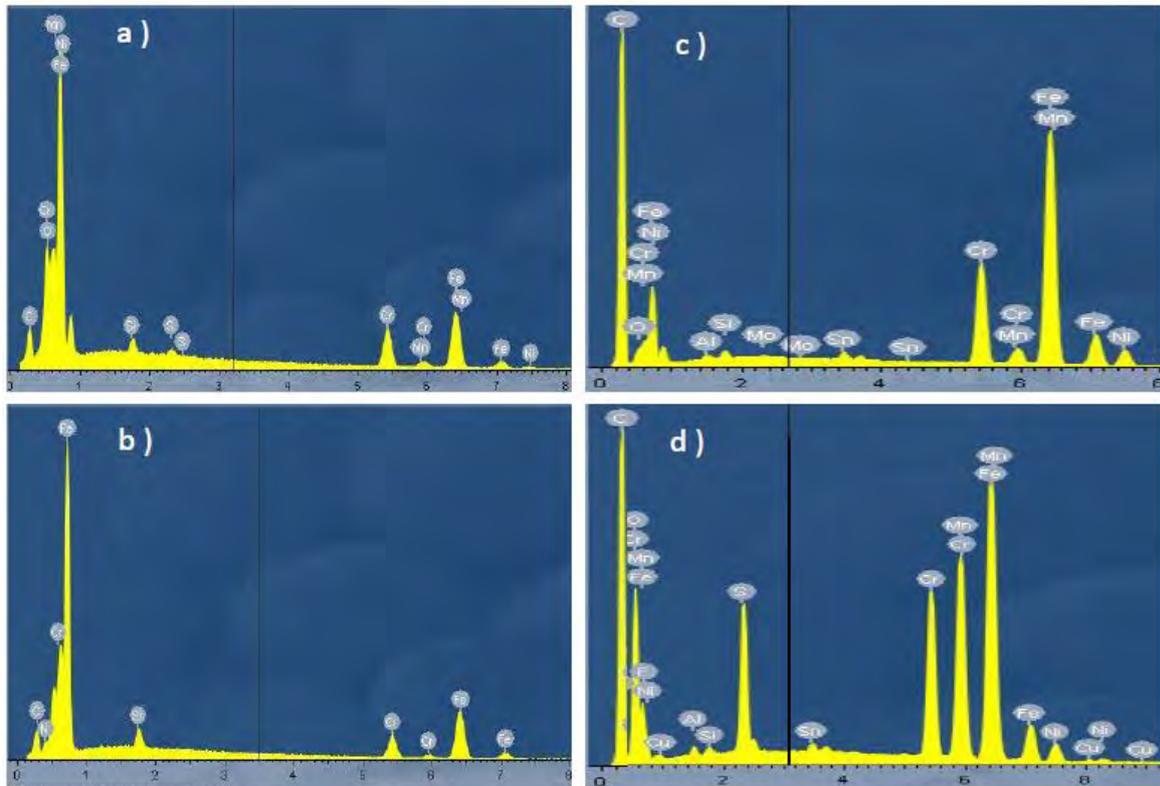


Figure 29. Mesure EDX pour les aciers inoxydables (gauche) : a) austénitique b) martensitique et réciproquement (droite) de la couche NCD obtenue sur les aciers c) austénitique d) martensitique.

gies pour chaque composition d'acier inoxydables. La pénétration du faisceau laisse apparaître les signatures métalliques en fonction de l'épaisseur et de la porosité de la couche. Le spectre semble sans changement de composition chimique en « subsurface », seuls les pics de faibles énergies se retrouvent masqués. Donc, la croissance d'une couche de carbone est avérée sur les substrats des deux aciers inoxydables, en surface, sans altération majeure de la nature de ces mêmes aciers inoxydables.

Les figures 31-a et 31-b présentent respectivement les images MEB (à deux grossissements différents) de la croissance de couche NCD pour les aciers inoxydables austénitique, et martensitique (Condition A_C du Tableau 1).

La figure 31-c correspond aux images MEB réalisées à deux grossissements de la couche NCD sur l'acier inoxydable martensitique réalisée avec un protocole particulier : une heure de croissance sans dioxyde de carbone (condition Ac ; Tableau 1), suivi d'une croissance avec introduction de dioxyde de carbone (condition Cc ; Tableau 1).

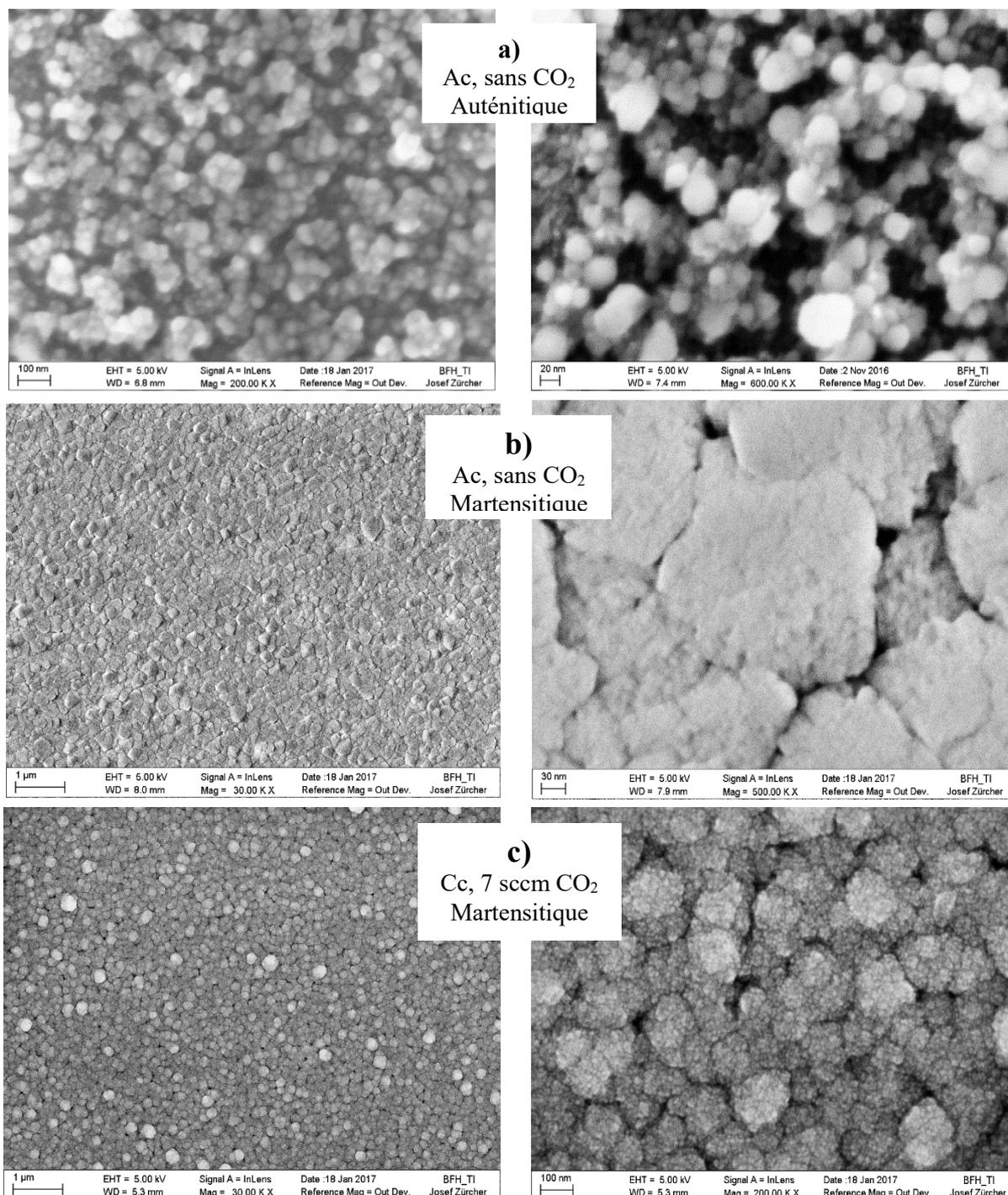


Figure 30. Images MEB de couche NCD (Ac du Tableau 1) sur aciers inoxydables a) austénitique b) martensitique c) martensitique avec introduction de CO₂ (Cc . Tableau 1).

Les croissances sont homogènes en surface comme le montre la série d'image à gauche de la figure 31 (grossissement faible). Les images de la série de droite sont à un grossissement cinq à dix fois supérieur à ceux de la série de gauche, ce qui permet de faire apparaître les différences de structures obtenues.

La topographie observée sur l'acier inoxydable austénitique (Fig 31-a) est proche de celles observées sur silicium (Fig. 24-a 24-b) : couche peu dense et nodules de petites tailles ; alors que celles observées sur l'acier inoxydable martensitique (Fig. 31-b) sont plus compactes, comme constituées de flocons.

Pour la (Fig.31-c), le choix a été fait d'effectuer deux conditions de croissance successives pour vérifier le type de couche qui en résulte. La première phase reste sans oxygène (condition Ac du Tableau 1 à 350°C) afin d'éviter toute oxydation de la surface de l'acier inoxydable, alors que la seconde (condition Cc du Tableau 1 à 350°C) permet d'obtenir une augmentation de la vitesse de croissance par ajout de CO₂ (cf. Observations sur substrat de Si).

Le résultat en surface est similaire à celui déjà obtenu sur substrat de silicium (Fig. 25-c), ce qui démontre qu'une croissance en présence d'un gaz oxygéné (CO₂) est possible sur une couche d'interface de NCD, elle-même réalisée sans CO₂. Cette dernière joue un rôle identique à l'ensemencement qui initie la croissance des NCD.

Ainsi, le mode de croissance de NCD s'avère identique à celui obtenu sur les substrats de silicium. A partir d'un mélange gazeux avec CO₂, la couche de NCD aura la même topologie de surface que sur silicium alors que sa croissance a débuté sur une couche intermédiaire de NCD sans oxygène sur l'acier inoxydable martensitique.

Observons maintenant sur la Figure 32 le résultat des mesures de dureté Vickers réalisées sur les cas suivant de la croissance de NCD en condition Ac du Tableau 1 (500 nm) pour : (i) substrat de silicium et NCD, (ii) substrats d'aciers inoxydables sans traitement (bruts), (iii) aciers inoxydables sans ensemencement, (iv) aciers inoxydables ensemencés et NCD.

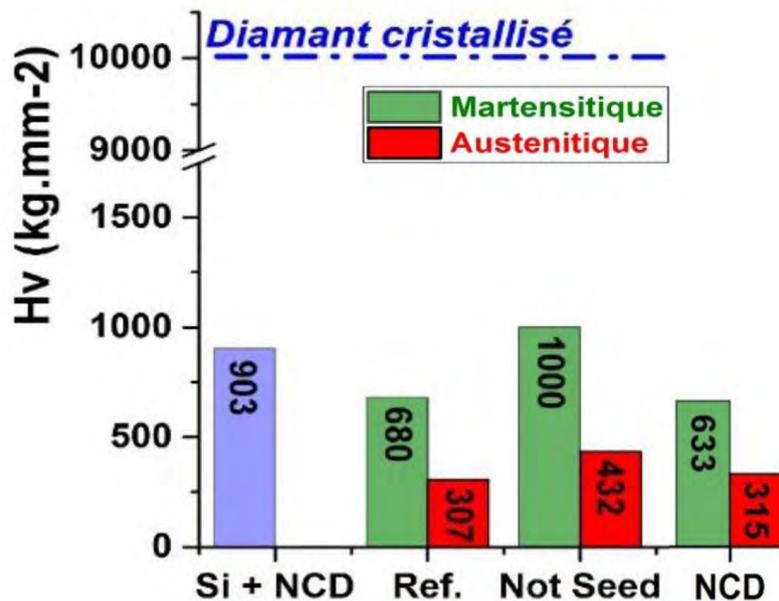


Figure 31. Indentation Vickers des substrats Si, Austénitique, Martensitique avec et sans couches NCD. (Valeur du diamant cristallin en ligne pointillé pour rappel)

La dureté Vickers de l'acier inoxydable martensitique est plus forte que celle de l'acier inoxydable austénitique [42], [43]. Le traitement plasma avec ou sans ensemencement laisse inchangées les propriétés de dureté. Une hypothèse, que nous n'avons pas les moyens de vérifier ici, est qu'il serait possible que sous plasma, en condition A_C (Tableau 1) et en chauffe à 350°C , l'acier inoxydable non ensemencé se charge en carbone (carburation) d'où une légère augmentation de sa dureté. Ceci ne serait plus le cas pour les aciers inoxydables ensemencés car la couche de NCD en formation capte le carbone. Cet effet tendrait à diminuer ou à disparaître quand la couche de NCD est formée.

La couche ainsi formée n'évolue pas en terme de dureté par rapport à un acier non traité. Sous la contrainte appliquée, la couche NCD élaborée, d'une épaisseur de l'ordre de 500 nm, suit la déformation de l'acier inoxydable et nous observons les mêmes valeurs mesurées.

Nous venons donc de démontrer successivement que la croissance de NCD est possible directement sur les aciers inoxydables, à basse température (350°C). Les substrats massifs gardent leur composition chimique en subsurface, les modes de croissances des NCD apparaissent similaires à ceux observés sur substrat de silicium. Notons cependant que les propriétés mécaniques (Dureté Vickers) ne s'améliorent pas significativement avec la couche NCD.

V.4.3 Acier inoxydable et couche d'interface

Comme nous venons de le voir, la croissance des NCD est peu dépendante de la nature de l'acier inoxydable et ne permet pas d'augmenter sa dureté de manière significative. Nous allons explorer le rôle d'une couche métallique intermédiaire déposée par PVD (identique à celle étudiée plus haut) sur le substrat d'acier inoxydable afin de tenter de nous affranchir des inconvénients des aciers inoxydables cités ci-dessus ainsi que des inhomogénéités de surface. Ces derniers, qui deviennent, de fait, de « simples supports » physiques, sont revêtus d'une couche métallique qui reçoit l'ensemencement puis le dépôt NCD par le procédé MEPS.

Le but principal étant d'obtenir une couche NCD homogène sur toute la surface comme cela a déjà été montré dans le paragraphe V.4.1. Rappelons ici, que pour des raisons de confidentialité inhérentes aux accords passés avec la société « NeoCoat. SA » nous ne sommes pas autorisé à divulguer la nature du métal (M) utilisé pour réaliser cette interface. Deux épaisseurs (non divulguables) de M ont donc été déposées par PVD sur les deux types d'aciers inoxydables. Après ensemencement, la croissance de NCD a été réalisée à 350°C dans les conditions A_C du Tableau 1.

La Figure 33 présente les spectres Raman effectués à 355 nm sur : (i) monocristal de diamant (MCD) pour référence, (ii) acier austénitique ensemencé avec la couche de NCD, (iii) acier austénitique et la couche d'interface M ensemencé puis la couche de NCD. L'image de ce dernier échantillon est présentée en insert.

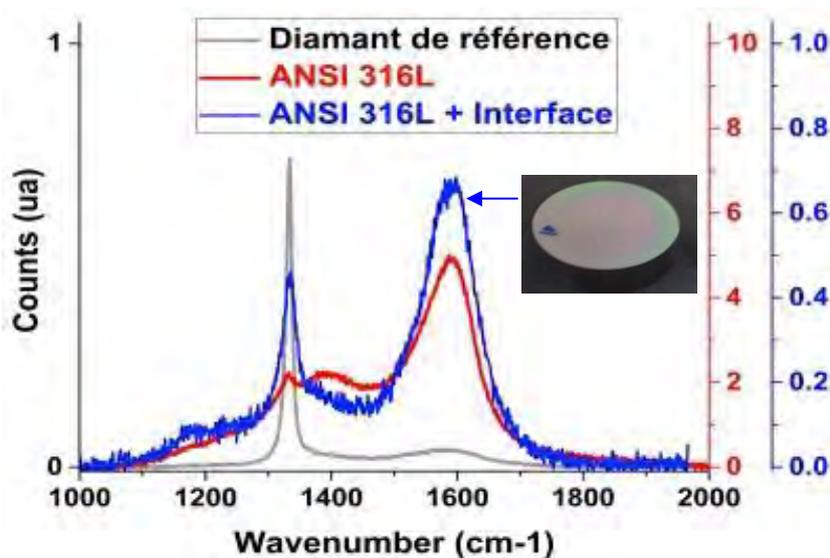


Figure 32. Spectre Raman (@355 nm) des NCD en MEPS (Ac Tableau 1) sur acier inoxydable austénitique avec et sans interface Métallique (M) et référence de diamant MCD.

