

Université PARIS 13, Sorbonne Paris cité
Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII

Discipline : Génie des Procédés

Soutenue publiquement par

Benoit BAUDRILLART

le 8 décembre 2017

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

Directeurs de thèse :

M. F. Bénédic et M. J. Achard

JURY

Rapporteurs :	M ^{me} A. Granier	Directeur de Recherche CNRS, Nantes, France
	M ^{me} C. Leborgne	Professeur, Université d'Orléans, France
Examineurs :	M. J. Achard	Professeur, Université Paris 13, France
	M. F. Bénédic	Maitre de Conférences HDR, Université Paris 13, France
	M. K. Haenen	Professeur, Université d'Hasselt, Belgique
	M. K. Hassouni	Professeur, Université Paris 13, France
	M. J. Röpcke	Professeur, Université de Greifswald, Allemagne

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, CNRS-
UPR 3407, Villetaneuse

*La théorie, c'est quand on sait tout
et que rien ne fonctionne.
La pratique, c'est quand tout
fonctionne et que personne ne sait pourquoi.*

Albert Einstein

*A mes parents
A Claire*

Pour m'avoir toujours soutenu

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier chaleureusement le directeur du LSPM Monsieur Khaled Hassouni de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour y effectuer ce travail de thèse et d'avoir présidé mon jury de thèse.

Toute ma gratitude va à Monsieur Jocelyn Achard (dit «jojo»), Professeur à l'Université Paris 13, pour m'avoir accueilli dans l'équipe « Procédé d'Elaboration de Matériaux Avancés » et pour avoir codirigé cette thèse. Je le remercie pour sa bonne humeur, la confiance qu'il m'a témoignée et l'intérêt qu'il a porté à ces travaux.

J'exprime mes sincères et affectueux remerciements à Monsieur Fabien Bénédic plus connu sous le nom de « boss », Maître de Conférences HDR à l'Université Paris 13, pour avoir assuré la codirection (enfin, direction) de ces travaux de thèse. Pour toutes ces heures passées à philosopher sur les plasmas et le diamant nanocristallin, pour ce tube des Beatles (« Let it be ») réécrit avec le texte d'un article, pour ces grandes discussions (parfois tard le soir) sur la vie, pour ces moments magiques vécus dans notre bureau, en conférence ou en Allemagne je tenais à te dire merci pour tout boss.

J'adresse mes respectueux remerciements à Madame Agnès Granier, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, et à Madame Chantal Leborgne, Professeure à l'Université d'Orléans, qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur Ken Haenen, Professeur à l'Université d'Hasselt en Belgique, et à Monsieur Jürgen Röpcke, Professeur à l'Université de Greifswald en Allemagne pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier vivement Madame Danièle Fournier, Professeur émérite à l'Institut des Nanosciences de Paris pour le travail que nous avons effectué sur la caractérisation thermique des films de DNC même si ces résultats ne figurent pas dans le manuscrit.

During this thesis, I also spent several months in Germany, in the famous "Institute für Niedertemperatur-Plasmaphysik" (INP-Greifswald). I would like to thank Dr. J. Röpcke and colleagues for the warm welcome and the kindness that always characterized their international team. I am grateful to Andy Nave, Stephan Hamann for the efficient job and fruitful discussion that we made all together, in France or in Germany.

Il est maintenant temps de remercier mes amis et collègues du LSPM.

Je tenais à remercier tous les thésards du LSPM et en particulier Pauline et Stéphane pour tous ces super moments passés au labo ou en dehors. L'open-space des doctorants n'aurait pas eu la même saveur sans Kader et Sarah alors un très grand merci à eux deux. Merci à tous ceux qui venaient décompresser au foot le vendredi, Kader (encore lui !!!!!), Lahcene, Thomas, Daniel, Ludo, Nico, Greg...

Merci à toute l'équipe PEMA, Audrey, Alex, Vianney, André, Jocelyn, Fabien, Ovidiu et Samir pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, pour les nombreuses discussions très intéressantes que nous avons eues sur le diamant et pour tous les bons moments passés ensemble. Une dédicace spéciale pour Audrey et Alex avec qui j'ai passé une conf inoubliable à Hasselt. Un grand merci à Ovidiu pour son expertise en microscopie électronique à balayage et surtout pour les coups de pied au cul qu'il m'a mis sans lesquels je ne serais pas là où j'en suis.

Merci à tous les membres du Comité d'Unification du Laboratoire : Fred, Nico, Noël, Ludo (dit « captain ») et Greg (dit « ma blonde ») pour leur bonne humeur, leur soutien sans faille, les coups de main et les barbecues. Une dédicace particulière à Captain qui était toujours là quand il fallait démonter et/ou remonter la manip et sans qui le début de cette thèse n'aurait pas été pareil.

Merci à Nathalie (dit « maman »), Chrystel et Sandrine, sans qui la boutique ne pourrait pas tourner, pour ces grands moments au « team building » entre autres.

Je me devais de remercier comme il se doit deux personnes en particulier.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Philippe Desmarest, sans qui rien n'aurait été possible, pour avoir cru en moi durant mes périodes troubles en licence.

Un grand merci à Monsieur Samir Farhat pour m'avoir donné le goût de la recherche au cours de mon stage de Master 2 (« regarde Benoit on voit les atomes de carbone »).

Enfin j'adresse mes plus affectueux remerciements à toute ma famille, mes parents, mes sœurs, mes grands-parents et les sept nains pour leur soutien indéfectible pendant ces trois

années. J'ai une pensée toute particulière pour ma compagne sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Une dernière ligne pour mon Papé et nos nombreuses visites à la Cité des Sciences qui ont sans nul doute éveillé ma curiosité scientifique.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	14
PARTIE A : ETUDE DE LA CROISSANCE DE FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN À BASSE TEMPÉRATURE ET BASSE PRESSIONS	18
CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	20
I.1 LE DIAMANT.....	20
I.1 PROPRIETES ET APPLICATIONS DU DIAMANT	22
I.1.1 Mécaniques	22
I.1.2 Electriques.....	23
I.1.3 Thermiques.....	23
I.1.4 Optiques	24
I.1.5 Chimiques	24
I.1.6 Electrochimiques.....	25
I.1.7 Acoustiques.....	25
I.2 SYNTHÈSE DU DIAMANT	25
I.2.1 Principe	25
I.2.2 Les trois formes du diamant CVD.....	27
I.2.3 Synthèse par MWPACVD.....	29
I.2.3.1 Principe	29
I.2.3.1.1 Activation de la phase gazeuse	30
I.2.3.1.2 Les espèces de croissance et de gravure	31
I.2.3.2 Synthèse en cavité résonnante.....	32
I.2.4 Mécanismes de croissance.....	33
I.2.4.1 Croissance des cristaux et chimie de surface	33
I.2.4.2 Croissance de films poly- et nanocristallins.....	35
I.2.4.2.1 Germination.....	36
I.2.4.2.1.1 Germination ex situ par abrasion	36
I.2.4.2.1.2 Germination ex situ par ensemencement de poudres nanométriques	37
I.2.4.2.2 Croissance de films polycristallins	38
I.2.4.2.3 Croissance de films nanocristallins	41
I.2.5 Synthèse à basse température	43
I.2.5.1 Les enjeux de la basse température	43
I.2.5.2 Les systèmes existants	44
I.2.5.3 Spécificité du mélange gazeux.....	47
I.2.5.4 Réacteur à plasma micro-onde distribué	48
I.3 OBJECTIFS DE LA THESE	49
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CROISSANCE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	52
II.1 CARACTERISTIQUES ET METHODES DE PRETRAITEMENTS DES SUBSTRATS DE SILICIUM	52

II.1.1	Les substrats de silicium	52
II.1.2	Prétraitement des substrats	53
II.1.2.1	Méthode par abrasion.....	53
II.1.2.2	Méthode par ensemencement.....	53
II.2	LE REACTEUR A PLASMA MICRO-ONDE DISTRIBUE PLASMODIE	54
II.2.1	Description générale.....	54
II.2.2	Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes	57
II.2.3	Vide dans l'enceinte et mélange gazeux.....	58
II.2.4	Le porte échantillon.....	59
II.2.5	Mesure et contrôle de la température	59
II.2.6	Protocole de dépôt.....	60
II.3	OBSERVATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE.....	61
II.3.1	La microscopie électronique à balayage.....	61
II.3.2	La microscopie électronique en transmission.....	63
II.3.3	La microscopie à force atomique	65
II.4	LA SPECTROSCOPIE RAMAN	66
II.4.1	Principe théorique	66
II.4.2	Instrumentation	68
II.4.3	Spectres Raman du diamant nanocristallin.....	70
II.4.3.1	Pic Raman du diamant	70
II.4.3.2	Les pics à 1150 et 1480 cm^{-1}	71
II.4.3.3	Composantes graphitiques	71
II.4.3.4	Pics de diffusion Raman sur les spectres de DNC	72
II.4.3.4.1	Déconvolution d'un spectre Raman de film de DNC	73
II.4.3.4.2	Facteur de qualité	74
II.5	LA DIFFRACTION DES RAYONS X.....	74
II.5.1	Rappel théorique sur la diffraction des rayons X	74
II.5.2	Les diffractomètres du LSPM	76
II.5.3	Analyse des spectres de diffraction	77
II.5.3.1	Identification des phases cristallines	77
II.5.3.2	Calcul du paramètre de maille et de la taille des cristallites.....	77
II.6	CARACTERISATIONS ELECTRIQUE.....	79
II.7	CARACTERISATION <i>IN SITU</i> DES FILMS PAR INTERFEROMETRIE PAR REFLECTANCE LASER	80
II.7.1	Réflectance du système film/substrat	81
II.7.2	Théorie des milieux effectifs	86
II.7.2.1	Le facteur de remplissage	86
II.7.2.2	Indice effectif.....	87
II.7.3	Application à l'interférométrie par réflectance laser	89
II.7.3.1	Simulation de la réflectance du système film/substrat	89
II.7.3.2	Ajustement des courbes d'interférométrie	92
II.7.3.3	Estimation de la densité de nucléation	93
II.7.3.4	Dispositif d'acquisition.....	94
II.8	MESURES <i>EX SITU</i> DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS	95
II.8.1	Mesures par réflectométrie UV – visible.....	95