Le spectre Raman, obtenu dans les deux cas (ii) et (iii), montre que le pic à 1332 cm^{-1} du diamant apparaît clairement. Les deux échelles d'ordonnées latérales ont une décade de différence sur le signal obtenu car les mesures sont relatives. Le pic de diamant semble plus intense dans le cas (iii) avec la couche d'interface. Le rôle de celle-ci apparaît donc bénéfique pour permettre une meilleure croissance de NCD sur les aciers inoxydables austénitiques.

Les Figures 34-a et 34-b présentent les mesures AFM en surface des couches NCD sur deux échantillons d'acier inoxydable austénitique (316-L), avec et sans couche d'interface 'M'.

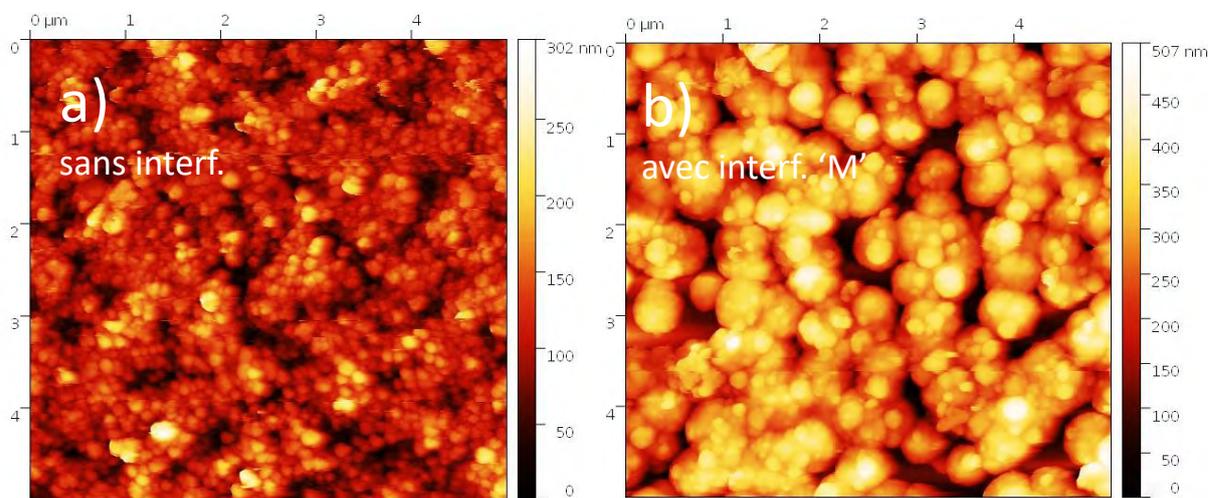


Figure 33. Surface NCD sur acier inoxydable austénitique par AFM, (Condition Ac du Tableau 1 ; 350°C) ; a) sans interface b) avec interface 'M'.

L'image AFM ($5 \times 5\ \mu\text{m}$) de la surface de NCD sur l'acier inoxydable austénitique sans interface métallique (Fig. 34-a) est cohérente avec les images MEB précédentes (Figure 31-a). La rugosité de surface obtenue est la même que celle obtenue sur silicium $R_a = 20\text{ nm}$.

Dans le cas de l'échantillon d'acier inoxydable avec la couche d'interface 'M', la surface de NCD observée par AFM met en évidence des nodules de plus grandes tailles. La re-nucléation d'un nodule sur un autre semble aussi augmenter.

Ainsi, compte tenu de la taille des nodules, la rugosité devient plus importante ($R_a = 30\text{ nm}$). La vitesse de croissance est augmentée d'un facteur trois, passant de 10 nmh^{-1} sans interface à 35 nmh^{-1} avec interface 'M'.

Regardons maintenant les propriétés mécaniques (dureté Vickers). Les couches de NCD ont été élaborées pour ces mesures, avec une épaisseur constante de 500 nm. L'indentation a été paramétrée pour une profondeur maximale constante, ce qui permet d'avoir des valeurs de déplacement sans influencer directement sur le substrat. Rappelons que dans cette partie tous les échantillons subissent le même type de traitement plasma à savoir la condition A_C Tableau 1.

La Figure 35 montre les courbes de déplacement de la pointe de l'indenteur en fonction de la force appliquée pour les échantillons suivant le Tableau 7 ci-dessous. L'image MEB en encart présente la trace faite après l'indentation sur le substrat d'acier inoxydable austénitique avec couche d'interface M + NCD 500 nm.

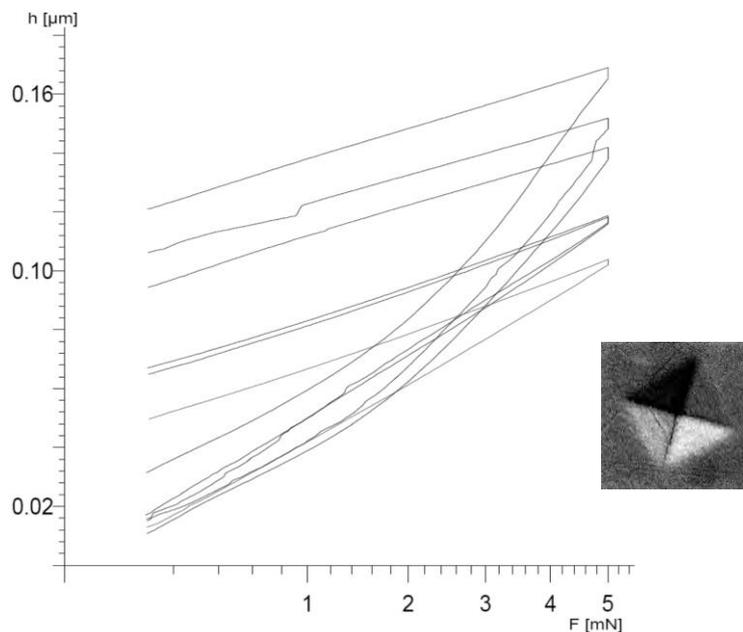


Figure 34. Courbe d'indentation Vickers de NCD sur aciers inoxydables avec et sans couches d'interface (Tableau 7). Encart, Image MEB de l'indentation sur la couche de NCD.

Dans la colonne de gauche (Tableau 7), nous reprenons les cas des couches de NCD sur substrats de Si et aciers inoxydables du paragraphe V.4.2-

Dans la colonne de droite nous présentons quatre nouveaux cas avant et après la croissance de NCD sur les aciers inoxydables austénitique et martensitique pour deux épaisseurs de couches $E_2 > E_1$ (non divulguables) de la couche d'interface 'M', respectivement M1 et M2.

Cas du paragraphe V.4.2	Quatre nouveaux cas :
Si et NCD (500nm)	Aciers inox. avec {M1 ; E1} nu
Aciers inox. et NCD (500 nm)	Aciers inox. avec {M2 ; E2} nu
	Aciers inox. avec {M1 ; E1} et NCD 500 nm.
	Aciers inox. avec {M2 ; E2} et NCD 500 nm.

Tableau 7. Liste des échantillons dont les courbes d'indentation sont présentés Figure 36.

L'image MEB en encart montre que la surface n'a subi après indentation aucun défaut ni délamination. Il n'y a pas de fissure visible aux angles saillants de l'empreinte de l'indenteur.

La famille de courbes présente peu de variations brutales, ce qui démontre qu'il n'y a pas de phénomènes brutaux de fissuration (confirmé par l'image en encart). Le comportement linéaire des droites de chargement indique une élasticité comparable entre tous les échantillons alors que le fluage, à charge constante de 5mN, reste dans la couche de NCD.

La Figure 36 présente les valeurs Vickers obtenues (Tableau 7) en complément de la Fig.32.

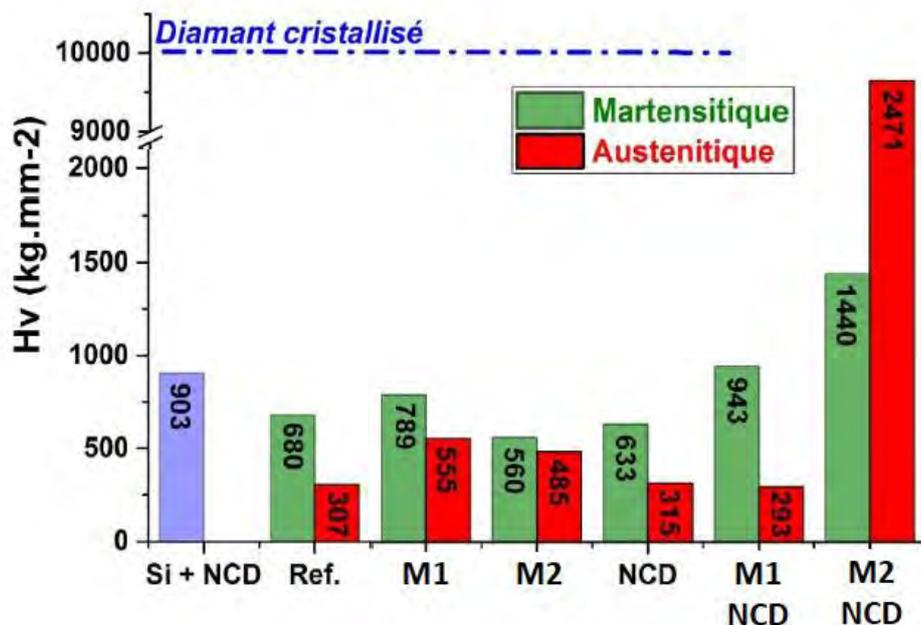


Figure 35. Indentation Vickers des substrats Si, Austénitique, Martensitique avec et sans couche d'interface avec et sans couches NCD. (Valeur du diamant cristallin en ligne pointillée pour rappel)

Quelle que soit l'épaisseur de la couche métallique (M1 ou M2) le traitement plasma n'impacte que très faiblement la dureté Vickers de la surface.

L'interface métallique (M) participe à l'augmentation de la dureté avec la couche de NCD :
 (i) dans le cas de l'acier inoxydable martensitique nous observons une augmentation de la dureté Vickers de (x 1,5) pour M1 et (x 2) pour M2 par rapport à une croissance de NCD sans couche d'interface.

(ii) dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, la dureté Vickers n'augmente véritablement qu'avec la couche intermédiaire la plus épaisse (M2), d'un facteur (x 8) par rapport à une croissance de NCD sans couche d'interface.

Il semble donc, dans cas, que la couche intermédiaire M2 permette à la couche de NCD de s'affranchir du substrat et de jouer un rôle mécanique. Cependant ceci n'est qu'une observation et nous n'avons à ce jour pas d'explication claire de ce phénomène.

Ceci est cohérent avec les résultats vus plus haut (V.4.2) : l'acier inoxydable martensitique semble plus favorable in fine à la croissance de NCD à basse température (compacité, recouvrement et re-nucléations).

Les duretés obtenues sur les substrats des deux aciers inoxydables avec la couche intermédiaire sont plus importantes principalement pour l'acier inoxydable martensitique car la croissance des NCD est favorisée par cette dernière. Cependant, *in fine*, la combinaison de l'acier inoxydable austénitique avec une couche d'interface d'une épaisseur importante semble bénéfique à la croissance NCD augmentant significativement la dureté Vickers de l'ensemble. En complément, ceci est confirmé par les mesures AFM vues plus haut (V.4.3) montrant une augmentation de la densité et de la taille des nodules de NCD.

L'apport de la couche d'interface permet une croissance plus rapide alors que les conditions de basse température, basse puissance microonde et basse pression sont identiques (Condition Ac du Tableau 1). La couche d'interface (M) est donc un atout pour la croissance des NCD sur un acier inoxydable.

V.5 CROISSANCE SUR SILICIUM STRUCTURE 3D

Comme nous l'avons présenté dans le Chapitre II, aucune publication à ce jour n'aborde explicitement la croissance à basse température de diamant nanocristallin (NCD) sur des surfaces structurées. Nous présentons dans cette partie la caractérisation des couches de NCD obtenues en utilisant un ensemble de sources Hi-Wave de type « Matrix Elementary Plasma Source (MEPS) » en configuration hexagonale centrée, à faible densité de puissance, faible température du substrat ($6,8 \text{ Wcm}^{-2}$; 350 C) et basse pression (30 Pa), dans les conditions de gaz entrants (A_C) cf. Tableau 1 [24].

La structure des films de NCD a été évaluée sur un substrat de silicium présentant des structures 3Densemencées. Les tranchées ont une profondeur maximale de 100 μm et des valeurs de rapport d'aspect allant de (1:1) à (1:7).

Dans un premier temps, nous reviendrons succinctement sur la description de la structure 3D (déjà présentée au Chapitre II) puis nous nous intéresserons à l'étape d'ensemencement. Après avoir présenté les dépôts de NCD sur cette structure, nous terminerons par une discussion générale sur la croissance dans les tranchées.

V.5.1 Description des structures 3D

Nous avons décrit plus haut (Chapitre III) l'utilisation de la photolithographie pour obtenir des structures « 3D » sur un substrat de Si. La Figure 37 présente un échantillon de silicium, clivé. Une unité de structures « 3D » répétée est mise en évidence à l'intérieur du périmètre de traits pointillés.

Sur la gauche du motif principal (Fig. 37 (i)), cinq carrées apparaissent, ils correspondent aux cinq familles de trous de section carrées de 5, 10, 20, 50 et 100 μm d'arrête. A leur droite (Fig.37 (ii)), de haut en bas, les structures sont gravées dans la masse pour laisser apparaître les piliers et leurs images inversées en dessous, soit des trous de sections carres très larges. Le rapport d'aspect peut alors être inférieur à l'unité.

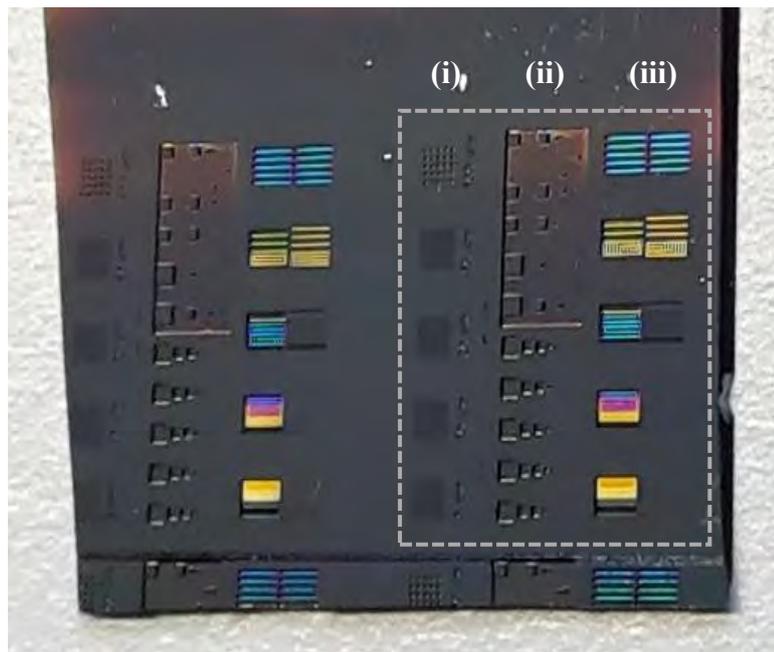


Figure 36. Echantillon de Si structuré après la croissance de NCD. Unité de base encadrée par une ligne pointillée, avec : (i) trous de sections carrées, (ii) piliers et trous (iii) lignes et barres.

Enfin, apparaissant avec des lignes de couleurs (Fig. 37-iii), nous trouvons les tranchées par groupes de deux. Les largeurs de tranchées ont des valeurs de 5, 10, 20, 50 et 100 μm .

La géométrie des tranchées, Fig. 37-iii, a été mesurée à partir d'images MEB transversales. La profondeur réelle de la tranchée diminue avec la réduction de la largeur caractéristique de la tranchée. Ceci est un effet dû à « l'appauvrissement en gaz » observés avec les procédés de gravure ionique.

Les tranchées ont une longueur de 1 mm. Celles ayant une largeur de 100 μm et 50 μm sont gravées à une profondeur de 100 μm . Les tranchées de largeur plus faible 20 μm et 10 μm sont gravées à une profondeur de 80 μm et 70 μm respectivement. Ceci correspond à des rapports d'aspect de 1:1, 1:2, 1:4 et 1:7 respectivement

V.5.2 Densité d'ensemencement des structures 3D

Tous les échantillons ont été ensemencés par la société « NeoCoat. SA », comme décrit au Chapitre III. Ce procédé permet d'obtenir des taux de recouvrement de l'ordre de 66% sur le haut, soit des distances entre les « agglomérats de semences » d'environ 20 nm.