II.8.2	Mesure de l'épaisseur par prise de masse.....	96
CHAPITRE III : ETUDE DE LA SYNTHÈSE DE FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN A BASSE TEMPERATURE 98		
III.1	INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA DISTANCE ENTRE LE SUBSTRAT ET LES SOURCES PLASMA SUR LA CROISSANCE DU DIAMANT NANOCRISTALLIN A 400 °C.....	99
III.1.1	Conditions expérimentales de croissance.....	99
III.1.2	Vitesse de croissance.....	100
III.1.3	Microstructure et pureté.....	102
III.1.3.1	Morphologie et rugosité des films.....	102
III.1.3.2	Taille de grains.....	106
III.1.3.3	Analyse des spectres Raman.....	108
III.1.3.3.1	Analyse qualitative de la composition des films.....	108
III.1.3.3.2	Spectres Raman singuliers observés près des sources plasma.....	111
III.1.3.3.3	Qualité et proportion de diamant des films.....	114
III.1.3.4	Discussion.....	115
III.1.4	Homogénéité des films.....	118
III.1.5	Mesure de la résistance électrique des films de diamant.....	122
III.2	CONTROLE DE LA GERMINATION.....	124
	Comparaison de 4 méthodes de prétraitement ex situ.....	124
III.2.1	Conditions expérimentales de prétraitements et de croissances.....	124
III.2.2	Caractéristiques des films déposés.....	126
III.2.3	Densités de nucléation.....	130
III.2.4	Résultats sur les épaisseurs limites.....	132
	Conclusion.....	135
III.3	COMPARAISON DU PROCÉDE DE CROISSANCE A HAUTE ET BASSE TEMPERATURES.....	136
III.3.1	Conditions expérimentales.....	137
III.3.2	Caractérisation des films de DNC synthétisés.....	138
III.4	CROISSANCE DE DNC A TRES BASSE TEMPERATURE.....	143
III.4.1	Effet de la diminution de la température de croissance jusqu'à 130°C.....	144
III.4.1.1	Microstructure des films.....	144
III.4.1.2	Vitesse de croissance.....	145
III.4.1.3	Morphologie.....	148
III.4.1.4	Qualité des films.....	150
III.4.1.5	Taille de grains et rugosité.....	151
III.4.2	Influence du taux de méthane à 130°C.....	153
III.4.2.1	Morphologie.....	153
III.4.2.2	Taille de grains et rugosité.....	154
III.4.2.3	Qualité et vitesse de croissance.....	155
III.4.3	Influence conjuguée du méthane et du dioxyde de carbone.....	157
III.4.3.1	Microstructure et pureté des films.....	157
III.4.3.2	Morphologie.....	158
III.4.3.3	Taille de grains et rugosité.....	159
III.4.3.4	Vitesse de croissance.....	160

Conclusions	161
III.5 ASPECT ENERGETIQUE ET CINETIQUE DE CROISSANCE.....	162
III.6 EXPLORATION D'AUTRES SUBSTRATS QUE LE SILICIUM.....	165
III.6.1 Nitrure de silicium.....	165
III.6.1.1 Conditions expérimentales	166
III.6.1.2 Influence de la méthode de prétraitement	166
III.6.1.3 Influence de la température de dépôt	172
III.6.2 Acier inoxydable	175
III.6.2.1 Adhérence des films.....	175
III.6.2.1.1 Synthèse n°1	176
III.6.2.1.2 Synthèse n°2	176
III.6.2.1.3 Synthèse n°3	177
III.6.2.1.4 Synthèse n°4	177
III.6.2.1.5 Synthèse n°5	178
III.6.2.2 Effet de la couche de chrome	179
III.6.2.3 Effet du traitement thermique <i>ex situ</i> de la couche de chrome.....	180
III.6.3 Matériau polymère	181
CONCLUSIONS	184
 PARTIE B : ETUDE DU PLASMA MICRO-ONDE DISTRIBUE À BASSE PRESSION	 186
 CHAPITRE IV : DIAGNOSTICS PLASMA MIS EN ŒUVRE POUR L'ETUDE DES	 DECHARGES H₂/CH₄/CO₂..... 188
IV.1 SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION.....	189
IV.1.1 Principe	189
IV.1.2 Montage expérimental et conditions étudiées pour la SOE.....	189
IV.1.3 Acquisition des spectres d'émission de plusieurs raies atomiques et moléculaires de l'hydrogène	191
IV.1.4 Mesures de températures et de densités.....	192
IV.1.4.1 Mesure de la température rotationnelle de H ₂ à partir du système Fulcher- α Q(2-2)	192
IV.1.4.2 Calcul du coefficient de dissociation de H ₂ au moyen de raies d'émission moléculaire et atomique de l'hydrogène	196
IV.1.4.2.1 Structure fine.....	196
IV.1.4.2.2 Excitation des raies de Balmer	196
IV.1.4.2.3 Excitation de la raie (2-2)Q ₁ du système Fulcher- α	198
IV.1.4.2.4 Relation entre le ratio des intensités des raies et les paramètres du plasma	200
IV.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION	203
IV.2.1 Principe	203
IV.2.2 Montage expérimental absorption et conditions étudiées pour la SA-IR	205
IV.2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge par diodes laser accordables en longueurs d'ondes	206
IV.2.3.1 Description d'une diode laser	207
IV.2.3.2 Description du système IRMA.....	208
IV.2.4 Spectroscopie d'absorption IR par laser à cascade quantique à cavité externe	209

IV.2.4.1	Principe de fonctionnement d'un laser à cascade quantique	209
IV.2.4.2	Description du montage expérimental de l'EC-QCL	211
IV.2.5	Identification et choix des raies pour les espèces analysées	213
IV.2.6	Mesures de températures	214
IV.2.6.1	Mesure de la température du gaz via l'élargissement par effet Doppler	214
IV.2.6.2	Mesure des températures rotationnelles des branches P et R de trois états excités de CO.....	216
IV.2.6.3	Mesure de la température rotationnelle de CH ₃	217
IV.2.7	Mesure de la concentration des espèces sondées.....	218
IV.2.8	Efficacités de conversion et de fragmentation.....	219
CONCLUSION	220
CHAPITRE V :	DIAGNOSTICS DES DECHARGES H₂/CH₄/CO₂ BASSE PRESSION	
	GENEREES DANS LE REACTEUR PLASMODIE	221
V.1	MESURES DE TEMPERATURES.....	221
V.1.1	Température de H ₂	221
V.1.2	Températures de CO.....	223
V.1.2.1	Température cinétique par élargissement Doppler.....	223
V.1.2.2	Températures rotationnelle et vibrationnelle.....	226
V.1.3	Température cinétique par CH ₄	229
V.1.4	Température rotationnelle de CH ₃	230
V.1.5	Discussion	231
V.2	MESURES DE DENSITES.....	234
V.2.1	Degré de dissociation et efficacité de fragmentation.....	234
V.2.2	Vue d'ensemble des concentrations des espèces et bilans de matière	237
V.2.3	Effets conjugués de la puissance et de la pression sur la concentration des espèces.....	242
V.2.4	Aspects cinétiques et chimiques des plasmas H ₂ /CH ₄ /CO ₂	247
V.3	COMPARAISON AVEC LE PROCEDE DE DEPOT DE FILM DE DNC EN CAVITE.....	252
V.3.1	Température du gaz et des électrons	253
V.3.2	Concentration des espèces.....	254
CONCLUSIONS	257
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		259
ANNEXES	263	
A.1	REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE S DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE	264
A.2	REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE P DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE	265
A.3	DONNEES SPECTROSCOPIQUE DU CO	266
A.4	DONNEES SPECTROSCOPIQUE COMPLÉMENTAIRES DES ESPÈCES SONDEES.....	267

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	268
RESUME :	284
ABSTRACT:	284

Introduction générale

Le diamant est essentiellement connu dans le domaine de la joaillerie. Néanmoins, ce matériau constitué d'un arrangement tétraédrique d'atomes de carbone possède des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles [1] qui le rendent particulièrement intéressant pour des applications technologiques telles que l'électronique de puissance, la dissipation de la chaleur, l'électrochimie ou encore le biomédical. En raison de sa rareté à l'état naturel et de son coût prohibitif, de nombreux travaux portant sur l'élaboration de diamant synthétique ont été menés à travers le monde depuis les années 50.

Les premiers diamants de synthèse ont été élaborés par des procédés à haute pression et haute température (HPHT) à partir de graphite [2], reproduisant ainsi les conditions de formation du diamant naturel. Dans les années 70, la possibilité de synthétiser du diamant à basse pression, et donc dans des conditions où il est la phase métastable du carbone, a été imaginée presque simultanément par une équipe en URSS [3] et une équipe aux Etats-Unis [4]. Ces études ont permis le développement de différentes techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») qui nécessitent un milieu réactionnel activé et permettent la croissance de diamant monocristallin et de films de diamant poly- et nanocristallin. Depuis l'émergence de ces techniques, les technologies et la compréhension des mécanismes de dépôt n'ont eu de cesse de progresser [5-10].

Au sein des procédés CVD les plus largement utilisés pour l'élaboration de diamant de haute pureté avec des vitesses de croissance permettant leur utilisation pour un grand nombre d'applications, le mélange gazeux réactionnel est activé par le biais d'une onde hyperfréquence au sein d'une cavité résonnante. Néanmoins, cette configuration conduit à une limitation de la taille des substrats à 2, voire 4 pouces, en raison de la fréquence des microondes employées. De plus, de nouveaux matériaux utilisés dans le domaine de l'électronique et de nouvelles applications biomédicales ont émergé, nécessitant le dépôt de diamant à des températures bien moins élevées que les procédés conventionnels fonctionnant à des températures avoisinant 800 °C.

Ainsi, de nouvelles technologies des réacteurs de CVD assisté par plasma micro-onde (MWPACVD pour « Micro-Wave Plasma Assited CVD ») permettant d'élaborer des films de diamant nanocristallin (DNC) sur des grandes surfaces et à basse température ont vu le jour.

Les premiers travaux portant sur la mise en œuvre d'un réacteur permettant la croissance de diamant entre 100 et 500 °C sur des surfaces atteignant 30x30 cm² ont été publiés en 2006 par les chercheurs de l'équipe Japonaise de Masataka Hasegawa [11]. Deux autres équipes se sont ensuite intéressées à la croissance de DNC à basse température et ont développé ou adapté des réacteurs de croissance [12, 13].

Les chercheurs de l'équipe procédés d'élaboration de matériaux avancés (PEMA), au sein de laquelle ces travaux de thèse ont été réalisés, bénéficiaient d'une forte expérience de la croissance de DNC à haute température depuis 2000. Ils se sont donc intéressés ces dernières années à la croissance à basse température et se sont orientés vers une nouvelle technologie de réacteur permettant la mise en œuvre d'un plasma pouvant traiter de grandes surfaces. Ainsi, un réacteur à plasma micro-onde distribué a été conçu en collaboration avec deux autres laboratoires : le LPSC (Grenoble) et le CPAT (actuel LAPLACE, Toulouse).

Les objectifs de ces travaux de thèse s'inscrivent dans ce contexte. Ils ont pour objectifs d'améliorer la compréhension et le contrôle du procédé de dépôt de DNC à basse température par des études menées sur le matériau élaboré et sur le plasma mis en œuvre pour la synthèse.

Dans la première partie de ce mémoire de thèse, l'étude la croissance de diamant nanocristallin à basse température dans le réacteur à plasma micro-onde distribué dans un mélange H₂/CH₄/CO₂ sera exposée.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des propriétés et des applications du diamant. Puis, quelques généralités sur la synthèse de diamant seront données et le procédé de synthèse par MWPACVD dans une cavité résonnante qui est le plus utilisé, notamment au LSPM, sera présenté. Ensuite, les mécanismes de croissance ainsi que les différentes étapes depuis la germination jusqu'à la formation d'un film continu seront détaillés. Les enjeux de la croissance du diamant nanocristallin à basse température et un état de l'art sur les systèmes existant et leurs spécificités seront donnés. Finalement, les objectifs de notre étude seront définis et présentés.