La Figure 38 présente les images MEB en coupe des trous de sections carrées de 20, 50 μm avant le traitement plasma et la croissance de la couche de NCD.

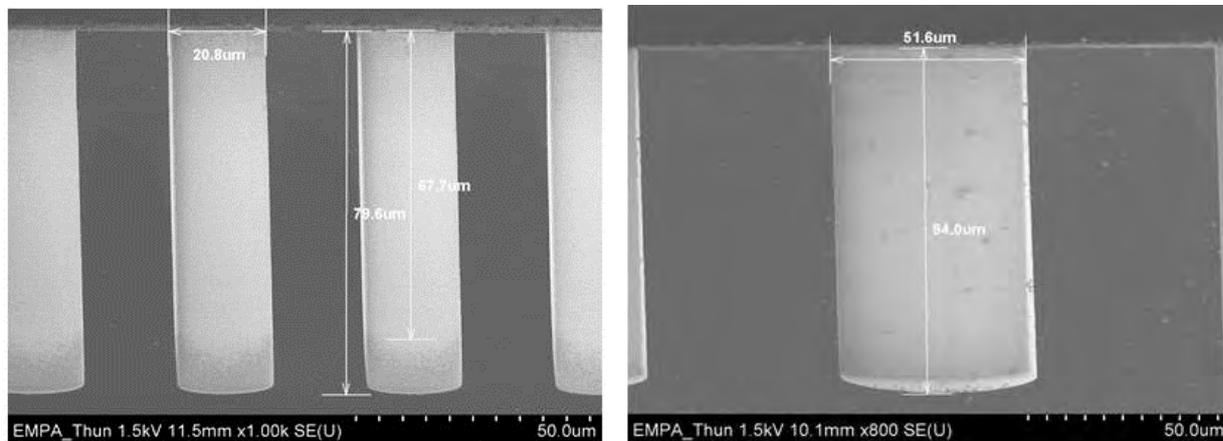


Figure 37. Image MEB de trous de sections carrées de 20, 50 μm .
Ensemencement des parois en gris clair (voir aussi Fig. 40 (i)).

L'ensemencement en grains de diamant apparaît dans les zones internes les plus claires des trous. Cependant, à mesure que le rapport d'aspect diminue, la densité d'ensemencement au fond des tranchées diminue également.

Dans le cas du trou de section carrée de 20 μm d'arrête, la profondeur est estimée à 79 μm et l'ensemencement reste homogène jusqu'à 67 μm . Pour le trou d'arrête 50 μm , la profondeur est de 94 μm et l'ensemencement est convenable jusqu'au fond du trou. Cela fournit une appréciation de la limite de l'ensemencement qui est donc validé pour les structures d'ouverture les plus grandes.

L'ensemencement des surfaces internes des structures est crucial pour la croissance des NCD. La Figure 39 présente les images MEB, avec une inclinaison de 70°, des fonds de tranchées Fig. 37 (ii). Pour un rapport d'aspect de (1:7) (10 μm d'ouverture) en fond de tranchée, l'ensemencement présente très peu de particules de diamant (Fig.39-a).

Les largeurs d'ouverture les plus grandes (100 μm , 50 μm et 20 μm) montrent une densité d'ensemencement similaire en fond de la tranchée (Fig.39-b,c,d), avec une valeur plus faible pour la géométrie 20 μm (Fig.39-b).

Comme les images MEB ont été réalisées avec un angle d'inclinaison de 70° , il est difficile de mesurer exactement, pour chacune des géométries de tranchée, l'espacement entre les particules de l'ensemencement.

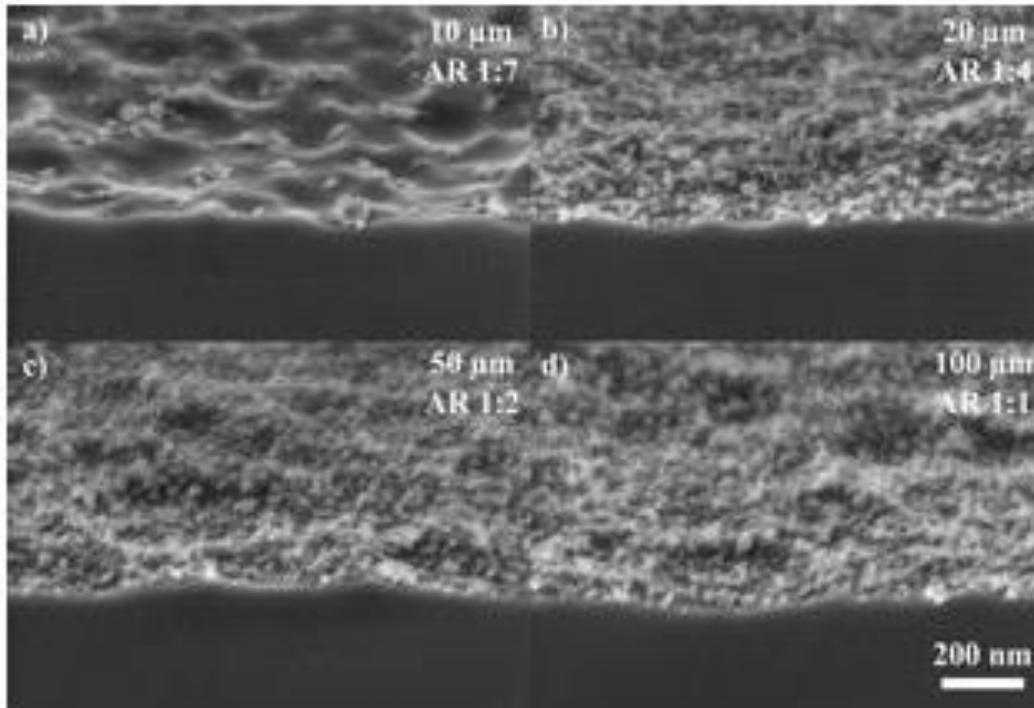


Figure 38. Image MEB au fond des tranchées de : a) 10mm, b) 20mm, c) 50mm d) 100mm.

Cependant, lorsque la largeur de l'ouverture est inférieure à $20\ \mu\text{m}$, on observe nettement moins de particules au fond de la tranchée avec un espacement entre les particules d'ensemencement atteignant $200\ \text{nm}$.

La même démarche est possible pour les parois verticales des tranchées. Des images MEB à haute résolution ont montré sur différentes sections des parois latérales que la densité d'ensemencement est dépendante à la fois de la profondeur de la tranchée et du rapport d'aspect de celle-ci.

La Figure 40 montrant des images MEB réalisées elles aussi avec un angle d'inclinaison de 70° , permet de comparer les deux structures « extrêmes » de $10\ \mu\text{m}$ et $100\ \mu\text{m}$ de large de rapports d'aspects respectifs (1:7) et (1: 1).

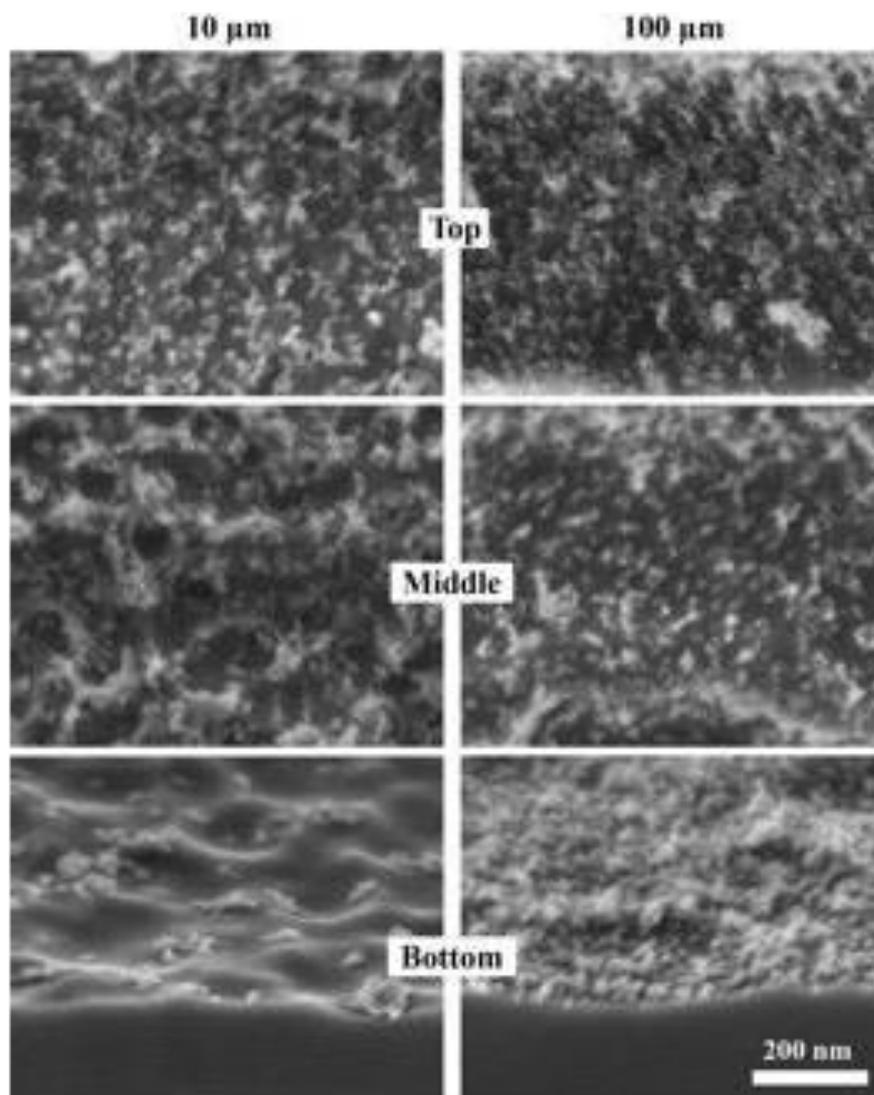


Figure 39. Images MEB de l'ensemencement (haut, milieu et bas) des tranchées de $10\mu\text{m}$ (colonne de droite) et $100\mu\text{m}$ (colonne de gauche)

Bien que la structuration résultant du processus DRIE masque partiellement la densité d'ensemencement, elle apparaît plus faible sur les parois qu'à la surface de l'échantillon.

En milieu de la paroi, l'espacement entre les particules est d'environ 45 nm pour la tranchée de 100 μm , soit environ deux fois ce qui a été mesuré en haut de la paroi. Pour la tranchée de 10 μm , l'espacement est encore plus grand de l'ordre de 55 nm.

Pour chaque tranchée, la densité est plus élevée en partie haute qu'en son milieu et, à une même profondeur, l'ensemencement de la tranchée de 10 μm nettement inférieur à celle de 100 μm .

Notons cependant que la réduction la plus drastique de la densité de particules d'ensemencement est observée au fond de la tranchée, comme cela a déjà été mentionné. Il est à noter que les temps de croissance étant de plusieurs dizaines d'heures, la distance de quelques dizaines de nanomètres entre chaque grain d'ensemencement est largement couverte par une épaisseur d'au moins une centaine de nanomètres. Ainsi, en se basant sur une hypothèse de croissance isotrope, la coalescence de grain à grain est assurée.

V.5.3 Caractérisation et interprétation des films de NCD

V.5.3.1 Condition d'élaboration des NCD sur les structures « 3D ».

Rappelons en premier lieu la condition de réalisation des NCD : les applicateurs « Hi-Wave sont en configuration MEPS hexagonale centrée Tableau 1, « Matrice hex. Centrée » ; soit H_2 47 sccm, CH_4 3 sccm, CO_2 0 sccm (soit dans le diagramme de Bachmann : $(H/(H + C) = 0.97 ; C/(C + O) = 1.00 ; O/(O + H) = 0.00)$ dilués dans 30 sccm d'argon, la densité de puissance = $6,8 \text{ Wcm}^{-2}$, soit 180 W par applicateurs, la température du substrat est de 350°C et la pression totale de 30 Pa.

Le spectre Raman de NCD, vérification de la présence des NCD est présenté Figure 41.

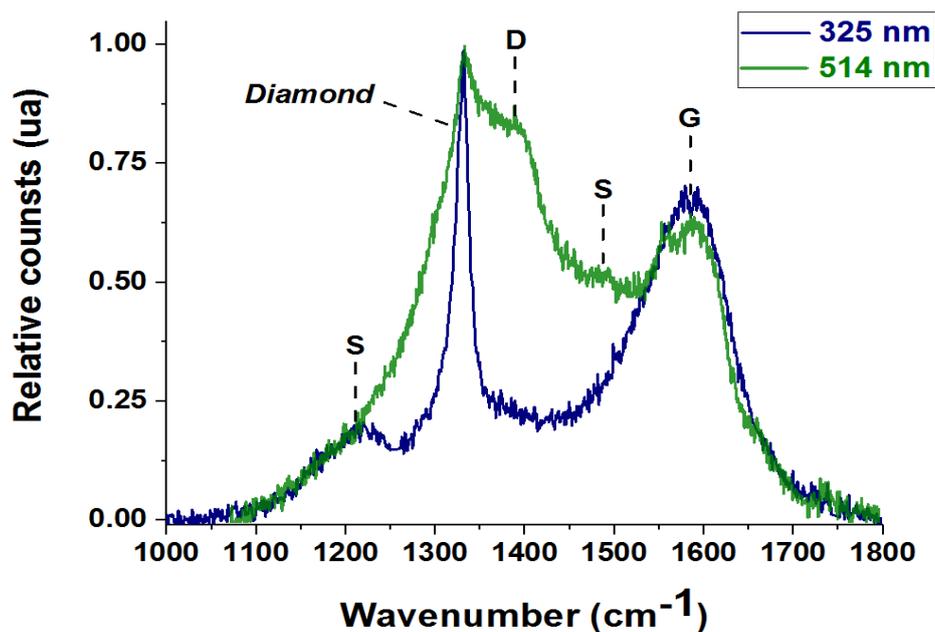


Figure 40. Spectre Raman à 325 nm (bleu) ; 514 nm (vert) de NCD sur silicium structuré 3D

Comme nous l'avons vu ci-dessus (V-3.1.3 et Fig.34), il est constitué de contributions identifiables reportées sur la Fig. 42. Deux faisceaux laser ont été utilisés pour les mesures de Raman : (i) la première de longueur d'onde 514 nm (vert) pour permettre la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, (ii) le deuxième de longueur d'onde 325 nm (ultraviolet).

Le pic G (à 1600 cm^{-1}) et le pic D (à 1350 cm^{-1}) qui sont relatifs au carbone sp^2 amorphe probablement situé au niveau des joints de grains ou en surface des nodules de NCD. Plusieurs pics typiquement associés aux NCD sont situés à 1460 cm^{-1} , 1240-1280 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} (S sur la figure 32).

L'origine de ces pics reste encore un sujet de discussion, mais ils sont généralement associés au trans-polyacétylène [44]. Enfin, le pic très fin à 1332 cm^{-1} correspond au pic Raman du premier ordre du diamant.

La diffusion Raman des composantes sp^2 diminue lorsqu'elle est excitée avec une longueur d'onde plus courte. Ainsi, avec le laser à 514 nm (vert), dans notre cas de croissance de NCD sur Si « 3D », on observe une signature Raman typique du NCD [29], [44] au niveau de la surface avec un pic de diamant à peine visible.

En revanche, les mesures réalisées avec la source laser à 325 nm font nettement apparaître le pic prononcé et fin à 1332 cm^{-1} , caractéristique du diamant qui se distingue nettement du fond et des autres contributions du carbone, ce qui rend son identification directe et non ambiguë.

Ceci confirme que la couche observée à la surface de la structure Si « 3D » est bien constituée de NCD et d'une cristallinité plus marquée que celle obtenue sur référence de silicium en matrice MEPS carrée.

Comme cette analyse Raman ne peut pas être réalisée dans les tranchées (taille du faisceau laser incompatible avec la taille des structures) nous ne pouvons pas confirmer de manière formelles la présence de NCD sur les parties internes des structures (parois et fond).

V.5.3.2 Description des couches NCD sur Si « 3D »

Pour étudier la croissance des NCD dans les structures « 3D », les substrats ont été clivés pour avoir accès à l'épaisseur du haut de la structure, à la surface et en bas des parois latérales, ainsi que dans le fond des structures. Nous présentons ici les résultats directement sur les tranchées de 100 μm de large (Fig. 37-iii)).

La Figure 42 présente des images MEB en coupe des films NCD sur silicium dans une tranchée de 100 μm de large et de rapport d'aspect 1 : 1.

Elles montrent une couche compacte, plus cristalline car les structures nodulaires ne sont pas apparentes et lisse d'environ 650 nm d'épaisseur.

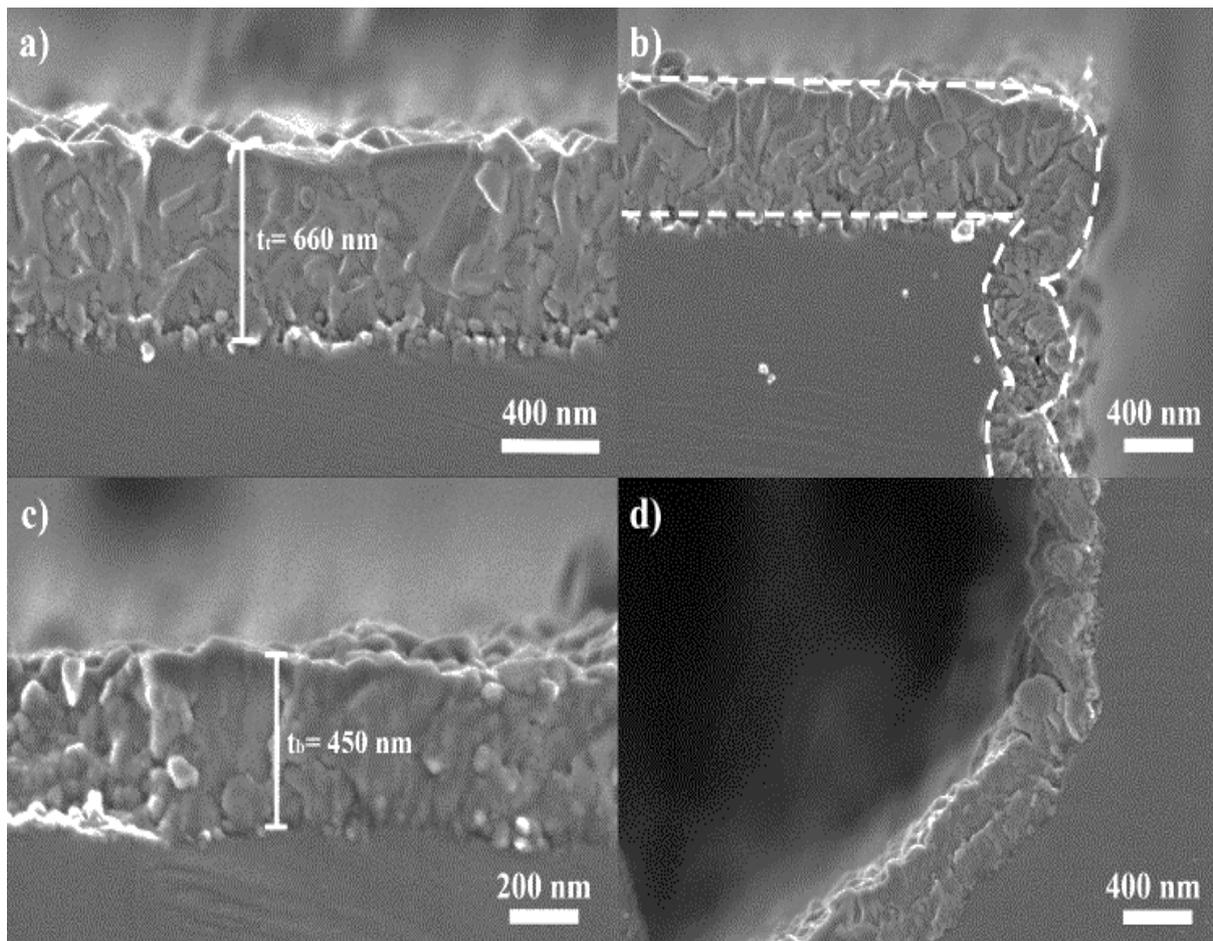


Figure 41. Image MEB des couches de NCD dans des tranchées de 100 μm d'ouverture, a) haut, b) coin haut, c) bas, and d) coin bas

La croissance du diamant est bien observée dans les tranchées profondes de 100 μm ainsi que tout le long des parois latérales de la tranchée, validant ainsi l'ensemencement et les paramètres plasmas utilisés.

La partie supérieure horizontale de la tranchée (Fig. 42-a) présente une couche uniforme et compacte de NCD d'une épaisseur de 660 nm.

La Figure 42-b montre le coin supérieur, soit la surface supérieure et la paroi verticale de la tranchée. Les premières échancrures (oscillations dues à la procédure de gravure DRIE du silicium) sont visibles à partir du haut des parois verticales. Ces oscillations mesurent environ 500 nm dans le sens vertical et 100 nm dans le sens horizontal. Elles sont entièrement recouvertes du film NCD et l'oscillation est aussi présente sur la couche de NCD, signifiant qu'un niveau de conformité élevé est atteint.

La Figure 42-c montre la croissance des NCD sur la surface inférieure horizontale au fond de la tranchée. A une profondeur de 100 μm , le fond est recouvert d'une couche de NCD compacte et uniforme.

La structure apparaît très similaire à celle de la surface supérieure de la tranchée (Fig. 42-a). Cependant, au fond de la tranchée le film n'a atteint qu'une épaisseur de 450 nm (à comparer aux 660 nm de la surface supérieure).

Enfin, la Fig. 42-d présente le coin inférieur d'une tranchée, où le film NCD recouvre de manière dense et homogène la surface du silicium. Ici aussi, l'épaisseur du film au niveau de la paroi verticale est légèrement inférieure à celle du fond horizontal, comme cela a également été observé dans le coin supérieur de la tranchée.

La série suivante d'images MEB (Figure 43), montre les couches de NCD obtenues dans des tranchées présentant un rapport d'aspect élevé, à un tiers de leurs profondeurs maximales et au fond de la tranchée. A ce stade, aucune indication d'un changement significatif de la structure du film, c'est-à-dire de la structure cristalline, ne peut être identifiée.

L'épaisseur du film diminue avec la diminution de la largeur de la tranchée : 110 nm pour les tranchées de largeur 10 μm et 150 nm pour les tranchées de largeur 20 μm . Les oscillations observées sur la paroi latérale sont entièrement recouvertes.

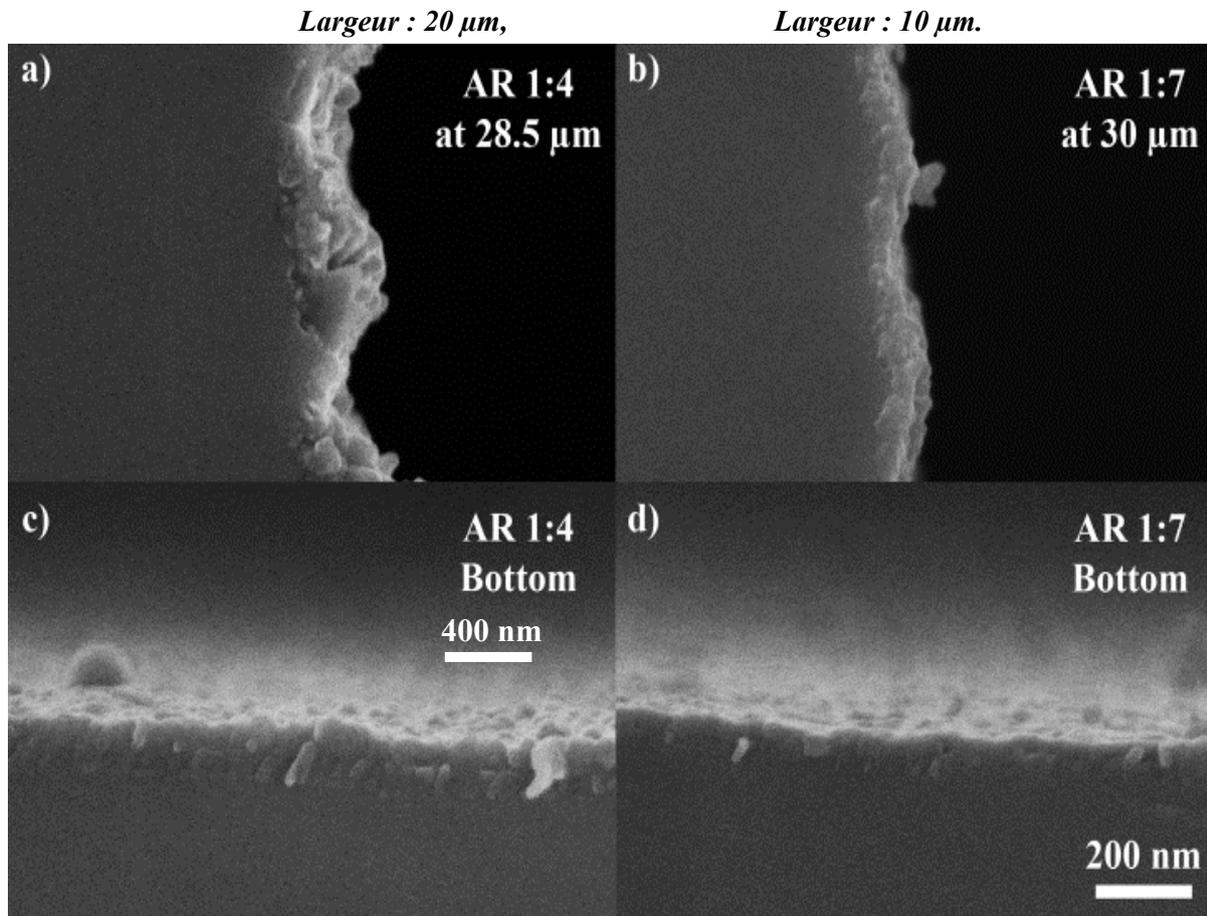


Figure 42. Croissance de NCD vue en coupe par MEB. Images de la paroi verticale des tranchées pour a) largeur 20 μm ; profondeur 28.5 μm - b) largeur 10 μm ; profondeur 30 μm , et le fond des tranchées de c) 20 μm d) 10 μm de large.

Un léger effet d'ombrage est observable. Il est difficile de vérifier si cet ombrage est dû à une réduction de la densité de flux d'espèces réactives générées dans le plasma ou au processus d'ensemencement initial. Notons ici, que la croissance des NCD reste effective dans le cas de tranchées de 10 μm de large, sur les parois comme au fond de la tranchée.

Le Tableau 8 résume les valeurs des épaisseurs de films (valeurs moyennées sur 7 mesures avec une incertitude relative d'environ 10 %) pour les différentes tailles de tranchée avec leur rapport d'aspect, leurs largeurs.

Géométrie de la tranchée				
Rapport d'aspect	1: 1	1: 2	1: 4	1: 7
Largeur de la tranchée (w) / μm	100	50	20	10
Profondeur (L) / μm	100	100	80	70
Épaisseur du film / nm				
Haut (z = 0)	660	660	670	660
Intermédiaire (z = 30 μm)	350	381	249	108
Bas (z = L)	450	360	250	110
Conformité				
SC	68 %	54 %	37 %	16 %

Tableau 8. Épaisseurs et Conformité des couches NCD en fonction des paramètres géométrique.

La valeur SC (Step Coverage) est assimilable au taux de couverture d'une structure définie comme :

$$SC = D_b / D_t \quad \text{Équation 4}$$

Où D_b et D_t sont respectivement les épaisseurs au fond et en haut de la tranchée. Par approximation les épaisseurs hors de la tranchée et au fond de la tranchée sont considérées comme constante.

La Figure 44 présente les couches de NCD sur les parois latérales (z = 30 μm) pour deux températures de substrats (colonnes) et trois largeurs de tranchées (lignes).

Pour la température la plus faible (350°C), la croissance des NCD sur la paroi interne des tranchées augmente avec la largeur de la tranchée. Pour une température plus importante (500°C), la croissance de la couche de NCD est plus rapide et semble être moins dépendante des largeurs des tranchées ; les épaisseurs semblent alors équivalentes pour les trois largeurs.

Ainsi, à basse température, l'ouverture de la tranchée est un facteur limitant, puisque la couche augmente en épaisseur alors qu'augmente la largeur de la tranchée (Fig. 44-a, b, c).

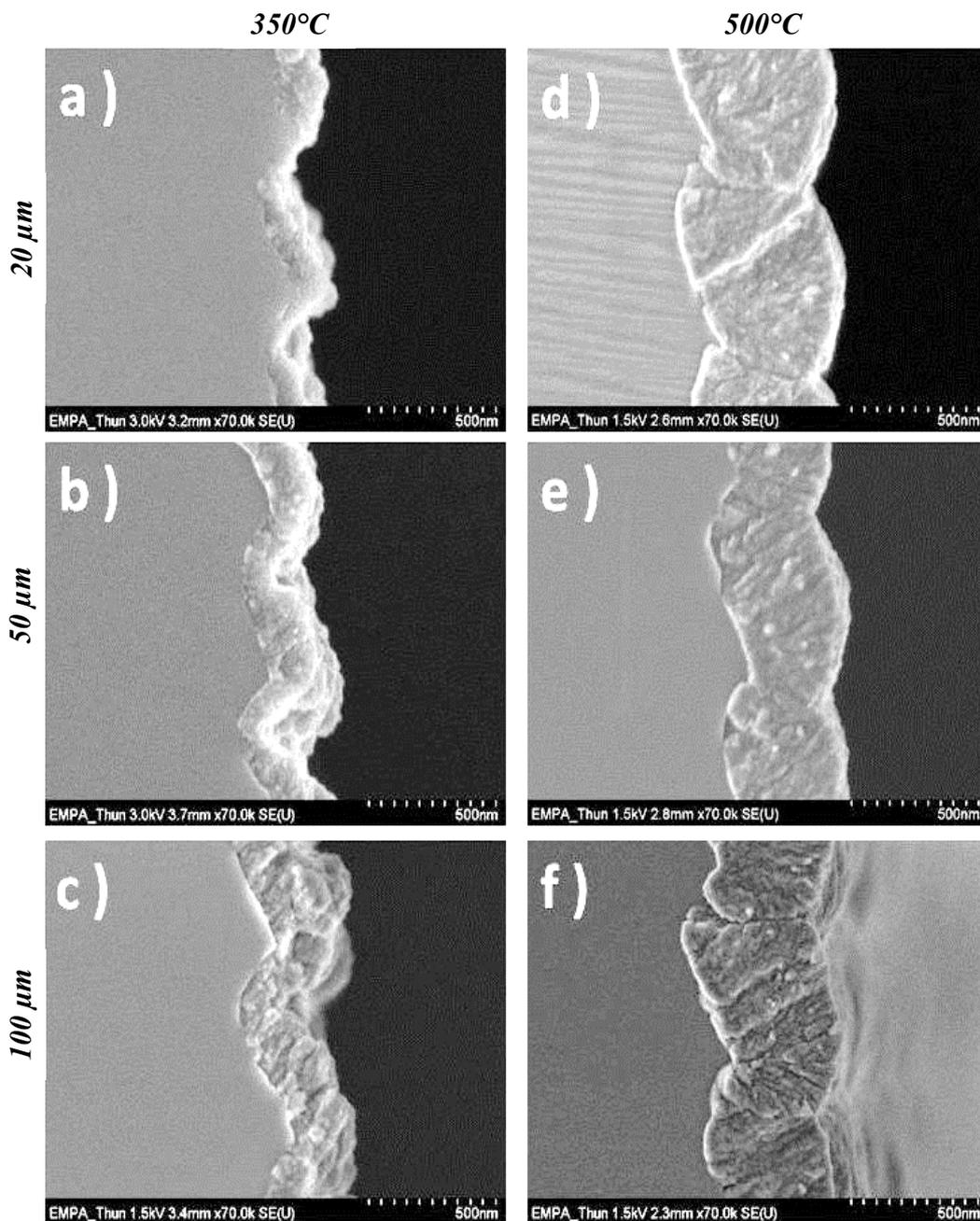


Figure 43. Croissance de NCD pour des largeurs de tranchée de a) 20, b) 50, c) 100 μm à 350°C ; d) 20, e) 50, f) 100 μm à 500°C.