Dans le deuxième chapitre, une description complète des techniques expérimentales mises en œuvre durant nos travaux de thèse sera présentée. Après avoir décrit le réacteur utilisé pour la croissance des films de DNC et l'ensemble des éléments qui le composent, les principes théoriques de chaque technique de caractérisation, en particulier dans le cadre de

leur utilisation pour analyser les films de DNC, seront développés. Une attention particulière sera portée sur la description de la caractérisation *in situ* des films de DNC par interférométrie par réflectance laser. Enfin, les méthodes de prétraitement *ex situ* des substrats seront présentées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la synthèse de films de diamant nanocristallin à basse température et à basse pression. Tout d'abord, l'étude préliminaire visant à examiner la croissance des films de diamant à 400 °C en étudiant l'effet de deux paramètres d'entrée, la pression et la position du substrat dans la décharge, sur les caractéristiques des films afin d'obtenir des conditions optimales de dépôt sera détaillée. Une analyse de l'influence de différentes méthodes de prétraitement sur la densité de germination à la surface des substrats de silicium ainsi que sur les caractéristiques des films déposés sera présentée. Une comparaison des caractéristiques des films déposés à basse température dans notre réacteur et à haute température dans un réacteur à cavité résonnante sera présentée. Ensuite, la possibilité de diminuer la température de dépôt jusqu'à 130 °C et l'influence de cette diminution et de la variation de la composition du mélange gazeux sur les caractéristiques des films seront examinées. Les aspects énergétiques et cinétiques de la croissance seront analysés et comparés avec d'autres types de systèmes de dépôt de DNC. Une étude portant sur élaboration de films sur des substrats moins conventionnels que le silicium, en nitrure de silicium et en acier inoxydable, sera exposée. Enfin, des premiers essais de croissance sur le polytétrafluoroéthène (PTFE) seront discutés.

La deuxième partie de ce manuscrit sera consacrée à une étude du plasma micro-onde $H_2/CH_4/CO_2$ employé dans le réacteur à plasma distribué pour le dépôt de diamant nanocristallin à basse température.

Le premier chapitre s'intéressera à la description des diagnostics mis en œuvre pour l'étude des décharges dans le mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$. Le principe, le montage expérimental et la méthodologie d'acquisitions des spectres haute résolution de plusieurs raies atomiques et moléculaires de l'hydrogène par spectroscopie optique d'émission seront présentés. Les principaux éléments théoriques permettant la mesure de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de l'hydrogène moléculaire seront décrits. Ensuite le principe général et le montage expérimental mis en œuvre pour la spectroscopie d'absorption infrarouge avec deux types de sources de rayonnement permettant de sonder

CH₄, CH₃, C₂H₂, C₂H₆, CO₂ et CO seront donnés. Une description du système IRMA (InfraRed Multicomponent Acquisition système) utilisant des diodes accordables en longueur d'onde et du montage expérimentale seront présentés. Le principe de fonctionnement du laser à cascade quantique à cavité externe, utilisé comme deuxième source infrarouge pour la spectroscopie d'absorption, ainsi qu'une description de son montage expérimental sera également présenté. Enfin, les principaux éléments théoriques permettant de mesurer les températures cinétiques, rotationnelles et vibrationnelles, les efficacités de conversion et de fragmentation et les densités des espèces sondées seront donnés.

Dans le deuxième chapitre, l'examen des densités et des températures des espèces diagnostiquées au sein des décharges H₂/CH₄/CO₂ basse pression générées dans notre réacteur sera exposé. Les températures rotationnelles de H₂, CO et CH₃, des températures cinétiques de CO et CH₄ et de la température vibrationnelle de CO seront discutées. Une analyse permettant l'estimation de la température du gaz, tenant compte de la stabilité des espèces à partir desquelles les températures sont mesurées, sera donnée. Ensuite, l'influence des paramètres de la décharge sur les densités des différentes espèces sera présentée. Les aspects cinétiques et chimiques du plasma permettant de rendre compte de certaines tendances observées seront exposés. Enfin, une comparaison des principales caractéristiques entre les plasmas mis en œuvre dans notre réacteur basse pression et dans un réacteur à cavité résonnante fonctionnant à pression modéré utilisé pour le dépôt de DNC sera présentée.

La dernière partie du manuscrit sera dédiée aux conclusions saillantes qui ressortent de l'ensemble des travaux présentés et aux perspectives qui peuvent être envisagées.

**PARTIE A : ETUDE DE LA
CROISSANCE DE FILMS DE DIAMANT
NANOCRISTALLIN À BASSE
TEMPÉRATURE ET BASSE PRESSIONS**

Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude

I.1 Le diamant

La découverte des premiers cristaux naturels de diamant remonte à 3000 ans en Inde. La composition chimique et la structure du diamant sont connues depuis la fin du 18^{ème} siècle. Le diamant est une forme cristalline pure du carbone, métastable dans les conditions standards de pression et de température [14]. Il existe aussi d'autres formes de carbone cristallisées ou amorphes qui dépendent de l'état d'hybridation de l'atome de carbone : le graphite, la lonsdaléite, les fullerènes, les nanotubes et le carbone amorphe (Figure I-1).

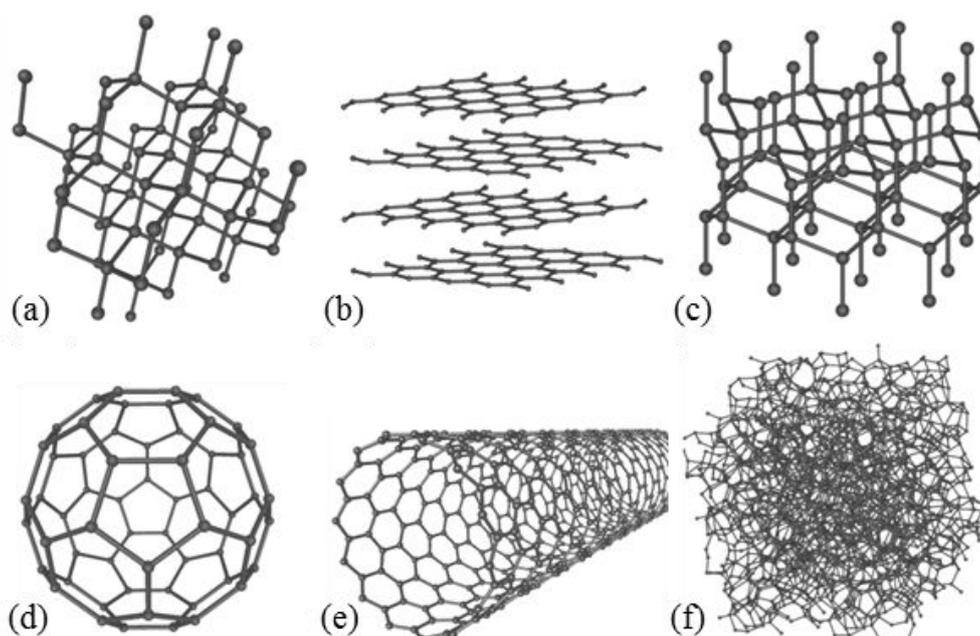


Figure I-1: Les différentes formes allotropiques du carbone, (a) diamant, (b) graphite, (c) lonsdaléite, (d) fullerène, (e) nanotube, (f) carbone amorphe.

La structure du diamant est caractérisée cristallographiquement par une maille cubique à face centrée où quatre des huit sites tétraédriques sont occupés comme l'illustre la Figure I-2 (a). Les atomes de carbone sont donc agencés de manière tétraédrique (chaque atome ayant 4 voisins) et sont liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridation sp^3 (Figure I-2 (b)). Le paramètre de la maille cristalline est $3,56 \text{ \AA}$ et la longueur de la liaison entre deux atomes de carbone voisins est de $1,54 \text{ \AA}$.

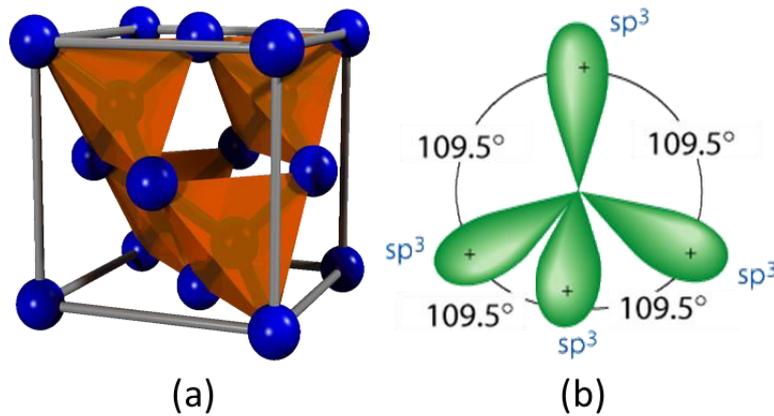


Figure I-2: (a) Représentation cristallographique de la structure du diamant [2], (b) représentation des quatre orbitales atomiques d'un carbone hybridé sp^3 [3].

La structure du diamant ainsi que le type de liaison entre chaque atome de carbone lui confèrent des propriétés mécaniques, thermiques, optiques, et électroniques exceptionnelles. Le diamant peut donc être utilisé dans un grand nombre d'applications en mettant à profit l'une de ses propriétés en particulier ou la combinaison de plusieurs d'entre elles.

Les cristaux de diamant naturel sont rares et chers et présentent des propriétés peu reproductibles d'une pierre à l'autre. Pour ces raisons, il est nécessaire de développer des procédés permettant de synthétiser du diamant de manière reproductible afin de maîtriser ses caractéristiques et de pouvoir exploiter ses propriétés physico-chimiques hors du commun.

I.1 Propriétés et applications du diamant

Les principales propriétés du diamant sont reportées Tableau I-1.

Tableau I-1: Principales propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques reportées pour des cristaux de diamant naturel de bonne qualité [1].

Propriétés	Valeurs	Unités
Densité	3520	kg.m ⁻³
Module d'Young	1050 – 1200	GPa
Coefficient de Poisson	0,1 – 0,21	
Dureté Knoop	10000	kg.mm ²
Coefficient de friction	0,03	
Vitesse du son	20000	m.s ⁻¹
Coefficient d'expansion thermique	1,5 – 4,8	m.K ⁻¹
Conductivité thermique	2500	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Température de fusion	4000	°C
Indice de réfraction optique @ 632 nm	2,42	
Coefficient d'absorption optique @ 632 nm	10 ⁻⁴	
Constante diélectrique	5,70	
Transparence (> 60 %)	225 - 20000	nm
Largeur de bande interdite	5,45	eV
Champ de claquage	10 ⁶ - 10 ⁷	V.cm ⁻¹
Résistivité	10 ¹³ - 10 ¹⁶	Ω.cm ⁻¹
Mobilité des électrons	3800	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Mobilité des trous	4500	cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹

I.1.1 Mécaniques

Le diamant bénéficie de propriétés mécaniques exceptionnelles. Son module d'Young dont la valeur se situe entre 1150 et 1200 GPa, est supérieur à celui de tous les autres matériaux et conduit à des fréquences de résonance très élevées qui sont mises à profit dans les microsystèmes électromécaniques (MEMS pour « MicroElectroMechanical Systems ») [15]. Sa dureté mécanique est aussi la plus élevée de tous les matériaux ce qui, combiné à son module d'Young, le rend très rigide, peu déformable et extrêmement résistant. Ces propriétés peuvent être mises à profit pour le revêtement d'outils de coupe [16]. Le revêtement de céramiques comme le nitrure de silicium a ainsi par exemple permis d'améliorer leur comportement tribologique [17].

I.1.2 Electriques

Les propriétés électriques du diamant en font un candidat idéal pour diverses applications [18]. Le diamant intrinsèque est un semi-conducteur à large bande interdite qui se comporte comme un très bon isolant électrique à 300 K. Cette propriété en fait un très bon candidat pour les applications de détection de rayonnements de haute énergie [19]. La faible affinité électronique du diamant permet son utilisation aussi bien comme source ou cible de faisceaux d'électrons [20]. Les propriétés de semi-conducteur du diamant peuvent être modifiées par l'ajout d'impuretés au sein même de la maille cristalline permettant ainsi d'obtenir un dopage de type n ou p. Ces impuretés conduisent à la modification de la bande de valence ou de conduction par la création d'un excès d'électrons (type n) ou de trous (type p). La réalisation de diamant semi-conducteur de type n est théoriquement effectuée par l'incorporation d'éléments comme le phosphore ou l'azote [21]. Dans le cas de l'ajout d'azote, le niveau donneur est extrêmement profond (1,7 eV sous la bande de conduction) et ces films ne peuvent pas être utilisés dans le cadre d'applications en électronique. Ainsi, du diamant dopé de type n n'a pu être élaboré que par l'ajout de phosphore. Cependant sa faible efficacité d'incorporation rend difficile le dopage élevé et impose d'utiliser une orientation cristalline (111) [22]. Le dopage de type p du diamant est quant à lui atteint par l'ajout de bore [23]. Ainsi, le contrôle du dopage du diamant par le bore au cours de sa synthèse [24-26] offre la possibilité de réaliser des films avec des comportements allant de l'isolant électrique au métal [27]. Il permet l'élaboration de composants unipolaires pour l'électronique de puissance tels que les diodes Schottky [28].

I.1.3 Thermiques

L'une des nombreuses propriétés remarquables du diamant est sa conductivité thermique inégalée. Pour un cristal très pur, elle peut atteindre 2000-2500 W.m⁻¹.K⁻¹ [29]. Contrairement à un métal, pour lequel la conductivité thermique est fournie par la mobilité des électrons de la bande de conduction, dans le diamant le transfert de chaleur est uniquement porté par les vibrations du réseau, c'est-à-dire les phonons. Les mécanismes de diffusion des phonons sont les principales sources de résistance thermique dans le diamant de plus faible pureté. La diffusion des phonons peut aussi se produire aux interfaces avec d'autres milieux. Ainsi, pour un cristal de diamant, les frontières de l'échantillon, les impuretés et les lacunes sont les principaux facteurs affectant les performances thermiques [30].

Dans le domaine de l'électronique de puissance et les applications radiofréquences, l'échauffement des composants lors de leur fonctionnement, qui crée un flux de chaleur considérable (jusqu'à plusieurs kW/cm²), peut nuire à leurs performances. Afin que ces dispositifs soient refroidis efficacement, il est essentiel de répartir le flux de chaleur par le biais d'une couche avec une conductivité thermique élevée entre le composant et le système de refroidissement. Le diamant est le candidat idéal pour cela. Il a déjà montré son efficacité dans l'évacuation de la chaleur de transistors à effet de champ fonctionnant à haute puissance à base d'hétérostructures en AlGaIn/GaN [31].

I.1.4 Optiques

Le diamant est connu pour sa transparence optique couvrant l'ultra-violet, le visible et l'infrarouge proche et lointain. Une transmission de plus de 60 % a été reportée pour des longueurs d'ondes de 255 nm à 20 μm. Sa structure cristalline conduit à de faibles bandes d'absorptions situées entre 1332 et 3994 cm⁻¹ (2,5-7,5 μm) [32].

L'association des propriétés optiques et thermiques hors du commun du diamant en font un matériau de premier choix pour la réalisation de fenêtres pour les lasers infrarouges (IR) au dioxyde de carbone (CO₂) produisant de forte puissance. De plus, les fenêtres optiques de détecteurs IR, notamment utilisés pour la surveillance aérienne, peuvent subir des charges mécaniques élevées et sont soumises à des environnements corrosifs. Ainsi, la transparence du diamant dans l'IR, combinée à son inertie chimique et à ses propriétés mécaniques, sont exploitées pour ce type d'applications [33].

I.1.5 Chimiques

Du fait de sa structure cristalline très dense et de l'état d'hybridation sp³ du carbone qui le constitue, le diamant possède une très grande inertie chimique. En effet, contrairement aux autres matériaux de la micro-électronique, le diamant ne se corrode pas et résiste aux attaques acides. L'inertie chimique et la biocompatibilité du diamant, conjuguées avec ses bonnes propriétés mécaniques, ont permis son utilisation pour le revêtement de vis orthopédiques diminuant ainsi le taux de rejet par rapport aux implants non revêtus [34]. De plus, la grande variété de type de fonctionnalisation de sa surface rendant l'absorption/conjugaison forte et spécifique avec les biomolécules [35], le rend très intéressant dans un grand nombre

d'applications biomédicales comme les biomarqueurs, les biocapteurs ou l'administration ciblée de médicaments [36, 37].

I.1.6 Electrochimiques

Le diamant possède des propriétés qui en font un matériau de choix pour les applications électrochimiques. Il possède une fenêtre de potentiel très large en milieu aqueux en comparaison de celles d'autres matériaux utilisés en électrochimie comme l'or, le platine, le graphite ou le carbone amorphe. Ainsi, la largeur de sa fenêtre de potentiel qui dépend de la concentration de dopants incorporés, est de l'ordre de 3V ou plus. Cette large fenêtre de potentiel est très avantageuse dans la mesure où l'analyse de composés à potentiel redox élevés est rendue possible sans que la décomposition du solvant interfère. 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 [37, 38].

I.1.7 Acoustiques

Compte tenu de l'association de ses propriétés mécaniques hors du commun, le diamant possède une vitesse de propagation des ondes acoustiques de $2,10^4 \text{ m.s}^{-1}$. Cette propriété peut être mise à profit pour la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface (SAW pour «Surface Acoustic Wave») [39]. La réalisation de ce type de systèmes nécessite l'utilisation d'un matériau piézoélectrique, comme par exemple le nitrure d'aluminium (AlN) ou le niobate de lithium (LiNbO_3), afin de générer et de détecter les ondes acoustiques. Ainsi, la grande vitesse de propagation de l'onde dans le diamant, combinée avec un matériau piézoélectrique comme l'AlN permet d'obtenir des dispositifs SAW fonctionnant à haute fréquence (plusieurs GHz) [40].

I.2 Synthèse du diamant

I.2.1 Principe

L'étude du diagramme de phases du carbone établi par F.P. Bundy [2] et présenté sur la Figure I-3, permet de voir qu'il existe plusieurs domaines de températures et de pressions pour lesquels il existe une phase stable du carbone, c'est-à-dire une phase qui possède une énergie libre minimale. Certains de ces domaines de stabilité thermodynamique correspondent à la formation de phases métastables au sein d'une phase stable. Ceci met en évidence notamment

la possibilité de synthétiser du diamant métastable dans le domaine de stabilité du graphite, c'est-à-dire à basse pression et relativement basse température.

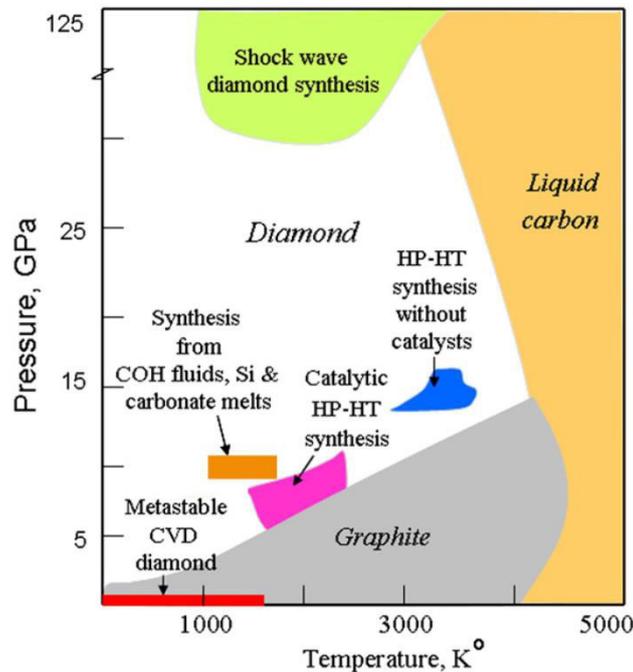


Figure I-3: Diagramme des phases du carbone incluant les zones de températures et de pressions des principales méthodes de synthèse du diamant [41].

Exploitant deux conditions de température et de pression très différentes, deux familles de procédés de production de diamant de synthèse ont vu le jour : les procédés haute pression et haute température (HPHT) et les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition).

Les procédés HPHT ont été développés depuis un brevet déposé en 1955 par General Electric. Ils permettent la production de diamant sous forme de cristaux de tailles allant du micromètre au centimètre, dans les conditions thermodynamiques de stabilité du diamant (Figure I-3) à des températures comprises entre 2000 et 4000 K et à des pressions de 5 à 15 GPa. Un des inconvénients de ce procédé, qui nécessite un fort apport énergétique afin d'atteindre les températures et les pressions requises pour transformer le graphite en diamant est, outre la formation de cristaux uniquement, la pollution de ces derniers par les catalyseurs métalliques utilisés. Néanmoins, la production de diamant par ces méthodes, qui était principalement destinée à des applications mécaniques, permet de nos jours, avec

l'amélioration des procédés HPHT, de synthétiser des diamants très purs qui peuvent être utilisés pour la joaillerie et les applications optiques [42].

L'utilisation du diamant dans les domaines de l'optique et de l'électronique nécessite sa production sous forme de couches plus ou moins épaisses. Depuis les premiers travaux des équipes de recherche dirigées par B.V. Derjaguin en Russie [3] et W.G. Eversole aux Etats-Unis [4], de nombreuses techniques de synthèse de diamant, dans les conditions thermodynamiques pour lesquelles il est la phase métastable du carbone, à des pressions et des températures inférieures à 1 bar et 1000 K (Figure I-3), ont été développées. Ces procédés CVD ont par ailleurs connu un véritable essor depuis le début des années 1980 grâce notamment aux travaux de chercheurs japonais [43, 44] et russes [45]. De nos jours, les méthodes CVD offrent la possibilité de synthétiser des films de diamant monocristallin [46], polycristallin [47] et nanocristallin [48], dont l'aptitude pour les applications présentées précédemment dépend fortement des techniques utilisées et des conditions de croissance.