Lorsque la température du substrat augmente, la croissance augmente et semble moins dépendre des ouvertures de tranchées, augmentant le taux de conformité. Il faut cependant tenir compte que des structures en tranchée ont un avantage dans une dimension presque infinie dans l'azimut φ (cf. repère Fig. 3), la dimension latérale de la tranchée étant d'un millimètre. Ceci facilite en partie la circulation des espèces gazeuses et l'ensemencement à contrario des structures en trous.

Nous pouvons déjà apporter en conclusion que la croissance de NCD sur une surface plane reste applicable au cas des structures « 3D » jusqu'à un rapport d'aspect de 1 : 3.

V.5.3.3 Interprétation – modèle de croissance en surface

Comme nous l'avons déjà abordé, les mécanismes complexes de croissance CVD du diamant impliquent des conditions particulières, citées de manière non exhaustive ci-dessous : *Présence de particules pour l'amorce de la nucléation ; Saturation de ces surfaces par l'hydrogène ; Sorption de radicaux carbonés ; Création de liaisons carbone sp^3 et Gravure sélective du carbone sp^2 par l'hydrogène atomique.*

Dans notre cas, à une pression de 30 Pa, le libre parcours moyen des molécules se situe dans la gamme millimétrique, donc supérieur aux dimensions des microstructures dans toutes les directions. Le nombre de Knudsen est significativement supérieur à 1, ce qui indique un régime de flux moléculaire. Ceci implique que la distance entre deux collisions dans la phase gazeuse est du même ordre de grandeur que la longueur des tranchées donc gérée par les dimensions des motifs.

En ce qui concerne la croissance du film NCD sur des structures « 3D », pour des rapports d'aspects élevés, de nombreuses approches sont possibles pour la décrire et la modéliser. Nous comparons trois approches analytiques.

Ainsi, en supposant une probabilité de collage de 1, la croissance le long d'une paroi perpendiculaire à l'entrée de la tranchée conduirait à une estimation de la couverture dans la tranchée, ou taux de recouvrement, [45] tel que ci-dessous :

$$d(z, w) = 1 - [z / (w^2 + z^2)^{1/2}] \quad \text{Équation 5}$$

Où z est la profondeur dans la tranchée et w la largeur de l'ouverture de la tranchée (Fig. 3). Le tableau 9 compare la couverture des NCD sur les parois latérales basée sur l'approximation, que nous appellerons « modèle de l'angle de vue » avec les valeurs expérimentales observées.

Largeur de la tranchée w (μm)	100	50	20	10
Profondeur z (μm)	28	28	28	30
Profondeur totale Z (μm)	100	100	80	70
Taux de recouvrement				
Calculé	0,73	0,51	0,19	0,05
Expérimental	0.53	0.58	0.37	0.16

Tableau 9. Comparaison de la couverture dans la tranchée calculée et expérimentale pour les parois à env. 30% de la profondeur totale, basée sur le modèle de l'angle de vue.

Ainsi, pour les tranchées étroites, le taux de recouvrement calculé est très inférieur à celui qui est observé expérimentalement. La simplification d'une croissance de NCD dans une tranchée de profondeur z pour une ouverture w avec un coefficient de collage de 1 pour une particule entrante dans la tranchée est donc moins favorable que les résultats observés. Cela sous-entend qu'en tenant compte des paramètres « conditionnants » la croissance des NCD, vus en tête de paragraphe, à ensemencement égal, les espèces moléculaires sont largement présentes pour participer à la croissance des NCD.

Par conséquent, ce modèle simple, spécifique, qui permet de décrire relativement le phénomène pour des tranchées larges, souligne la nécessité de prendre en compte des facteurs supplémentaires comme par exemple la probabilité de collage afin de pouvoir s'adapter aux tranchées étroites.

En prenant en compte la quantité de matière, ou l'épaisseur de la couche *in fine*, la comparaison peut être faite entre le haut, les parois et le fond des tranchées à surface égales. La conformité « 3D » correspond alors une croissance en « surface équivalente » constante.

Dans un premier temps, nous gardons z et w comme, respectivement, profondeur et largeur de la tranchée.

Nous posons d'une part T_e (rapport de la quantité de matériau dans la tranchée sur la quantité de matériau en haut de la tranchée sur une surface égale à celle de l'ouverture de la tranchée, w) et S_e (rapport de la surface totale de la tranchée sur la surface de l'ouverture de la tranchée) (Fig. 46). Il advient que T_e et S_e sont approximées par :

$$Te = (2 \cdot \delta s \cdot z + \delta b \cdot w) / (\delta t \cdot w) \quad \text{Équation 6}$$

$$Se = (2 \cdot z + w) / w \quad \text{Équation 7}$$

avec, δt l'épaisseur du film en haut de la paroi, δb l'épaisseur du film en fond de tranchée, δs l'épaisseur du film sur les parois latérales.

Cela signifie que si nous étions dans le cas d'un processus de dépôt parfaitement conforme, Te devrait être égal à Se [45] et d'autre part, en considérant que chaque particule qui arrive sur la surface contribue directement à la croissance du film (probabilité de collage est égale à 1). Les résultats sont résumés dans le Tableau 10 et Fig.45.

Largeur de la tranchée (μm)	100	50	20	10
Facteur d'aspect	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 7
Renforcement de la couverture (Te)	1,8	2,8	3,2	2,5
Augmentation de la surface (Se)	3	5	9	15

Tableau 10. Modélisation analytique « surface équivalente » de la couverture NCD

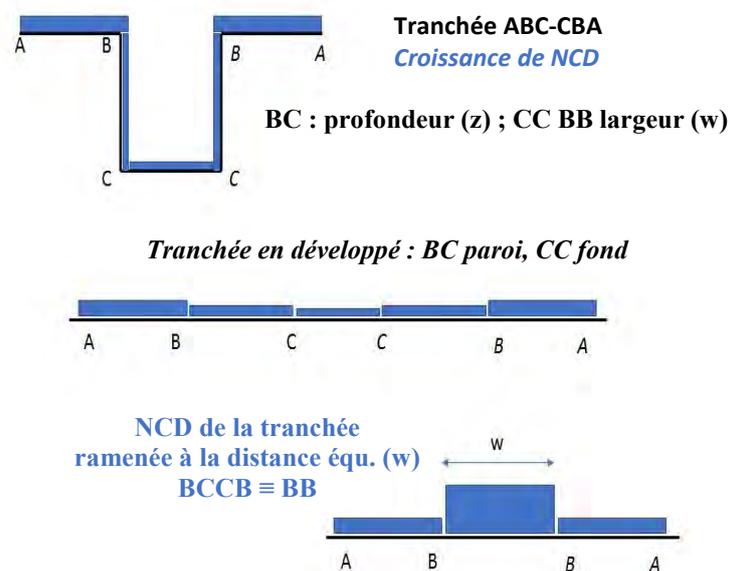


Figure 44. Modèle de croissance par surface équivalente des couches de NCD

Ainsi, il est possible de comparer les quatre conditions de rapport d'aspect pour chaque largeur de tranchées. Le taux de couverture (Te) est supérieur à 1, ce qui est un avantage alors qu'il reste nettement inférieur à l'augmentations de la surface (Se) (réduction de la surface ouverte de la tranchée).

Cela indique que le processus n'est pas entièrement conforme. La comparaison de l'amélioration de la couverture dans la tranchée (Te), et l'amélioration de la surface (Se), devrait montrer un degré de conformité obtenu à partir de ce processus.

Cependant, une amélioration de la couverture des tranchées d'un facteur trois indique que les espèces qui pénètrent dans la tranchée ont trois fois plus de chances de contribuer à la croissance des NCD, comparativement à celles qui atteignent la surface supérieure. La raison de cette amélioration est très probablement liée aux multiples collisions des espèces avec la paroi de la tranchée, d'où une augmentation de la probabilité de collage de celles-ci.

Une autre approche simple pour modéliser la croissance de films sur des structures avec des rapports d'aspect élevés est le « modèle des micro-canaux » décrit par Yanguas-Gil [45].

Il repose sur la diffusion des composés gazeux plutôt que sur une approche balistique. S'appuyant sur la diffusion, il est encore applicable pour le régime d'écoulement moléculaire dans les petites entités, l'interaction molécule-paroi restant dans le cadre de la diffusion Knudsen.

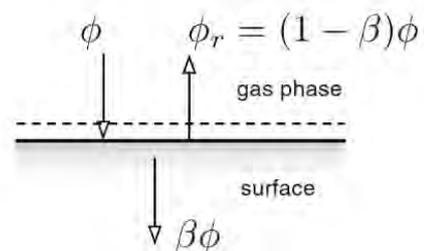


Figure 45. Représentation du coefficient de collage b dans le modèle « micro-canaux » [45]

Ce modèle est adapté à un coefficient de collage inférieur à 1 et à une estimation la probabilité de collage. Dans notre cas, (Fig. 46 ; Tableau 11).

Largeur de la tranchée (μm)	100	50	20	10
Rapport d'aspect	1 : 1	1 : 2	1 : 4	1 : 7
Modèle Micro-canal	0,47	0,54	0,35	0,13
Expérimental	0.68	0.55	0.37	0.16

Tableau 11. Comparaison de la couverture basée sur l'approche « micro-canal » des résultats expérimentaux pour le fond des tranchées.

Dans notre cas, la même tendance décroissante est obtenue entre les données expérimentales et les calculs pour le modèle avec une probabilité de collage $\beta = 0,1$. La décroissance du taux de recouvrement est confirmée alors que le rapport d'aspect augmente. Ainsi, vu la complexité des étapes réactionnelles de la croissance de NCD, il serait nécessaire d'appliquer un taux de collage « spécifique » à chaque étape réactive.

Ces valeurs seraient également 1000 fois plus élevées que la probabilité de collage de CH_3 sur une surface de diamant, selon Schwaederlé et al. [46] en utilisant des calculs de dynamique moléculaire. C'est la limite de ce modèle, la croissance ayant des mécanismes plus nombreux et complexes.

V.5.4 Conclusion sur la croissance NCD sur les structures 3D

Nous avons donc démontré que la croissance de NCD est effective dans une configuration matricielle MEPS hexagonale centrée. La cristallinité des couches apparaît meilleure par les signatures Raman. Il est possible d'obtenir des couches dans des structures profondes en trois dimensions avec des facteurs d'aspect importants (jusqu'à 1:7). La conformité des couches reste correcte pour une méthode CVD. Localement, les oscillations des parois verticales, dues à la gravure, sont parfaitement couvertes.

L'évolution du taux de recouvrement de la couche NCD sur les tranchées profondes en silicium ne suit pas celle prédite par les modèles simples. Il semble qu'aucun modèle ne puisse le décrire avec précision vu la complexité des mécanismes en jeu et du fait qu'il n'est pas tenu compte de la migration des sites réactionnels. Enfin, ils ne prennent pas en compte la variation de la densité d'ensemencement avec l'augmentation du rapport d'aspect.

Ainsi, nous sommes convaincus qu'il faudrait plus de données expérimentales, à savoir une plus grande variété de structures « 3D », et des croissances à différentes pressions et températures de substrat afin de construire une base de référence pour des analyses détaillées des phénomènes de croissance et de transport impliqués dans la croissance de NCD.

V.6 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, un nouveau concept de réacteur plasma microonde Matrix Elementary Plasma Source (MEPS) a été utilisé en vue de réaliser et d'étudier la croissance PE-CVD de diamant nanocristallin (NCD) sur divers types de substrats plans et 3D.

Ce procédé offre la possibilité d'une mise à l'échelle aisée en vue d'une application industrielle. Il a été utilisé avec succès pour produire un revêtement NCD compact sur des substrats de silicium (de grande taille), de métaux (sous diverses compositions) ainsi que sur des substrats de silicium structurés en 3D pour des tranchées présentant des rapports d'aspect de 1:7. Ce qui est remarquable ici est que la possibilité de réaliser des revêtements NCD a été démontrée pour des conditions inédites de basse puissance microonde (800W), de basse pression (≤ 50 Pa) et de basse température ($< 500^\circ\text{C}$).

L'ensemble du processus comporte trois étapes successives : (i) préparation du substrat 2D ou 3D (structuré) ; (ii) ensemencement de diamant sur la surface 2D ou 3D (structurée) ; (iii) réalisation de la croissance de NCD (Croissance à basse température du « film » NCD).

Bien que la densité d'ensemencement dépende clairement de la nature chimique des substrats et, dans le cas des structures 3D, du rapport d'aspect (très faible recouvrement en fond de tranchée pour celles qui ont un rapport d'aspect de 1:7), elle est apparue suffisante pour permettre la croissance d'une couche NCD compacte.

Nous avons montré que la croissance de NCD avec le réacteur plasma MEPS présente les caractéristiques suivantes : (i) elle peut être homogène sur les surfaces planes en utilisant une « matrice MEPS » approprié aux dimensions du substrat ; (ii) l'apport d'oxygène (par le biais d'introduction de CO_2 dans le mélange gazeux) en grande quantité, en présence uniquement de CH_4 , favorise la croissance des NCD ; (iii) elle est possible sur des substrats 2D aussi différents que le silicium, les métaux non réfractaires ou encore sur des substrats de silicium 3D présentant des rapports d'aspect importants ($\leq 1:7$).

Nous avons montré qu'en MEPS, la croissance est très majoritairement dépendante de la température du substrat donc des réactions hétérogènes de surface.

L'utilisation des lois d'Arrhenius et l'analyse des résultats montrent que deux groupes réactionnels interviennent simultanément avec des énergies d'activation apparentes (1 et 12 kcal·mol⁻¹). L'apport d'espèces contenant de l'oxygène (CO₂) favorise les réactions à la surface et permet d'augmenter le taux croissance des couches NCD à basses températures.

Enfin, la croissance dans des structures silicium « 3D » montre une dépendance à l'ensemencement ainsi qu'à la diffusion des espèces réactives dans ces structures géométriques qu'il est difficile de modéliser par des approches simples (utilisées dans cette étude) car la croissance de NCD fait intervenir une chaîne complexe d'étapes successives.

Ce nouveau système MEPS a donc permis de réaliser avec succès une croissance CVD de nano diamant contrôlée principalement par les cinétiques hétérogènes, donc par la température en surface. Il est pleinement efficace pour produire un revêtement NCD compact sur des substrats de silicium plan et structurés en 3D (rapports d'aspect allant jusqu'à 1 :7) ainsi que sur des substrats métalliques non réfractaires (aciers inoxydables ANSI 316L et 420) et démontre un large panel applicatif pour la croissance en MEPS MW PE-CVD.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] A. Gicquel, E. Anger, M. F. Ravet, D. Fabre, G. Scatena, et Z. Z. Wang, « Diamond deposition in a bell-jar reactor : influence of the plasma and substrate parameters on the microstructure and growth rate », p. 417-424, 1993.
- [2] H.-A. Mehedi *et al.*, « Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor », *Diamond and Related Materials*, vol. 47, p. 58-65, août 2014, doi: 10.1016/j.diamond.2014.05.004.
- [3] B. Baudrillart, F. Bénédic, A. S. Melouani, F. J. Oliveira, R. F. Silva, et J. Achard, « Low-temperature deposition of nanocrystalline diamond films on silicon nitride substrates using distributed antenna array PECVD system: Deposition of NCD on Si₃N₄ using distributed antenna array PECVD », *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, n° 10, p. 2575-2581, oct. 2016, doi: 10.1002/pssa.201600221.
- [4] B. Baudrillart *et al.*, « Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor: Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 11, p. 2611-2615, nov. 2015, doi: 10.1002/pssa.201532276.
- [5] S. Dub *et al.*, « Vickers Hardness of Diamond and cBN Single Crystals: AFM Approach », *Crystals*, vol. 7, n° 12, p. 369, déc. 2017, doi: 10.3390/cryst7120369.
- [6] J. E. Field et C. S. J. Pickles, « Strength, fracture and friction properties of diamond », *Diamond and Related Materials*, vol. 5, n° 6-8, p. 625-634, mai 1996, doi: 10.1016/0925-9635(95)00362-2.
- [7] P. Hollman, O. Wänstrand, et S. Hogmark, « Friction properties of smooth nanocrystalline diamond coatings », *Diamond and Related Materials*, vol. 7, n° 10, p. 1471-1477, oct. 1998, doi: 10.1016/S0925-9635(98)00215-5.
- [8] S. Kidalov et F. Shakhov, « Thermal Conductivity of Diamond Composites », *Materials*, vol. 2, n° 4, p. 2467-2495, déc. 2009, doi: 10.3390/ma2042467.
- [9] R. Beckmann, B. Sobisch, et W. Kulisch, « On the gas-phase mechanisms in MWCVD and HFCVD diamond deposition », *Diamond and Related Materials*, vol. 4, n° 4, p. 256-260, avr. 1995, doi: 10.1016/0925-9635(94)05243-3.
- [10] D. C. Barbosa, F. A. Almeida, R. F. Silva, N. G. Ferreira, V. J. Trava-Airoldi, et E. J. Corat, « Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas

- mixture », *Diamond and Related Materials*, vol. 18, n° 10, p. 1283-1288, oct. 2009, doi: 10.1016/j.diamond.2009.05.002.
- [11] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, et Y. Koga, « Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition », *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 16, n° 6, p. 13, 2006.
- [12] A. Bogus, I. C. Gebeshuber, A. Pauschitz, M. Roy, et R. Haubner, « Micro- and nanomechanical properties of diamond film with various surface morphologies », *Diamond and Related Materials*, vol. 17, n° 12, p. 1998-2004, déc. 2008, doi: 10.1016/j.diamond.2008.06.010.
- [13] F. J. Hernández Guillén, K. Janischowsky, W. Ebert, et E. Kohn, « Nanocrystalline diamond films for mechanical applications », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 201, n° 11, p. 2553-2557, sept. 2004, doi: 10.1002/pssa.200405173.
- [14] M. M. Maru *et al.*, « The High performance of nanocrystalline CVD diamond coated hip joints in wear simulator test », *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 49, p. 175-185, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jmbbm.2015.05.005.
- [15] M. E. Drew, A. R. Konicek, P. Jaroenapibal, R. W. Carpick, et Y. Yamakoshi, « Nanocrystalline diamond AFM tips for chemical force spectroscopy: fabrication and photochemical functionalization », *J. Mater. Chem.*, vol. 22, n° 25, p. 12682, 2012, doi: 10.1039/c2jm16209a.
- [16] Y. Yasaka *et al.*, « Production of large-diameter plasma using multi-slotted planar antenna », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 8, n° 4, p. 530-533, nov. 1999, doi: 10.1088/0963-0252/8/4/302.
- [17] S. C. Eaton, M. K. Sunkara, M. Ueno, et K. M. Walsh, « Modeling the effect of oxygen on vapor phase diamond deposition inside micro-trenches », *Diamond and Related Materials*, vol. 10, n° 12, p. 2212-2219, déc. 2001, doi: 10.1016/S0925-9635(01)00507-6.
- [18] A. Flöter, G. Schaarschmidt, B. Mainz, S. Laufer, S. Deutschmann, et H.-J. Hinneberg, « Deposition of diamond on patterned silicon substrates », *Diamond and Related Materials*, vol. 4, n° 7, p. 930-935, mai 1995, doi: 10.1016/0925-9635(94)00253-3.
- [19] O. R. Monteiro et H. Liu, « Nucleation and growth of CVD diamond films on patterned substrates », *Diamond and Related Materials*, vol. 12, n° 8, p. 1357-1361, août 2003, doi: 10.1016/S0925-9635(03)00106-7.
- [20] V. Ralchenko *et al.*, « CVD Diamond Films on Surfaces with Intricate Shape », in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, vol. 155, A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, et J. J. Moore, Éd. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004, p. 209-220. doi: 10.1007/1-4020-2222-0_21.
- [21] « SAIREM - FR WO12146870.pdf ».

- [22] « SAIREM_N2_Candidat_Prix_Innovation_SFV.pdf ».
- [23] NEOCOAT, « Neocoat - WO2014154424 », WO2014154424
- [24] O. Antonin *et al.*, « Nano crystalline diamond MicroWave Chemical Vapor Deposition growth on three dimension structured silicon substrates at low temperature », *Diamond and Related Materials*, vol. 83, p. 67-74, mars 2018, doi: 10.1016/j.diamond.2018.01.007.
- [25] P. K. Bachmann *et al.*, « Diamond Chemical Vapor Deposition : Gas compositions and film properties », *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Aachen, Germany, p. 267-277, 1994.
- [26] « 00-005-0565 ». International Centre for Diffraction Data.
- [27] « 00-006-0675 ». International Centre for Diffraction Data.
- [28] « 04-006-5764 ». International Centre for Diffraction Data.
- [29] L. G. Cançado *et al.*, « General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 16, p. 163106, avr. 2006, doi: 10.1063/1.2196057.
- [30] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Origin of the 1 1 5 0 – cm – 1 Raman mode in nanocrystalline diamond », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 12, p. 121405, mars 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.121405.
- [31] Z. Sun, J. R. Shi, B. K. Tay, et S. P. Lau, « UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size », *Diamond and Related Materials*, vol. 9, n° 12, p. 1979-1983, déc. 2000, doi: 10.1016/S0925-9635(00)00349-6.
- [32] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, N. Salk, et B. Günther, « The mystery of the 1140 cm⁻¹ Raman line in nanocrystalline diamond films », *Carbon*, vol. 42, n° 5-6, p. 911-917, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2003.12.045.
- [33] B. Baudrillart *et al.*, « Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study », *Diamond and Related Materials*, vol. 71, p. 53-62, janv. 2017, doi: 10.1016/j.diamond.2016.11.018.
- [34] Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, et R. Messier, « The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition », *J. Mater. Res.*, vol. 5, n° 11, p. 2305-2312, nov. 1990, doi: 10.1557/JMR.1990.2305.
- [35] C. J. Tang, L. P. Gu, J. Grácio, et J. L. Ribeiro, « Role of oxygen additive on hydrogen impurity incorporation in nanocrystalline diamond films fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition », *Phys. Status Solidi (a)*, p. NA-NA, juill. 2009, doi: 10.1002/pssa.200925147.
- [36] S. Torrenço *et al.*, « The role of oxygen in the one step amination process of nanocrystalline diamond surface », *Diamond and Related Materials*, vol. 20, n° 7, p. 990-994, juill. 2011, doi: 10.1016/j.diamond.2011.05.014.

- [37] D. Monéger *et al.*, « Versatile properties of nanocrystalline diamond films deposited in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges as a function of process parameters: Versatile properties of nanocrystalline diamond films », *phys. stat. sol. (a)*, vol. 204, n° 9, p. 2868-2873, sept. 2007, doi: 10.1002/pssa.200776314.
- [38] B. Baudrillart, « Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression », Paris XIII, Villetaneuse, 2017.
- [39] P. W. May, J. N. Harvey, J. A. Smith, et Yu. A. Mankelevich, « Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures », *Journal of Applied Physics*, vol. 99, n° 10, p. 104907, mai 2006, doi: 10.1063/1.2195347.
- [40] P. W. May et Yu. A. Mankelevich, « Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth », *Journal of Applied Physics*, vol. 100, n° 2, p. 024301, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2214304.
- [41] P. W. May, N. L. Allan, M. N. R. Ashfold, J. C. Richley, et Yu. A. Mankelevich, « Simulations of polycrystalline CVD diamond film growth using a simplified Monte Carlo model », *Diamond and Related Materials*, vol. 19, n° 5-6, p. 389-396, mai 2010, doi: 10.1016/j.diamond.2009.10.030.
- [42] PX Group, « AISI 316 L Medical ».
- [43] PX Group, « AISI 304 ».
- [44] A. C. Ferrari et J. Robertson, « Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond », *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, n° 1824, p. 2477-2512, nov. 2004, doi: 10.1098/rsta.2004.1452.
- [45] A. Yanguas-Gil, *Growth and Transport in Nanostructured Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2017. doi: 10.1007/978-3-319-24672-7.
- [46] L. Schwaederlé, P. Brault, C. Rond, et A. Gicquel, « Molecular Dynamics Calculations of CH₃ Sticking Coefficient onto Diamond Surfaces: Molecular Dynamics Calculations of CH₃ Sticking ... », *Plasma Process. Polym.*, vol. 12, n° 8, p. 764-770, août 2015, doi: 10.1002/ppap.201400223.
- [47] J. Zimmerman, « Physical chemistry for the biosciences », *Biochemistry and Molecular Biology Education*, vol. 33, n° 5, p. 382-382, sept. 2005, doi: 10.1002/bmb.2005.49403305383.

- [48] H. Eyring, « The Activated Complex in Chemical Reactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, n° 2, p. 107, nov. 2004, doi: 10.1063/1.1749604.
- [49] J. C. Polanyi, « Some Concepts in Reaction Dynamics », *Science*, mai 1987, doi: 10.1126/science.236.4802.680.

CHAPITRE VI.
CONCLUSIONS,

Dans cette thèse, un nouveau concept de réacteur plasma micro-onde Matrix Elementary Plasma Source (MEPS) a été mis en œuvre afin de réaliser et d'étudier la croissance PE-CVD de diamant nanocristallin (NCD) sur divers types de substrats plans et 3D.

En ce qui concerne le réacteur, les sources plasma et la phase plasma :

L'étude s'est focalisée dans un premier temps, sur l'étude et le comportement du nouvel applicateur micro-onde « Hi-Wave » couplé au générateur à état solide avec « adaptation en fréquence ».

Puis, à partir de l'évolution de la densité électronique et d'une modélisation analytique, les géométries matricielles MEPS d'applicateurs micro-ondes ont été étudiées. Nous avons ainsi montré que le volume de plasma créé par chaque applicateur présente une symétrie de révolution autour de son axe. Or, dans la plupart des conditions expérimentales potentiellement intéressantes pour le procédé de dépôt de NCD, la densité électronique critique est atteinte, ce qui engendre une modification de la propagation des micro-ondes (déviations des ondes) dans le volume du plasma. Ce phénomène apparaît comme une composante importante dans l'optimisation de la puissance micro-onde transmise (déjà maximisée par le système « d'adaptation en fréquence »).

En configuration matricielle MEPS plane (carrée et hexagonale centrée), nous avons montré l'effet de synergie sur la répartition spatiale de la densité électronique. Cette dernière dépasse en effet, la simple somme algébrique des contributions de chacun des applicateurs constituant la matrice, chaque plasma « issu » d'un applicateur étant influencé directement par ceux produits par ses proches voisins.

Enfin, la spectrométrie optique d'émission en configuration MEPS, a permis de mettre en évidence la présence des espèces réactives significatives, nécessaires à la croissance de diamant, par l'étude de mélanges gazeux (H_2 , CH_4 , CO_2) à basse pression, à faible puissance micro-onde avec des températures de substrat $< 500^\circ C$.

En ce qui concerne la phase solide (élaboration, diagnostic des couches NCD) :

Quel que soit le type de substrat utilisé, l'ensemble du processus comporte plusieurs étapes immuables : (i) Préparation des substrats « 2D » ou « 3D » (structuré) ; (ii) Ensemencement de nanoparticules de diamant sur les substrats « 2D » ou « 3D » (structurée) ; (iii) Réalisation de la croissance de NCD (Dépôt à basse température du « film » NCD).

Dans ce cadre, bien que la densité d'ensemencement dépende clairement de la nature chimique des substrats, elle est apparue suffisante pour permettre la croissance d'une couche NCD compacte. Un bémol cependant, en ce qui concerne le cas des structures 3D à « fort » rapport d'aspect (1 :7) : dans ce cas, un très faible recouvrement en fond de tranchée a été mis en évidence.

Le premier point notable est qu'il a été démontré que les couches de type NCD obtenues dans le réacteur plasma MEPS présentent une bonne homogénéité en épaisseur et en composition sur les surfaces planes en utilisant une « matrice MEPS » appropriée aux dimensions du substrat et un mélange gazeux CH_4 / H_2 très riche en H_2 .

Le second point très important et remarquable, mis en lumière par ces travaux, est qu'un apport d'oxygène (par le biais d'introduction de CO_2) en grande quantité en présence de CH_4 **et sans présence de H_2** , est possible en MEPS et favorise la vitesse de croissance des NCD.

Un troisième point remarquable, observé et étudié en configuration MEPS, est que la croissance de NCD reste fortement et essentiellement dépendante de la température du substrat. C'est elle qui « contrôle » la physico-chimie de surface. L'utilisation des lois d'Arrhenius et d'Eyring et l'analyse des résultats montrent que deux groupes réactionnels interviennent consécutivement avec des enthalpies apparentes (0,05 et 12 kcalmol⁻¹). L'apport d'espèces contenant de l'oxygène (CO_2) favorise la réactivité en surface et augmente le taux croissance des couches NCD. (7 nm.h⁻¹ (sans CO_2) vs 14 nm.h⁻¹ (avec CO_2 et sans H_2) à 250°C ; 28 (sans CO_2) vs 60 nm.h⁻¹ (avec CO_2 et sans H_2) à 500°C).

Le quatrième et dernier point, sans doute le plus significatif, en vue de termes applicatifs, est que la possibilité de *réaliser des revêtements de NCD a été démontré pour des conditions inédites de faible puissance micro-onde (800W), de basse pression (50 Pa) et de basse température (< 500°C).*

La preuve est faite qu'il est possible, en MEPS, de réaliser des dépôts de couches de NCD homogènes sur des substrats « 2D » aussi différents que le silicium, les métaux non réfractaires ou encore sur des substrats de silicium « 3D » présentant des rapports d'aspect relativement importants (> 1:7).

Pour ces derniers, toutefois, il a été mis en évidence une dépendance de la croissance de NCD à l'ensemencement et à la diffusion des espèces réactives dans ces structures. Elle est difficile à modéliser par des approches simples (utilisées dans cette étude) car la croissance de NCD fait intervenir une chaîne très/trop complexe d'étapes successives.

Notons que la conformité des dépôts réalisés sur ces structures « 3D » est en deçà de la conformité attendue (proche de 100%), comme en ALD, mais est meilleure que la conformité de nombreux processus classiques de type PVD.

Ce nouveau système MEPS a donc été utilisé avec succès pour produire un revêtement de NCD compact sur des substrats de silicium plan et structurés 3D (rapports d'aspect de 1 :7) et sur des substrats métalliques non réfractaires (aciers inoxydables ANSI 316L et 420). Il s'ouvre à un large panel applicatif pour la croissance en PE-CVD.

Dans notre cas, il y a encore beaucoup d'améliorations à apporter nécessitant des étapes supplémentaires de recherche et de développement :

- *Étudier plus en détail l'influence de la densité d'ensemencement sur le taux de croissance pour tenter de diminuer la variation de l'épaisseur du film en fonction du rapport d'aspect,*
- *Approfondir les travaux sur l'adhésion des films NCD, en particulier sur des substrats autres que le silicium.*

Avant d'aboutir à un procédé industrialisable, il était nécessaire de démontrer la possibilité d'atteindre une conformité 3D acceptable avec ***un procédé de dépôt plasma de NCD à basse température et faible puissance***. Cet objectif important a été atteint. Il représente un pas important et remarquable qui permet d'envisager une ou des applications industrielle) avec cette technologie et ce procédé.

Ce dernier offre de plus la possibilité d'une mise à l'échelle aisée par extension de la matrice d'applicateurs quasiment sans perturbation des processus physiques et physico- chimiques étudiés à plus petite échelle.

ANNEXES.

ANNEXE A du chapitre IV

Modèle analytique de propagation micro-onde

Dans le Chapitre IV, nous avons une description des évolutions ($r ; z$) de la densité électronique pour un applicateur microonde « Hi-Wave ». Lorsque la puissance microonde est transmise est maximum, (plasma « allumé), la densité électronique critique est dépassée.

Cependant, lorsque la puissance microonde augmente, la puissance transmise augmente ainsi que la puissance réfléchiée car ce plasma, qui fait face aux applicateurs à une distance de quelques centimètres, va déformer la circulation et la transmission des microondes à la phase gazeuse.

La propagation de l'onde électromagnétique se propageait dans un milieu aux propriétés diélectrique homogène dans l'espace, est maintenant déformée du fait même du plasma. Cela devient alors un bénéfice lors d'une distribution en matrice d'applicateurs car chaque applicateur va créer une déformation, qui bénéficie de ses plus proches voisins et réciproquement.

La densité électronique critique est le paramètre analytique décisif. Or, comme nous l'avons vu ci-dessus, il existe un facteur deux entre la densité critique et la densité électronique maximale obtenue avec un applicateur.

Il existe donc des distributions spatiales que nous pouvons qualifier de sur-critiques, ce qui implique la non homogénéité des propriétés diélectriques dans l'espace va s'amplifier en déformant d'autant la circulation du champ électrique microonde incident.