Le principe de la synthèse CVD du diamant repose sur la faible différence d'enthalpie libre de formation entre les deux phases du carbone, qui est évaluée dans les conditions standards de température et de pression à :

$$\Delta_{293K}(\text{diamant}) - \Delta_{293K}(\text{graphite}) = 2,10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La formation simultanée de graphite et de diamant peut donc avoir lieu à partir d'une phase gazeuse activée par une source d'énergie et contenant une source de carbone (hydrocarbures bien souvent).

De nombreuses techniques de dépôt CVD ont été développées depuis les années 1980 à partir du procédé de décomposition chimique en phase gazeuse. Elles diffèrent par la méthode d'activation du mélange gazeux. Les critères utilisés généralement pour juger de l'efficacité d'une méthode sont les suivants : (i) la vitesse de dépôt, (ii) la dimension de la surface traitée, (iii) la qualité des films déposés, (iv) le coût et (v) la complexité du système de dépôt.

I.2.2 Les trois formes du diamant CVD

Les méthodes de synthèse de diamant par CVD permettent l'obtention de films de diamant possédant différentes structures en fonction des conditions expérimentales.

La croissance de monocristaux nécessite l'utilisation d'un substrat de diamant lui-même monocristallin, par exemple un cristal produit par le procédé HPHT. Il s'agit alors d'homoépitaxie (Figure I-4 (a)) [49-52]. Des travaux récents ont montré la possibilité d'élaborer des monocristaux de diamant à partir de substrats autres que le diamant [53, 54] mais, même si la surface peut atteindre la dizaine de cm² [55], la densité de dislocations et la qualité du film en termes de pureté reste bien moins bonne que celle d'un diamant monocristallin (DMC). Le DMC obtenu par homoépitaxie est comparable aux cristaux de diamant naturel. De plus, la synthèse par CVD permet de contrôler la pureté et donc les propriétés des diamants élaborés. Celles-ci sont très proches des caractéristiques du diamant naturel et parfois même supérieures.

La croissance de films de diamant polycristallin (DPC) ou nanocristallin (DNC) n'a quant à elle pas besoin d'un substrat de diamant pour être réalisée, offrant ainsi la possibilité d'élaborer des couches sur des surfaces beaucoup plus grandes ($\approx 20 \times 30$ cm²). Néanmoins, l'homogénéité des dépôts de DPC sur de telles surfaces n'est encore pas satisfaisante et peu de travaux ont été publiés à ce sujet. Les substrats, le plus souvent du silicium, sont préalablement prétraités par différentes méthodes *ex situ* afin de favoriser la germination et d'amorcer la croissance. Le DPC croît de manière colonnaire après le développement et la coalescence des premiers germes de diamant présents sur la surface de l'échantillon (Figure I-4 (b)). Le mode de croissance de ce type de films suit le modèle d'évolution sélective [56], développé partie I.2.4.2.2, qui conduit à la présence de grains de diamant de plusieurs μm à la surface et qui grossissent avec l'épaississement du film. Cela se traduit par des rugosités de surface élevées, typiquement supérieures au μm . Des propriétés anisotropes provoquées par la forme allongée des cristaux qui composent les films et les interfaces entre les grains de diamant ont été reportées [30].

A la différence du DPC, la croissance de film de DNC s'effectue dans des conditions favorisant l'apparition continue de nouveaux cristaux plutôt que leur développement individuel. Lorsque cela se produit, on parle de germination continue ou de germination secondaire. Ce type de synthèse sans croissance colonnaire par le biais de la germination continue est caractéristique du DNC (Figure I-4 (c)). Les films de DNC peuvent être décrits comme un empilement de grains de diamant de taille nanométrique et ils contiennent par

conséquent beaucoup de joints de grains, ce qui en modifie certaines propriétés par rapport au DMC.

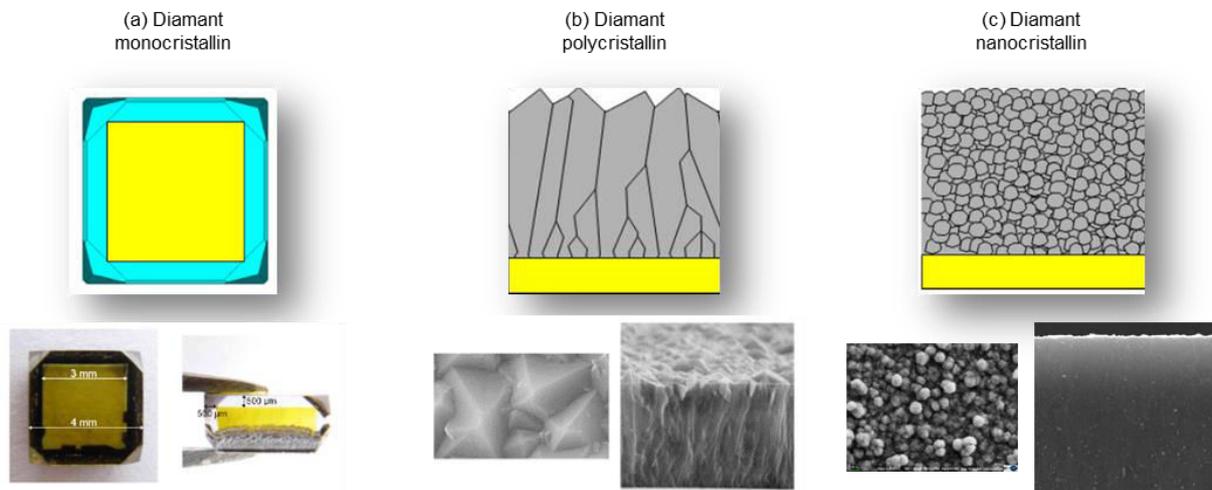


Figure I-4: Différentes formes de films de diamant CVD : (a) monocristallin, (b) polycristallin et (c) nanocristallin.

I.2.3 Synthèse par MWPACVD

La technique de dépôt par CVD se divise en deux groupes qui dépendent de la façon dont les gaz précurseurs sont dissociés : (i) la CVD thermique et (ii) la CVD assistée par plasma (PECVD, Plasma Enhanced CVD). Dans les systèmes PECVD, un plasma est généré par l'application d'un champ électrique ou électromagnétique. Trois principaux types de plasmas peuvent être distingués : (i) les plasmas DC, lorsque le gaz est excité par une différence de potentiel constante appliquée entre deux électrodes ; (ii) les plasmas radiofréquences, quand le gaz est excité par un champ électrique radiofréquence, typiquement à 13,56 MHz, appliqué entre deux électrodes ; (iii) les plasmas micro-ondes (MW pour « MicroWave ») lorsque le gaz est soumis à un champ électromagnétique micro-onde à 2,45 GHz ou à 915 MHz.

Par la suite, nous nous intéresserons exclusivement au procédé de MWPACVD à 2,45 GHz qui est largement utilisé au laboratoire.

I.2.3.1 Principe

Dans le cadre de ce travail, la synthèse de films de diamant a été réalisée dans le mélange $H_2-CH_4-CO_2$, généralement utilisé pour la croissance à basse température. La compréhension de ce mélange gazeux, quant à la nature et au rôle des espèces réactives

intervenant dans le procédé de croissance, est encore aujourd'hui débattue. La discussion qui suit sur les mécanismes de croissance et les espèces d'intérêt repose sur les connaissances acquises sur des plasmas de mélange H_2-CH_4 qui font maintenant globalement consensus. Nous discuterons alors brièvement des espèces de croissance et/ou de gravure attendues suite à l'ajout de CO_2 dans le mélange gazeux.

I.2.3.1.1 Activation de la phase gazeuse

L'énergie transportée par l'onde à 2,45 GHz permet dans un premier temps d'accélérer les électrons primaires du gaz plasmagène qui vont produire par l'intermédiaire de collisions inélastiques ionisantes sur les molécules du mélange gazeux de nouveaux électrons secondaires. Cette multiplication d'électrons plus ou moins énergétiques provoque rapidement, grâce aux collisions inélastiques, une augmentation de l'énergie cinétique des espèces présentes au sein du gaz. Les divers processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation mettant en jeu les électrons, les ions et les espèces neutres du gaz conduisent alors à l'activation du mélange et à la formation d'un grand nombre d'espèces avec des constantes de réactions plus ou moins importantes. La Figure I-5 présente de manière schématique le processus d'activation du mélange $H_2-CH_4-CO_2$, ainsi que les espèces produites majoritairement, une petite proportion de celles-ci étant dans un état excité.

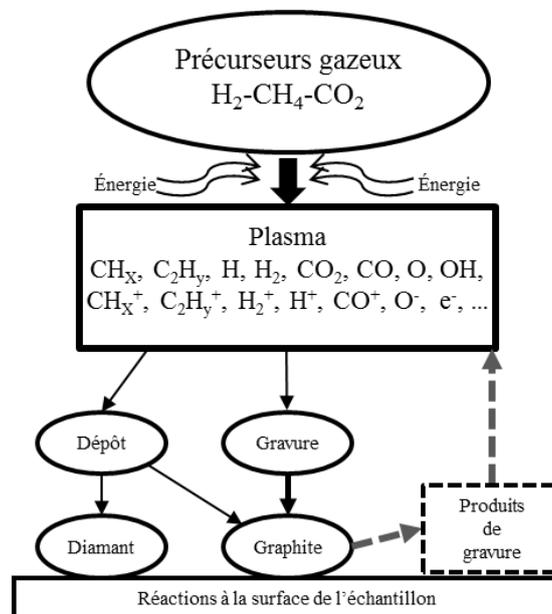


Figure I-5: Représentation schématique de la synthèse de diamant en mélange $H_2-CH_4-CO_2$. Les espèces présentes au sein du plasma sont en partie dans un état excité.

I.2.3.1.2 Les espèces de croissance et de gravure

Le procédé de dépôt CVD doit favoriser la formation et la croissance de la phase diamant aux dépens des phases non-diamant. Le mélange gazeux utilisé doit donc procurer des espèces influant sur les cinétiques de croissance des différentes phases, en éliminant préférentiellement les contributions non-diamant des films synthétisés. Ces espèces sont produites dans la phase gazeuse activée contenant en plus de la source de carbone, une source d'agents gravant, qui dans le cas de la CVD utilisant le mélange gazeux conventionnel (H_2/CH_4) est l'hydrogène, et gravent préférentiellement les phases graphitiques ou empêchent leur formation au sein du film. Ceci conduit à la croissance prédominante d'un film de diamant dans lequel subsistent cependant d'autres phases.

Produit dans le milieu réactionnel, l'hydrogène atomique réagit fortement avec le graphite et beaucoup moins avec le diamant en surface en tant qu'espèce de gravure pour former des composés volatiles. Il favorise donc la croissance d'un film de diamant en supprimant en grande partie les phases non-diamant de la surface du film. Des travaux ont montré que la gravure par l'hydrogène atomique des phases non-diamant est 10 fois plus efficace pour le graphite et jusqu'à 1000 fois supérieure pour le carbone amorphe hydrogéné (a-CH) par rapport à la gravure du diamant [57].