La propagation d'une onde électronique plane progressive monochromatique est donnée par :

$$E(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \varphi_0)}$$

où ω est la pulsation de l'onde, et k le vecteur d'onde en trois dimensions et φ_0 la phase à l'origine du temps. Pour simplifier, nous considérons le cas unidimensionnel, en phase comme une onde scalaire.

Le vecteur d'onde k est alors lié aux propriétés diélectriques de l'espace en vérifiant la loi d'Alembert :

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_p$$

avec c la vitesse de la lumière, et ε_p la permittivité diélectrique du plasma, constante dans le temps.

La constante diélectrique d'un milieu peut s'exprimer en fonction de la conductivité électrique du dit milieu (σ) et de la pulsation de l'onde incidente (ω) suivant :

$$\varepsilon = 1 - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0 \omega}$$

La pulsation du plasma (ω_p) est fonction de la densité électronique (n_e) de la charge de l'électron (e) de sa masse (m_e) et de la constante diélectrique (ε_0) :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}$$

Le vecteur d'onde peut alors être exprimé en fonction de la pulsation du plasma et de la pulsation des collisions des électrons (ν) :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu)}}$$

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \nu^2)} - i \frac{\omega_p^2 \nu}{\omega(\omega^2 + \nu^2)}}$$

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \nu^2)} \left(1 + i \frac{\nu}{\omega}\right)}$$

Les variations du vecteur d'onde, k , peuvent être réécrites en fonctions de la pulsation du plasma, donc de la densité électronique et de la pulsation des collisions électroniques.

Pour se positionner par rapport à la densité électronique critique, nous pouvons introduire deux termes relatifs sans dimension, la densité électronique relative et la pulsation de collision électronique relative :

$$n_r = \frac{\omega^2 \varepsilon_0 m_e}{e^2} \quad ; \quad n_r := \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \frac{n_p}{n_c} \quad ; \quad \nu_r = \frac{\nu}{\omega}$$

Il est alors possible de réécrire l'expression de la constante diélectrique en fonction de ces deux valeurs sans dimension :

$$\varepsilon_p = 1 - n_r \left(\frac{1}{1 + \nu_r^2} \right) (1 + i \nu_r)$$

ou en séparant clairement la partie réelle et imaginaire

$$\varepsilon_p = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \left(1 - n_r \frac{1}{1 + \nu_r^2}\right) + i \left(n_r \frac{1}{1 + \nu_r^2} \nu_r\right)$$

L'expression du vecteur d'onde peut être réécrite :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\left[1 - n_r \frac{1}{1 + \nu_r^2}\right] + i \left[n_r \frac{1}{1 + \nu_r^2} \nu_r\right]}$$

La permittivité relative du milieu va donc varier en fonction de la combinaison de la densité électronique et des pulsations des collisions électroniques ou la valeur réelle correspond à la transmission du champ électrique (absorption de la puissance microonde) et la partie complexe aux pertes diélectriques (réflexion de la puissance microonde).

Les variations du vecteur d'onde vont traduire la propagation de l'onde monochromatique dans le milieu, la partie réelle correspondant à un indice de réfraction (déviations de la trajectoire), la partie imaginaire au coefficient d'absorption (réflexion de la trajectoire).

Comme vu ci-dessus, la densité relative du plasma est : $n_r \in [0 ; 2]$

La fréquence de collision dépend de nombreux paramètres comme la pression totale et les pressions partielles, le mélange des gaz vecteurs (atomique et moléculaire), l'énergie des électrons. L'applicateur « Hi-Wave » a été développée pour des plasmas faiblement collisionnels, la pulsation de collision relative peut être estimée raisonnablement par rapport à la pulsation du plasma tel que :

$$\nu_r \in [0,1 ; 0,6]$$

Ainsi, avec la détermination des densités électroniques, il est possible d'estimer un comportement de la permittivité et du vecteur d'onde

Pour un plasma est centré à une distance de 2 cm de l'applicateur « Hi-Wave » avec une densité de plasma maximale de deux fois la densité critique n_c . La distribution de la densité du plasma est supposée avoir une forme gaussienne avec un écart-type de 1 cm. La Figure A-1 présente l'évolution de la densité électronique relative en fonction de la distance au centre du plasma.

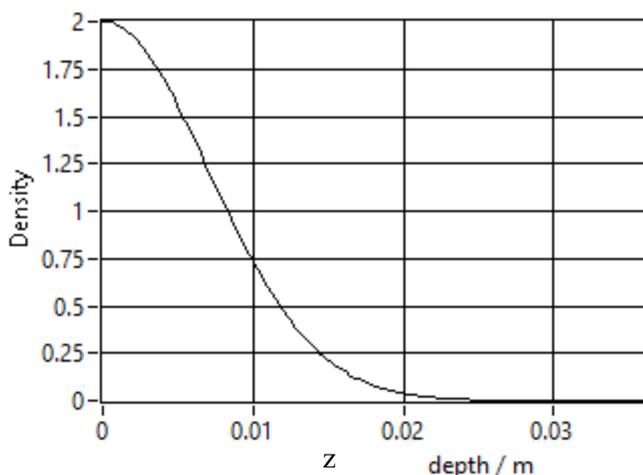


Figure A-1. Densité électronique relative en fonction de la distance au centre du plasma (simulation).

Les composantes réelles $\text{Re}(k)$ et imaginaire $\text{Im}(k)$ (Figure A-2) peuvent alors être calculées. Lorsque la densité relative est supérieure à 1, les deux composantes de la permittivité sont négatives, le plasma est trop dense pour absorber la puissance microonde.

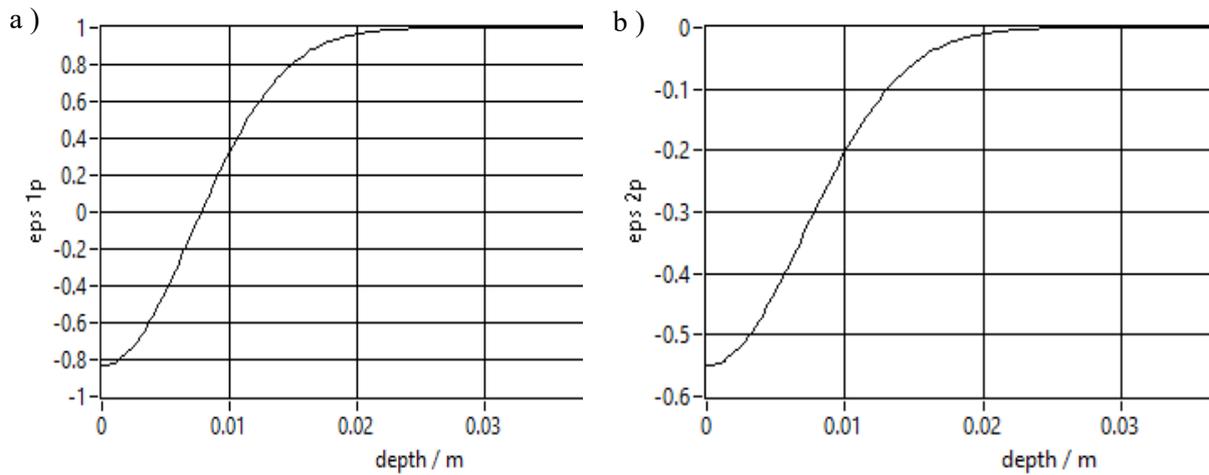


Figure A-2. Permittivité complexe a) composante réelle ; b) composante imaginaire (simulation).

La partie réelle devient positive et la partie imaginaire tend vers 0 au-delà de la densité critique lorsque la position s'éloigne du plasma. La puissance microonde est absorbée pour ne plus être réfléchiée pour des densités électroniques inférieure à $n_r \approx 0,1$ (soit $n_e \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3}$).

La Figure A-3 présente les variations des composantes du vecteur d'onde en fonction de la distance au centre du plasma.

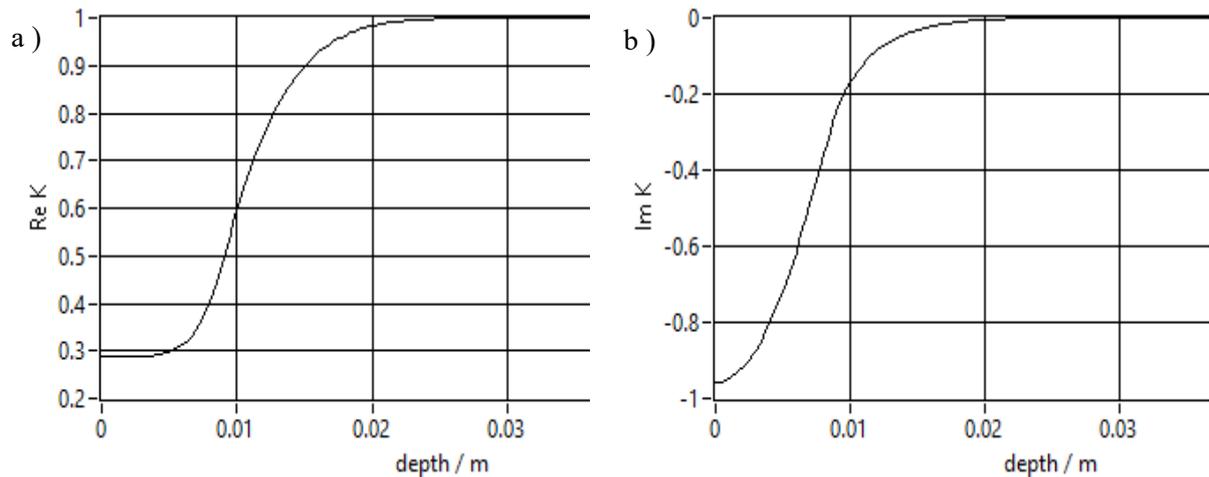


Figure A-3. Vecteur d'onde complexe, a) composante réelle, b) composante imaginaire (simulation).

La composante réelle est toujours positive, inférieure à 1 et la composante imaginaire toujours négative supérieure à -1. Cela correspond à une propagation dans un milieu changeant d'indice suivant la variation de la densité électronique et d'autant plus absorbant que la densité électronique est supérieure à la densité critique.

Afin de tester l'importance de la perturbation de la micro-onde par la variation spatiale des propriétés diélectriques de l'espace, un modèle préliminaire basé sur l'optique géométrique a été développé. La physique sous-jacente et les équations sont bien connues établies par exemple pour les optiques GRadiant Index (GRIN), phénomène de mirage "fata morgana" et la perturbation des signaux de communications à travers une atmosphère planétaire.

L'onde électromagnétique monochromatique va donc se propager dans un milieu spatialement inhomogène et possédant une symétrie axiale dans le sens de propagation. Les perturbations locales vont induire une courbure de la circulation par les variations du vecteur d'onde vers le milieu optiquement plus dense, cad la où les variations d'indice vont être fortes (Fig. A-4)

La courbure locale, définie comme l'inverse du rayon de courbure, est donnée par

$$R^{-1} = \frac{\nabla_{\perp} n}{n}; n = \text{Re}(k)$$

avec ∇_{\perp} étant la composante du gradient de n , perpendiculaire à la direction de la propagation du vecteur d'onde, k . " n " est l'indice de réfraction, ici la partie réelle du vecteur d'onde k .

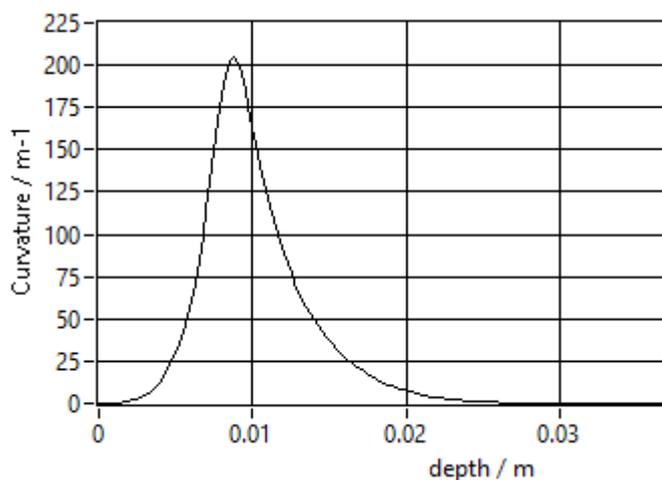


Figure A-4. Evolution du rayon de courbure d'une onde incidente en fonction de la distance au centre d'un plasma tel que décrit Figure 1. (Simulation)

Sur la base des propriétés diélectriques du volume contenant le plasma, nous pouvons calculer l'évolution d'une onde monochromatique plane non polarisée entrante. La déformation d'une onde plane émise par la source Hi-Wave va dépendre du plasma qui lui fait face et des propriétés diélectriques volume gazeux contenant le plasma.

Comme mentionné précédemment, le modèle est basé sur l'optique géométrique. Il est limité à deux dimensions. Par symétrie sur l'axe Ox , vu ci-dessus comme e_x , les faisceaux d'ondes commencent à $y = 0$ dans la direction y , vu ci-dessus comme e_z . La composante x initiale du vecteur d'onde k est égale à zéro.

Lorsque le faisceau se propage, le vecteur d'onde, k , change de direction localement, suivant la courbure locale calculée plus tôt et suivant le gradient induit par le plasma (Figure A-4).

Ainsi, la propagation du vecteur d'onde va se trouver déformer tant que la densité électronique locale va induire un changement des propriétés diélectrique. Ceci va permettre la mise en évidence des volumes ou la circulation de l'onde électromagnétique va être déformée et donc induire une évolution de l'absorption de la puissance microonde. La Figure A-5 présente une l'évolution de la circulation du vecteur d'onde en deux dimensions, face à un plasma.

Une ligne noire, indiquée d'une flèche pointillée, positionne le rayon de densité électronique critique, N_c , sur le graphique.

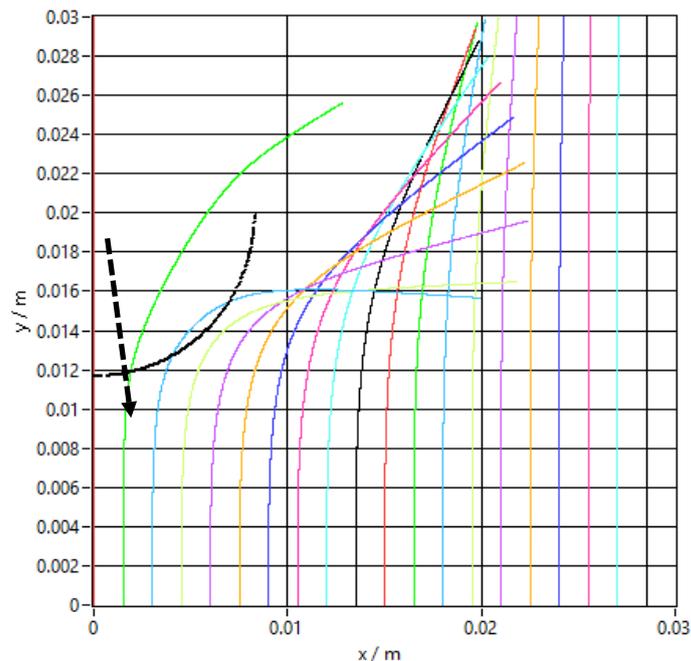


Figure A-5. Evolution de la propagation d'une onde plane en présence d'un plasma.

La construction est orthonormée $(0, e_x, e_y)$. Le calcul est représenté par vingt lignes de couleurs, avec un pas de $dx = 1,2$ mm, de $x = 0 \dots 30$ mm, avec un $dy = 4000$ pas pour $y = 0 \dots 30$ mm. Le rayon de l'applicateur « Hi-Wave » est de 20 mm, centré en $x = 0$.

L'onde, dirigée dans la direction radiale vers le centre du plasma ($x = 0$), n'est pas déviée. La circulation de l'onde, au-delà de $y = 20$ mm, est très faiblement déviée et plus aucune déviation n'apparaît au-delà.

Toutes les autres ondes sont déviées, du plasma vers la région avec une densité optique moins élevée. Ceci conduit à une accumulation de l'onde sur les côtés du plasma, c'est-à-dire à une augmentation des variations du champ électrique de là, va découler une tendance à déformer le plasma latéralement.

La distribution du champ électrique est représentée en niveau de gris (unité arbitraire) sur la Figure A-6 a). L'absorption de chaque faisceau individuel est prise en compte sur la circulation du vecteur d'onde. L'image de (200×200) pixels $(30 \times 30$ mm) est basée sur les 4000 faisceaux individuels, comme pour la Figure A-5. La réduction de l'intensité du champ électrique est calculée en utilisant la partie imaginaire du vecteur d'onde k , sans prise en compte d'une réflexion éventuelle.