L'interaction entre les espèces gazeuses et la surface est gouvernée par des processus d'adsorption/désorption. La chimisorption d'atomes d'hydrogène à la surface paraît être un des facteurs déterminants pour la croissance de diamant et conduit à plusieurs effets cruciaux. Ainsi, au niveau de la surface en croissance, les atomes d'hydrogène [58] (i) gravent préférentiellement les phases non-diamant (graphite, carbone amorphe) comme nous l'avons déjà évoqué; (ii) stabilisent la surface de diamant en croissance en saturant ses liaisons pendantes. Des sites de croissance de type sp^3 plutôt que sp^2 sont alors formés et participent à l'élaboration du squelette carboné du diamant ; (iii) génèrent des sites vacants à la surface du diamant en croissance.

L'identification des espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse et responsables de la croissance de diamant a fait l'objet de nombreux travaux. La plupart des mécanismes proposés pour la croissance font intervenir des espèces radicalaires du type CH_x [59, 60] ou C_2H_y [61, 62]. Ces espèces seraient dans un premier temps chimisorbées à la surface du diamant, puis elles subiraient une série de transformations par transfert de charges ou

d'atomes d'hydrogène qui permettrait l'édification du squelette carboné du diamant. Il semble que des travaux plus récents s'accordent à considérer les radicaux CH_x ($x = 0, 1, 2, 3$) [9] comme les espèces carbonées prépondérantes pour la croissance de diamant dans les conditions conventionnelles. Depuis les années 1990, le radical CH_3 est reconnu comme étant l'espèce majoritaire menant à la croissance du DMC et du DPC [63].

I.2.3.2 Synthèse en cavité résonnante

Le système utilisé de longue date pour le dépôt de films de diamant au laboratoire est un réacteur à cavité de type « bell-jar ». Bien que des systèmes clé en main existent, notamment commercialisé par ASTeX, Seki Diamond System ou encore Plassys, le réacteur de dépôt présenté sur la Figure I-6 a été développé dans les années 1990 au LSPM puis optimisé dans les années 2000 [8]. Le réacteur de type « Bell Jar » utilise une cavité métallique permettant de favoriser un mode de résonance transverse du champ électromagnétique afin d'obtenir des plasmas axisymétriques. Tout d'abord, le choix du couplage électrique par une antenne permet d'exciter le mode de résonance de la cavité et de transférer l'énergie micro-onde à la charge plasma. Puis, le design de la géométrie de la cavité et de son contenu diélectrique permet d'exciter un mode particulier à la fréquence de 2,45 GHz. Enfin, le choix de l'emplacement de la cloche en silice dans la cavité, où est confiné le mélange gazeux à pression réduite, permet de d'obtenir un seul maximum de champ électrique juste au-dessus du porte échantillon afin qu'un seul plasma soit amorcé dans l'enceinte. Dans les réacteurs à cavité, la taille du plasma est limitée par la fréquence des micro-ondes. Ainsi, dans le réacteur « Bell Jar » fonctionnant à 2,45 GHz, la taille du plasma est limitée à 2 pouces de diamètre (≈ 5 cm). La limitation de la dimension de la surface traitée constitue ainsi un verrou technologique pour une grande partie des applications industrielles potentielles.

Dans le réacteur « Bell Jar », avec le mélange gazeux H_2/CH_4 , des monocristaux possédant une grande pureté peuvent être élaborés sur des substrats de diamant HPHT de plusieurs dizaines de mm^2 avec des vitesses de dépôt atteignant 2 à 4 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [64]. De plus, ce système offre la possibilité de réaliser des monocristaux dopés au bore [26, 28]. Ce type de mélange gazeux permet aussi la synthèse de film de diamant polycristallin sur des substrats de silicium de 2 pouces à des vitesses de croissance de 2 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ [7, 47].

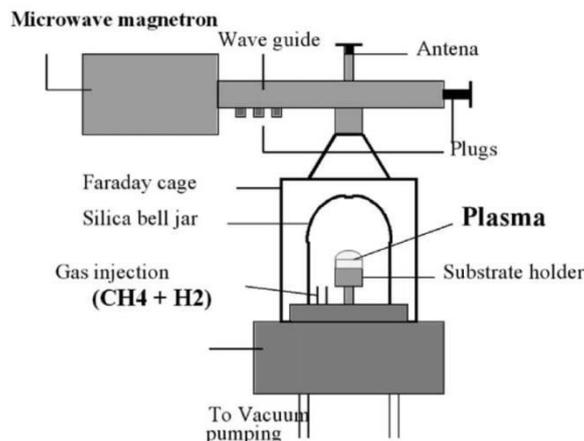


Figure I-6: Réacteur de dépôt de diamant type "bell-jar" développé au LSPM dans les années 1990 [7].

De nombreux travaux menés au LSPM ont porté sur la croissance de films de diamant nanocristallin dans ce type de réacteur, obtenus par l'ajout majoritaire d'argon (> 94%) dans le mélange H_2/CH_4 , notamment ces dernières années [10, 65]. Dans ces conditions, des films de DNC de bonne qualité avec des vitesses de croissance de quelques $\mu m \cdot h^{-1}$ ont pu être élaborés sur des substrats de 2 pouces à la température de 850 °C [48, 66-70].

I.2.4 Mécanismes de croissance

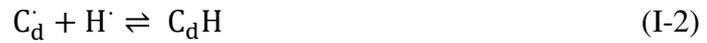
I.2.4.1 Croissance des cristaux et chimie de surface

Les mécanismes de croissance qui sont présentés dans cette partie ainsi que les réactions chimiques menant à la croissance des cristaux de diamant dans les trois dimensions, s'appliquent au diamant mono-, poly- et nanocristallin.

Goodwin *et al* en 1993 [63], ont proposé un schéma réactionnel conduisant à la croissance du diamant qui met en jeu l'hydrogène atomique et le radical méthyl (équation (I-1) à (I-6)).

En raison de la forte proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux pendant la croissance, les atomes de carbone présents à la surface du diamant (C_d) sont presque entièrement saturés d'hydrogène (C_dH).

Cela limite le nombre de sites où les espèces hydrocarbonées de croissance peuvent s'adsorber et stabiliser les liaisons pendantes une fois qu'elles sont incorporées.



La présence d'hydrogène atomique (H) dans le plasma peut favoriser la réaction (I-1) conduisant à la création d'un site réactif à la surface ($C_d \cdot$). Ce site réactif peut être stabilisé par un H (réaction (I-2)). Néanmoins, un CH_3 peut aussi se lier à un site réactif (réaction (I-3)) conduisant à un CH_3 chimisorbé (C_dM). Une désorption thermique peut mener au retour en phase gaz du CH_3 adsorbé (réaction (I-4)). Ensuite, les réactions (I-5) et (I-6) conduisent à l'incorporation de CH_3 chimisorbé dans le réseau de diamant (C_d) et à la présence d'un carbone saturé d'hydrogène (C_dH) au-dessus. Un mécanisme de croissance simplifié, mettant en jeu uniquement CH_3 et H, permettant de rendre compte des phénomènes chimiques à la surface d'un diamant en croissance est montré Figure I-7 [6].

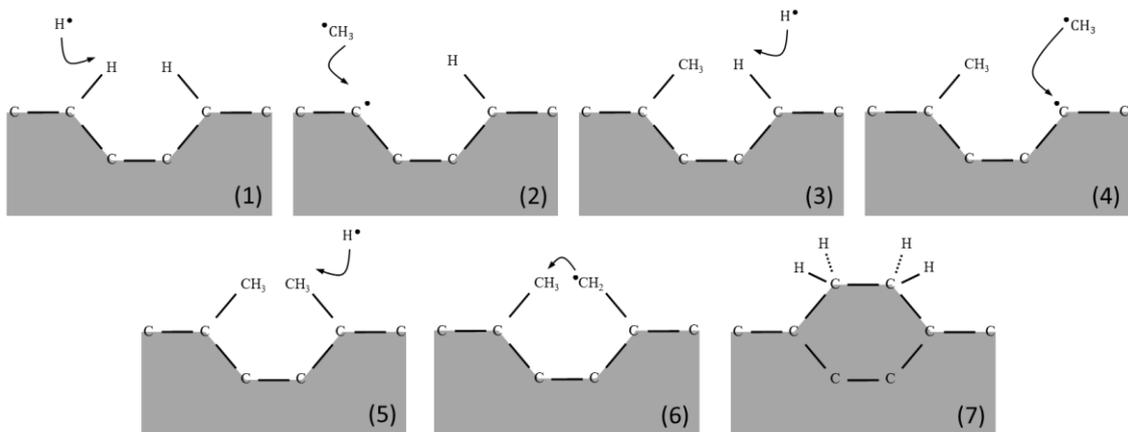


Figure I-7: Représentation simplifiée du processus de croissance [6].

Un atome d'hydrogène de la phase gaz extrait un hydrogène de la surface pour former une molécule de H_2 dans le gaz, créant ainsi un site de surface réactif (étape (1) Figure I-7, réaction (I-1)). L'évènement le plus probable pour ce site de surface est qu'il réagisse avec un autre H voisin, renvoyant la surface à sa situation stable antérieure (réaction (I-2)). Cependant, un radical CH_3 en phase gazeuse peut aussi réagir avec le site de surface (étape 2, réaction (I-3)), incorporant un carbone au réseau. Ce processus d'abstraction d'un H et d'absorption de méthyle peut alors se produire sur un site adjacent au méthyle attaché (étape 3 et 4). Un autre processus d'abstraction d'un H sur l'un des groupes CH_3 chimisorbés crée un radical CH_2 (étape 5, réaction (I-5)) qui réagit avec l'autre groupe carboné à proximité (étape 6, réaction (I-6)) pour ainsi compléter la structure, en verrouillant les deux atomes de carbone dans le réseau de diamant (étape 7). Ceci constitue le schéma de croissance par addition successive d'atomes de carbone au réseau de diamant existant exposé à un plasma contenant des espèces CH_3 et H. La présence d'une espèce, dans ce cas H, capable de créer des sites réactifs au niveau de la surface est donc nécessaire pour initier la croissance des cristaux mais aussi pour la faire perdurer.

Nous avons décrit dans cette partie les mécanismes de croissance menant à l'incorporation successive d'atome de carbone au réseau de diamant, valable pour les trois formes de diamant synthétique élaboré par MWPACV.

Nous présentons dans la partie suivante les processus menant spécifiquement à la croissance des films de diamant poly- et nanocristallin.

I.2.4.2 Croissance de films poly- et nanocristallins

La formation de diamant CVD sur des substrats non-diamant s'effectue selon un mode de croissance par îlot de type Volmer-Weber, détaillé dans certains travaux [71]. Le diamant germe de manière hétérogène et ponctuelle sur le substrat ce qui conduit à la formation d'amas de carbone. La croissance tridimensionnelle de ces germes se fait alors jusqu'à une taille critique à partir de laquelle ils peuvent être assimilés à des cristaux nanométriques qui continuent à se développer indépendamment les uns des autres. Cette croissance conduit au processus de grossissement des grains. Néanmoins, le développement normal des grains peut être interrompu par différents processus et conduire à la création de défauts sur la surface. Ces derniers peuvent être le siège de la germination de nouvelles cristallites menant à la formation d'agglomérats composés de nanograins. Si la densité de germes est suffisante, la croissance

des grains isolés aboutit à l'étape de coalescence qui correspond à la jonction des cristaux pour le DPC ou des agrégats type « ballas-like » pour le DNC et au début de la formation d'un film continu. Si la synthèse se poursuit, le film formé s'épaissit. Nous allons détailler les différentes étapes de croissance.

I.2.4.2.1 Germination

L'obtention rapide d'un film continu nécessite une densité de germes élevée. Même si le diamant peut croître sur une grande variété de substrats (Si, SiC, substrats métalliques, ...), la durée d'incubation, c'est-à-dire de l'apparition de germes, ainsi que la densité de ces derniers vont dépendre fortement de la nature et de l'état de surface du substrat, de même que des paramètres expérimentaux. Des traitements *ex situ* et *in situ* ont été développés plus ou moins empiriquement afin de favoriser la nucléation du diamant à la surface des substrats et de permettre une coalescence rapide des cristaux. La méthode *in situ* de nucléation assistée par polarisation requiert l'utilisation de substrats conducteurs ce qui limite le choix du type de surface à traiter. Nous nous intéresserons donc plus particulièrement au traitement *ex situ*.

I.2.4.2.1.1 Germination ex situ par abrasion

Un de ces prétraitements consiste à rayer la surface du substrat à l'aide d'un disque abrasif incrusté de poudre (généralement du diamant) de faible granulométrie (de l'ordre de 1 μm). Cette méthode permet de générer une topographie de surface propice à la germination du diamant.

Une autre technique consiste à immerger le substrat dans un bain de particules abrasives en suspension dans un liquide et à soumettre l'ensemble à une excitation dans une cuve à ultrasons puis à le rincer. Au cours de ce traitement une forte topographie de surface apparaît en raison des chocs très violents des particules de poudre contre le substrat. De plus, la surface estensemencée par des résidus provenant des grains de la poudre utilisée. Des travaux menés sur le prétraitement des substrats pour la croissance de films de DNC, ont montré que l'utilisation d'une poudre de diamant en suspension dans une solution d'éthanol permet d'obtenir des densités de nucléation de 10^7 à 10^{10} cm^{-2} pour des tailles de grains variant de 0,1 à 40 μm [72]. Ce type de méthode de prétraitement a aussi été mis en œuvre pour la croissance de DPC [47]. Cette technique, efficace et très facile à mettre en œuvre, est utilisée au laboratoire depuis le début des activités concernant le diamant.

Notons que l'action de ce type de méthode sur la germination hétérogène du diamant suscite de nombreuses discussions. En particulier, il n'a pas été clairement établi si c'est la forte rugosité de surface ou bien la présence de fragments de poudre qui favorise la germination. En fait, il a été reporté que ces deux phénomènes contribuent probablement à la formation de germes sur le substrat [73].

Cependant, même si cette méthode par abrasion est toujours utilisée pour produire des couches épaisses de diamant, elle est limitée par les dommages induits sur le substrat et la forte probabilité de laisser de grandes particules sur le substrat.

1.2.4.2.1.2 Germination ex situ par ensemencement de poudres nanométriques

Depuis 10 ans, de nouvelles techniques de prétraitement ont été développées. L'une d'elles consiste à plonger le substrat dans une solution colloïdale contenant des nanodiamants de diamètre inférieur à 10 nm et de soumettre l'ensemble à une excitation dans une cuve à ultrasons, puis à rincer et sécher l'échantillon. Il a été reporté que les particules de taille nanométrique ont un moment insuffisant pour provoquer un endommagement du substrat ou l'encastrement des particules [74], ce qui constitue la principale différence avec la méthode d'abrasion par ultrason présentée précédemment. Dans ce cas, les forces électrostatiques sont seules responsables de l'adhérence des nanoparticules de diamant sur le substrat. Avec cette méthode, des densités de nucléation supérieures à 10^{11} cm⁻² peuvent être atteintes sur du silicium [75, 76], mais aussi sur d'autre substrat comme le verre [77]. De plus, dans le cadre de travaux sur la croissance de DNC, cette technique conduit à une homogénéité spatiale des particules déposées, comme montré dans des travaux où des nanodiamants bien dispersés à la surface d'un substrat de silicium ont pu être observés [75]. Notons que cette méthode peut aussi être mise en œuvre pour la croissance de DPC [78].

Il est également possible de transférer et de déposer des nanodiamants d'une solution colloïdale sur une surface en déposant une goutte de suspension de nanodiamants, le solvant s'évaporant naturellement. Malheureusement, un tel dépôt conduit généralement à une mauvaise homogénéité spatiale due aux forces de convection pendant le processus de séchage, combinée à une agrégation progressive des nanodiamants lors de l'augmentation de la concentration [74]. Pour surmonter ces problèmes, différentes stratégies de propagation et de séchage des suspensions de nanodiamants de manière homogène sur un substrat ont été reportées dans la littérature. L'une des plus efficaces est l'étalement-évaporation par

centrifugation. Cette technique permet d'assurer une bonne dispersion des nanodiamants sur un substrat plat et d'améliorer l'étape de séchage [15, 79, 80]. Cette méthode offre la possibilité d'ensemencer des substrats allant jusqu'à 15 cm de diamètre, mais ne permet pas le revêtement de substrat 3D. Par ailleurs, elle est très dépendante de la stabilité de la solution colloïdale de nanodiamants [74].

Une autre méthode est la technique d'ensemencement par « trempage ». Elle consiste à plonger un échantillon dans une solution colloïdale de nanodiamant afin de faire adhérer les nanograins uniquement par les forces électrostatiques. Ainsi, des substrats 3D, tels que les engrenages ou les forets peuvent être prétraités.

Afin de remédier aux problèmes de stabilité des solutions colloïdales de nanodiamants et d'affinité électrostatique entre la surface du substrat et les nanodiamants, l'ajout d'agent de surface (tensioactif) a été envisagé. L'addition d'alcool polyvinylique (PVA), un polymère hydrosoluble, dans une suspension de nanodiamants à base d'eau, s'est révélée très efficace pour atteindre une bonne homogénéité spatiale et des densités de nucléation élevées supérieures à 10^{11} cm^{-2} . Des travaux ont montré que le PVA aide à la formation d'une couche polymère homogène sur le substrat [81], permettant ainsi une répartition homogène de nanodiamants. De plus, il exerce un effet stabilisant sur les nanodiamants permettant de diminuer les tensions de surface pendant la centrifugation et ainsi d'obtenir une meilleure mouillabilité des substrats.

I.2.4.2.2 Croissance de films polycristallins

L'étape de germination réalisée, les cristaux se développent par incorporation successive de radicaux CH_3 sur la surface en croissance (paragraphe I.2.4.1) qui est valable pour toutes les faces cristallines des cristaux de diamant. Cependant, les faces possèdent des réactivités différentes avec l'hydrogène atomique et le radical méthyl. Cela conduit à des vitesses de croissance différentes pour chaque face menant ainsi à l'émergence de plusieurs morphologies de cristaux.

Spitsyn et al. ont été les premiers à établir une relation entre la géométrie des cristaux de diamant et le rapport des vitesses de croissance des faces (100) et (111) [45]. Sur la base de ces résultats, Wild et al. ont ensuite proposé un paramètre de croissance noté α pour décrire

simplement la morphologie des cristaux de diamant [82, 83] lorsqu'ils ne sont constitués que de faces (100) et (111). Ce paramètre est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \sqrt{3} \left(\frac{V_{100}}{V_{111}} \right) \quad (\text{I-7})$$

où V_{100} est la vitesse de déplacement des plans (100) et V_{111} est la vitesse de déplacement des plans (111). Lorsque le paramètre α augmente, le cristal évolue donc d'une forme cubique ($\alpha = 1$), à octaédrique ($\alpha = 3$), en passant par la forme cuboctaédrique (Figure I-8).

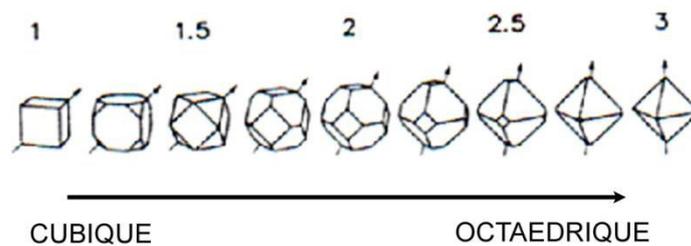


Figure I-8: Morphologie de cristaux isolés en fonction du paramètre α [83].

Lors de la synthèse de diamant par CVD, les conditions expérimentales telles que la concentration en méthane, la température du substrat, la pression, la quantité d'azote introduite ou la densité de puissance influent fortement sur la valeur du paramètre α .

Il existe donc plusieurs jeux de conditions opératoires permettant d'obtenir une valeur donnée du paramètre α . C'est ainsi que des cartographies d'iso-paramètre α ont été tracées afin de prédire la morphologie et la texture des films de diamant en fonction des conditions de croissance [82].

Après les premières étapes menant à la coalescence, en poursuivant la synthèse, le film formé s'épaissit et les cristaux se développent selon un mode de croissance colonnaire (Figure I-9). Une texture apparaît au cours du temps conformément au modèle d'évolution sélective proposé par A. van der Drift [56].

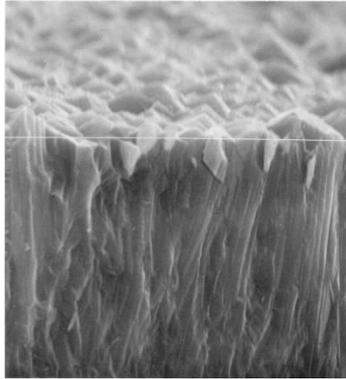


Figure I-9: Exemple de structure colonnaire au sein d'un film de diamant polycristallin élaboré au laboratoire dans un réacteur type « Bell Jar » dans le mélange gazeux H_2/CH_4 .

Ce modèle stipule que, dans le cas de cristaux orientés aléatoirement sur la surface d'un substrat, seuls ceux qui présentent leur direction de croissance préférentielle proche de la normale du substrat vont subsister au cours de la croissance. En revanche, les cristaux orientés défavorablement vont croître moins rapidement et vont être progressivement éliminés de la surface du film. La Figure I-10 illustre ce phénomène pour différents temps de croissance, à partir d'une modélisation en deux dimensions de la croissance de cristaux «cubiques» (croissance préférentielle ou dimension la plus grande suivant la direction $\langle 11 \rangle$) limités par des faces (10), équidistants et présentant une orientation initiale aléatoire. Force est de constater que l'évolution sélective ne permet la subsistance à la surface du film que des cristaux dont la direction $\langle 11 \rangle$ représentée par une flèche est proche de la normale à la surface du substrat.

Le modèle de VDD ne prévoit en revanche aucun effet de l'épaisseur sur l'orientation azimutale des microstructures en cours de croissance, ce qui est conforme à toutes les observations expérimentales.