En utilisant la partie imaginaire du vecteur d'onde k , cela permet de calculer la réduction du

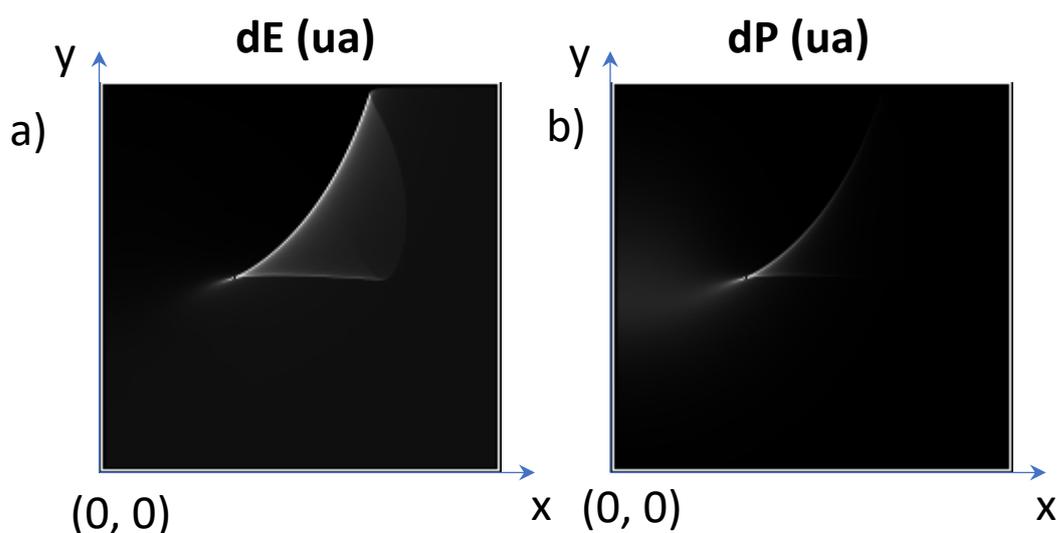


Figure A-6. Distribution spatiale des variations de : a) champ électrostatique b) de la puissance absorbée obtenus par la partie $\text{Im}(k)$ avec la présence d'un plasma.

champ électrique tel qu'il se propage dans l'espace contenant du plasma et déduire la distribution d'absorption de puissance, c'est-à-dire où l'énergie électrique entrante est absorbée.

Sur la Figure A-6 b), deux zones d'absorption de puissance peuvent être identifiées : (i) dans le domaine de la densité de plasma élevée, proche de la valeur critique N_c , le plasma absorbe une partie importante de l'énergie entrante, (ii) dans la zone où le champ électrique est fort, l'absorption d'énergie est élevée.

Les zones de champ électrique élevé et de récupération d'énergie sont favorables pour maintenir des densités de plasma élevées. Le plasma initialement circulaire sera déformé et étendu latéralement et parallèlement à l'applicateur « Hi-Wave ». Cette interaction spatiale est de l'ordre de grandeur du rayon de l'applicateur.

Trois conditions peuvent influencer sur l'environnement spatial du plasma : (i) le chauffage du volume autour du cœur du plasma par ce cœur lui-même ; (ii) une augmentation des conditions locales de la diffusion ambipolaire ; (iii) une variation brutale des sections efficaces en fonction des énergies des électrons soit une évolution des mécanismes de création d'électrons.

Ces composantes supplémentaires peuvent être aussi prises en compte dans la mise en œuvre des MEPS comme une composante additionnelle non seulement pour l'augmentation des densités électronique mais aussi pour l'établissement des nappes planes d'iso-densités.

La densité critique influe directement sur la puissance transmise pour un applicateur microonde proche. Le plasma joue un rôle de lentille pour condenser les lignes là où se trouve la densité critique, ce qui tend vers une augmentation spatiale latérale puis vers un effet de miroir lorsque la densité critique va faire face à la matrice d'applicateurs.

Il faut cependant prendre en compte que ces distances sont à l'échelle d'une demi longueur d'onde de la pulsation et que des calculs supplémentaires sont nécessaires pour prendre en compte les effets d'interférences et d'absorption du plasma.

ANNEXE B du chapitre V

Il s'agit ici de proposer une explication aux phénomènes observés plus haut suivant les diagrammes d'Arrhenius dans des diagrammes d'Eyring. En effet ceux-ci permettent d'aborder l'énergie d'activation et la constante de réaction comme l'enthalpie de réaction et l'entropie de réaction d'un mécanisme. Ces deux notions sont plus en lien avec des énergies mises en jeu dans un mécanismes de croissances. La première apporte une information sur l'énergie activé lors de la réaction, la seconde par l'énergie de désordre restant disponible à la suite de la réaction.

Le comportement de la vitesse de réaction suivant Arrhenius s'écrit comme l'Eq. V-1, V-3 :

$$\langle v \rangle = k \cdot e^{-Ea/RT} \quad \text{Équation 1}$$

Puis au passage en logarithme népérien :

$$\ln \langle v \rangle = \ln k - Ea / (1000 R) (1000 / T) \quad \text{Équation 2}$$

Avec k la constante de réaction, Ea , l'énergie d'activation, R , la constante des gaz parfait, T la température. Dans l'hypothèse loi d'Eyring [47]–[49] le terme « k » devant l'expression exponentielle dépend de la température et Ea , l'énergie d'activation, s'exprime en termes d'énergie libre d'activation, $\Delta Ga = (\Delta H_a - T \Delta S_a)$, avec ΔH_a l'enthalpie d'activation et ΔS_a l'entropie d'activation, h et k_B respectivement constantes de Planck et Boltzmann, soit :

$$\langle v \rangle \cong k e^{-Ea/RT} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\left(-\frac{\Delta Ga}{RT}\right)} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\left(-\frac{\Delta H_a - T \Delta S_a}{RT}\right)} \quad \text{Equation 3}$$

Ou comme précédemment

$$\ln (v / T) = -(\Delta H_a / RT) + (\Delta S_a / R + \ln \left(\frac{k_B}{h}\right)) \quad \text{Équation 4}$$

$$\ln (v / T) = -(\Delta H_a / 1000 R) (1000 / T) + (\Delta S_a / R + \ln \left(\frac{k_B}{h}\right)) \quad \text{Équation 5}$$

De même que dans un diagramme d'Arrhenius, il est possible de représenter l'évolution du logarithme népérien de la vitesse de croissance dans un diagramme d'Eyring.

La Figure B-1 présente les évolutions de la vitesse de croissance en fonction de la température (ici $1000/T$) dans les diagrammes d'Arrhenius « en $\ln (v)$ » et Eyring en « $\ln (v / T)$ » suivant le cas Ac du Tableau V-1, cad sans CO_2 .

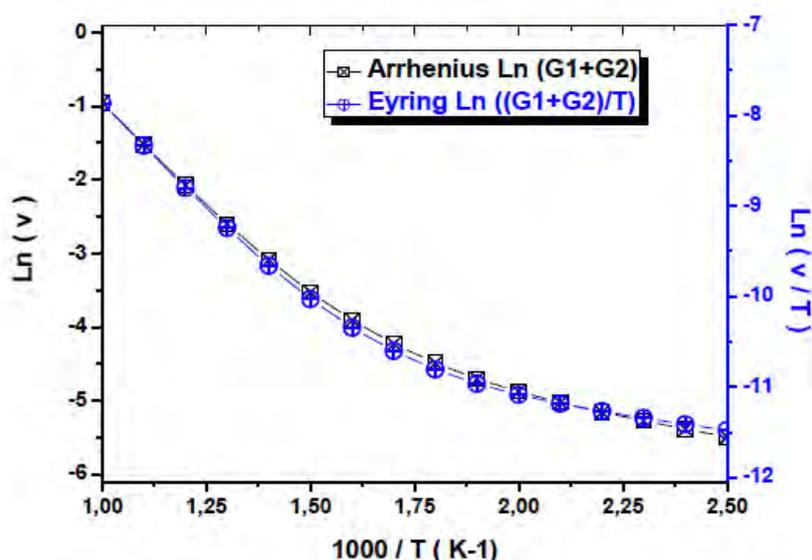


Figure B-1. Comparaison des diagrammes d'Arrhenius et d'Eyring en MEPS sans CO₂.

Les deux comportements sont totalement similaires. Le comportement de la vitesse de croissance dans un diagramme de type Arrhenius est similaire à celui observé dans le diagramme d'Eyring, et nous pouvons reprendre notre hypothèse de la présence de deux groupes réactionnels dans le tableau B-1 avec CO₂.

Procédé MEPS NCD 800 W - 50 Pa (conditions du Tableau 1)	O / O+H	Hypothèse		
			Groupe 1	Groupe 2
Ac	0.000	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	6.82	89300
Bc	0.01	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	9.97	147 000
Cc	0.12	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	12.2	163000
Dc	0.17	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	12.8	199000
Ec	0.19	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	14.3	268000
Fc	0.20	E _a (kcalmol ⁻¹)	1,29	12.7
		E _a (kJ mol ⁻¹)	5,39	53,1
		k (s ⁻¹)	14.6	312000

Tableau B-1. ΔH_a et ΔS_a (kcalmol⁻¹ ; kJ mol⁻¹ (*)) calculées à partir de la Fig. V-19

En MEPS, nous reprenons les hypothèses formulées mathématiquement plus haut à savoir : la prise en compte de deux groupes réactionnels. Si l'évolution des pentes des deux phénomènes est proche, ces évolutions dans le diagramme d'Arrhenius représentent l'énergie d'activation, ici l'enthalpie d'activation. Le terme $\ln k$ ou ordonnée à l'origine dans le diagramme d'Arrhenius représente une évolution de l'entropie d'activation à une constante près, c'est-à-dire la variation d'entropie des réactions à la surface. Cela permet d'émettre l'hypothèse suivant laquelle, l'augmentation de l'entropie d'activation apparente se rapproche de l'augmentation d'un niveau de désordre.

La Figure B-2 met en évidence l'évolution des enthalpies Fig.B-2-a et entropies Fig. B-2-b en fonction du ratio (O/O+H) comme la Fig.20 du Chapitre V.

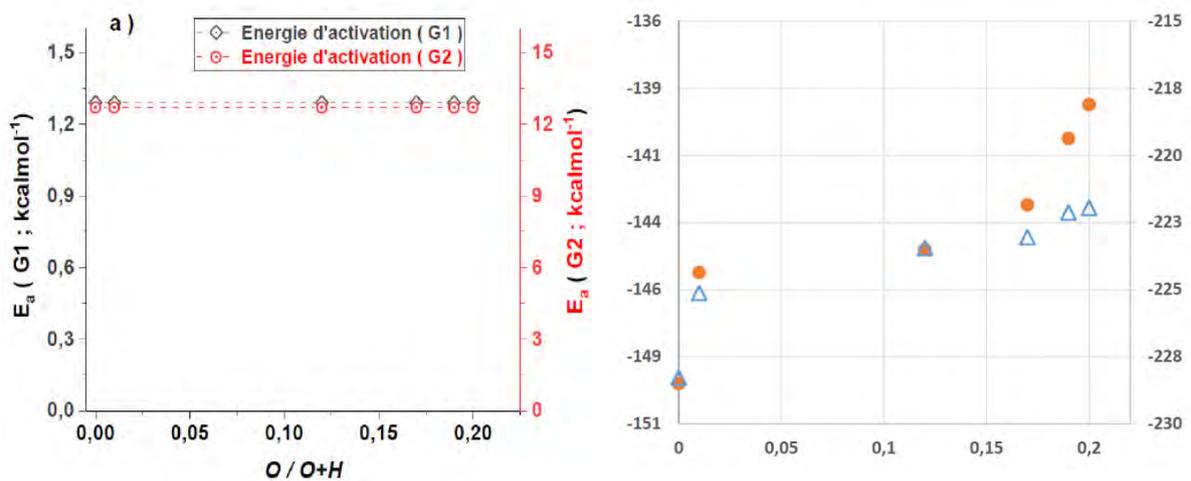


Figure B-2 Evolution de (a) ΔH_a et (b) ΔS_a en fonction du rapport O/O+H pour les Groupes 1 (Bleu) et Groupes 2 (orange)

Comme dans ce dernier, les enthalpies d'activation apparentes des deux groupes restent constantes quel que soit le ratio O/O+H. Les entropies d'activation apparentes augmentent en fonction du ratio O/O+H de manière identique puis l'évolution du Groupe 2 évolue plus rapidement que celui du Groupe 1 qui semble aller vers un palier.

En rattachant ces variations de l'entropie d'activation (soit une notion de désordre) à l'augmentation du ratio O/O+H et à la température (surtout pour le Groupe 2), cela conforte qu'une compensation de la réduction des vitesses de croissance de NCD due à la diminution de température se ferait par l'introduction de forts taux d'oxygène.

Résumé :

La croissance de diamant nécessite aujourd'hui des solutions innovantes pour couvrir des surfaces de grandes envergures de matériaux non réfractaires tout en maximisant l'apport énergétique. L'objectif principal de cette thèse est d'explorer les possibilités de croissance de diamant nano-cristallin structuré à une échelle inférieure au micromètre. Celle-ci est rendue compatible avec des surfaces complexes, de métaux non réfractaires ou des structures en 3D à fort rapport d'aspect. L'apport du plasma MW PE-CVD d'applicateurs micro-ondes associés en matrice consiste à obtenir des dissociations moléculaires en phase gazeuse à basse densité de puissance (10 Wcm^{-2}) et basse pression (50 Pa). Ceci compense d'une part la basse température ($< 500^\circ\text{C}$) imposée à la croissance de diamant et d'autre part favorise la contribution du libre parcours moyen des espèces en phase gazeuse pour des structures 3D très profondes ($> 50 \mu\text{m}$). Les couches de nano-diamants ont été étudiées par Spectrométrie Raman, Microscopies électroniques, spectrométrie photo-électronique X et nano-indentation. Le plasma micro-ondes a été étudié par sonde de Langmuir et spectrométrie optique d'émission pour des mélanges gazeux constitués de mélange de dihydrogène, méthane et dioxyde de carbone. Les résultats montrent une adéquation des applicateurs micro-ondes pour les compositions gazeuses avec ou sans (dihydrogène ; dioxyde de carbone) pour des croissances de nano-cristaux de diamants. La démonstration est faite sur des couches métalliques ainsi que sur acier inoxydable 316-L avec et sans couche d'interface. Des structures 3D (puits, tranchées), gravées dans du silicium, ont été recouvertes uniformément (rapport d'aspect de 1:7). Utiliser un réseau matriciel d'applicateurs ponctuels est facilement transposable pour le changement d'échelle. Ceci d'anticiper un transfert de technologie vers une application industrielle.

Mots clés : diamant, MWPE-CVD, MEPS, diamant nanocristallin, basse température, structure 3D.

Abstract :

Diamond growth requires today innovative solutions to cover large surfaces of non-refractory materials while maximizing energy input. The main objective of this thesis is to explore the possibilities of structured nano-crystalline diamond growth at a sub-micrometer scale. This is made compatible with complex surfaces, non-refractory metals or 3D structures with a high aspect ratio. The MW PE-CVD plasma contribution of microwave applicators associated in matrix is to obtain molecular dissociations in the gas phase at low power density (10 Wcm^{-2}) and low pressure (50 Pa). This compensates on the one hand for the low temperature ($< 500^\circ\text{C}$) imposed on diamond growth and on the other hand favors the contribution of the mean free path of gas species in very deep 3D structures ($> 50 \mu\text{m}$). The nano-diamond layers were studied by Raman Spectrometry, Electron Microscopies, X-ray Photoelectron Spectrometry and Nano-indentation. The microwave plasma was studied by Langmuir probe and optical emission spectrometry for gas mixtures consisting of a mixture of dihydrogen, methane and carbon dioxide. Results show the microwave applicators suitability in gaseous compositions with or without (dihydrogen; carbon dioxide) for the growth of diamond nanocrystals. The demonstration is made on metallic layers as well as on 316-L stainless steel with and without an interface layer. 3D structures (wells, trenches), etched in silicon, were uniformly coated (1:7 aspect ratio). A matrix network of point applicators is easily transposable for scaling up. This allows to anticipate a transfer of technology towards an industrial application.

Key words : diamond, MWPE-CVD, MEPS, nanocrystalline diamond, low temperature, 3D structure.