La croissance d'un film à partir de cristaux d'orientations aléatoires conduit donc peu à peu à l'apparition d'un axe de fibre normal à la surface du substrat qui correspond à la direction de plus grande vitesse de croissance (de plus grande dimension) des monocristaux. La texture des films de diamant dépendra donc du paramètre α (Figure I-8) qui rend compte de la différence de vitesse de croissance des différentes faces des cristaux.

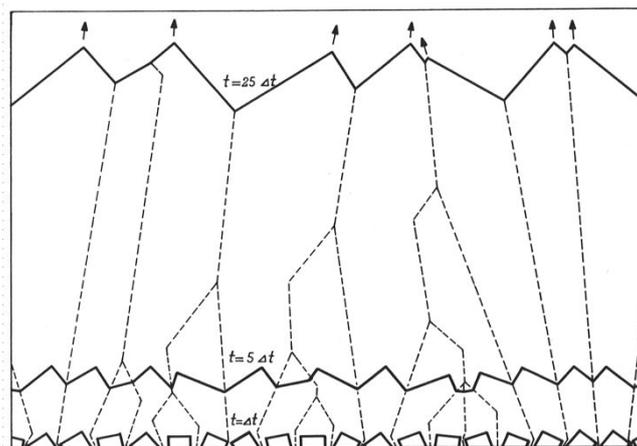


Figure I-10 : Modèle d'évolution sélective pour des cristaux «cubiques» orientés aléatoirement, illustré pour différents temps de dépôt $n \cdot \Delta t$ [56].

I.2.4.2.3 Croissance de films nanocristallins

Les mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration des films de DNC sont différents de ceux du DPC car ils impliquent la renucléation continue, ou germination secondaire. La germination secondaire engendre le fait que de nouvelles cristallites vont sans cesse se former au cours de la croissance interrompant ainsi le développement individuel du cristal sous-jacent. La croissance n'est donc plus colonnaire comme celle décrite dans le cas du DPC. La formation de sites de nucléation à la surface des grains en croissance sont nécessaires au développement d'une nouvelle cristallite. Différents phénomènes peuvent ainsi conduire à la création d'un nouveau site de germination :

- (i) Certains travaux [84] ont montré que lorsque les conditions expérimentales conduisent à l'augmentation du dépôt de graphite, celui-ci peut subsister assez longtemps pour être le siège d'une germination de diamant indépendante du diamant sous-jacent. Cette séquence d'insertion graphitique et de germination non épitaxiale du diamant constitue un processus de germination secondaire entraînant la désorientation et la diminution de la taille des grains conduisant à la dégradation de la pureté du film. Ces zones intergranulaires peuvent incorporer des matériaux carbonés hybridés sp^2 amorphes, comme le trans-polyacétylène (TPA) et le carbone amorphe, ou cristallins comme le graphite [85] ;
- (ii) D'autres travaux [86, 87] ont indiqué que la présence d'un défaut à la surface d'un grain de diamant, créé par un événement interrompant la croissance normale d'une cristallite, serait le siège d'un site de renucléation. Cela conduit

au développement d'un grain dont la direction de croissance et/ou la morphologie est différente du grain sous-jacent. Trois phénomènes pourraient conduire à une interruption de la croissance normale d'une cristallite [87] :

- (a) Si le nombre de sites ouverts (liaisons pendantes) devient trop élevé, alors deux sites ouverts peuvent être formés l'un à côté de l'autre et il peut y avoir une restructuration de la surface qui brise la symétrie du réseau cristallin ce qui pourrait créer un site de renucléation. Une forte concentration en hydrogène atomique peut conduire à une proportion élevée de liaisons pendantes [88].
- (b) Si une molécule contenant deux atomes de carbone comme C_2 ou C_2H venait à s'incorporer à la place d'une espèce de croissance (CH_x ($x = 0, 1, 2, 3$)) alors la croissance « normale » d'un grain en serait modifiée et le développement d'une nouvelle cristallite avec une orientation de croissance préférentielle se produirait.
- (c) Enfin, le mécanisme de β -scission est une restructuration de la surface lorsque celle-ci a réagi avec un atome d'hydrogène après l'incorporation d'une molécule hydrocarbonée longue à la surface du diamant. Ce mécanisme conduit alors à la création d'un site réactif C_d^{\cdot} ou C_dM^{\cdot} , menant à la reprise de la croissance « normale ». Ainsi, une diminution du mécanisme de β -scission pourrait être un processus par lequel des molécules hydrocarbonées plus longues, qui seraient le siège de la croissance du trans-polyacétylène, pourraient commencer à se développer à la surface du diamant, avant d'être ensuite piégées par la croissance d'un grain voisin ou être le siège de la nucléation d'une nouvelle cristallite.

Une forte occurrence des phénomènes de renucléation évoqués précédemment mène à une diminution de la taille des grains qui compose le film de diamant et lui confère son caractère nanocristallin. Ainsi les couches sont composées d'un grand nombre d'interfaces intergranulaires (ou joints de grains) contenant ou non des phases carbonées non-diamant amorphes ou cristallines participant à la modification des propriétés des films de DNC. La maîtrise des conditions expérimentales de dépôt du DNC conduit au contrôle de la nature et de la quantité de ces joints de grains et permet d'obtenir des films avec certaines propriétés se rapprochant de celles du diamant polycristallin.

I.2.5 Synthèse à basse température

I.2.5.1 Les enjeux de la basse température

Les technologies actuelles de dépôt de diamant nécessitent une température de substrat élevée (>700 °C) et ne sont donc pas compatibles pour effectuer des dépôts sur tous types de matériaux.

Par exemple, le dépôt de diamant, en utilisant des réacteurs conventionnels fonctionnant à des températures d'environ 800 °C, sur des transistors à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur (MOSFET pour « Metal-Oxyde-Semiconductor Field Emission Transistor »), afin d'améliorer l'évacuation de la chaleur, n'est pas envisageable car ces dispositifs ne sont pas stables à des températures supérieures à 400°C [89]. On peut également citer le revêtement de matériaux polymères utilisés comme substituts du verre bon marché, transparent, léger et robuste pour diverses applications dans l'industrie de l'automobile et des boissons gazeuses, ou pour les applications d'affichage par diodes électroluminescentes organiques (OLED). Par ailleurs, l'émergence de polymères comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE), qui a un point de fusion très bas à 330°C, et qui peut être utilisé dans des applications biomédicales telles que les implants ligamentaires ou tendineux [90] ou encore l'ingénierie cardiovasculaire [91] requiert la possibilité de traiter des substrats thermosensibles.

En outre, les dépôts à haute température sur des matériaux dont le coefficient de dilatation thermique est très différent de celui du diamant sont à proscrire. En effet, lors de l'extinction du plasma et du refroidissement de l'échantillon à la température ambiante, le film et le substrat ne se rétractent pas de la même manière, ce qui engendre de fortes contraintes [92, 93], pouvant mener à la délamination du film. La synthèse de films de diamant sur des matériaux métalliques, composés d'éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel, par des procédés de CVD plasma à haute température est également problématique. En effet, lorsque ce type de matériau est chauffé en présence de carbone, ce dernier se dissout dans le métal pour former un solution solide [6]. Cela a pour effet de promouvoir la formation de phases graphites au détriment de carbone hybridé sp^3 [94].

Pour toutes ces raisons, le développement de nouveaux procédés de croissance de films de diamant fonctionnant à basse température de dépôt et capable de revêtir de grandes surfaces est un enjeu majeur dans le processus d'industrialisation du diamant.

I.2.5.2 Les systèmes existants

Plusieurs équipes de recherche se sont donc intéressées au développement de nouveaux procédés de croissance de films de diamant à basse température capables de revêtir de grandes surfaces. Les pionniers en la matière sont les chercheurs de l'équipe Japonaise de Masataka Hasegawa qui, en 2006, ont mis en œuvre un réacteur permettant la croissance de diamant entre 100 et 500 °C [11]. Un schéma de ce dispositif permettant l'activation de la phase gazeuse est présenté Figure I-11. Ce système est équipé de deux générateurs micro-ondes fonctionnant à 2,45 GHz. Une puissance maximale de 20 kW est injectée dans deux groupes de huit antennes linéaires coaxiales. L'onde se propage ensuite à travers des tubes en quartz entourant chaque antenne amorçant ainsi le plasma dans la chambre réactionnelle. Un dispositif de réflexion de l'onde hyperfréquence entourant chaque antenne permet une répartition uniforme de la puissance injectée dans l'enceinte produisant ainsi un plasma homogène.

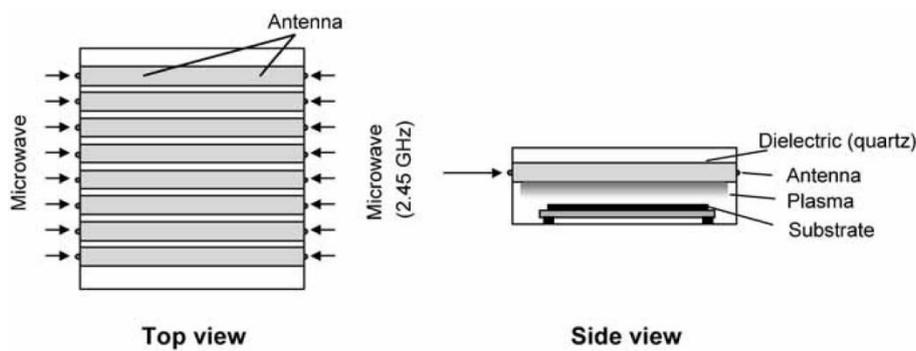


Figure I-11: Schéma du réacteur de MWPACVD à antennes linéaires [11].

Une densité et une température électronique de 10^{11} cm^{-3} et 1,5 eV, respectivement, ont été mesurées à une pression de 1 mbar dans un mélange gazeux contenant 1% de CH_4 et 1% de CO_2 dilués dans H_2 . Le porte substrat, refroidi par un système de circulation d'eau, permet de réguler la température entre 100 et 500 °C. Dans ces conditions un film de DNC a été déposé sur du Pyrex à une vitesse de 50 nm.h^{-1} sur une surface de $30 \times 30 \text{ cm}^2$ [11].

Afin d'élaborer des films de diamant sur de plus grandes surfaces encore, un nouveau moyen d'injecter des micro-ondes dans un réacteur a été mis au point par la même équipe. Dans les travaux correspondants publiés [95], ils montrent qu'en réalisant des fentes sur la face inférieure du guide d'onde, placé au-dessus de fenêtres en quartz servant d'interface entre la chambre réactionnelle et le guide d'onde, une forte propagation radiale des micro-ondes est obtenue comme c'est illustré sur la Figure I-12. Cinq injecteurs par guide d'onde avec des tailles de fentes différentes permettent ainsi d'amorcer un plasma homogène sur 40 cm. Une densité électronique de 10^{11} cm^{-3} et une température électronique comprise entre 1,1 et 1,8 eV ont été mesurées 15 cm en dessous des injecteurs, ce qui correspond à la distance à laquelle est placé le porte échantillon.

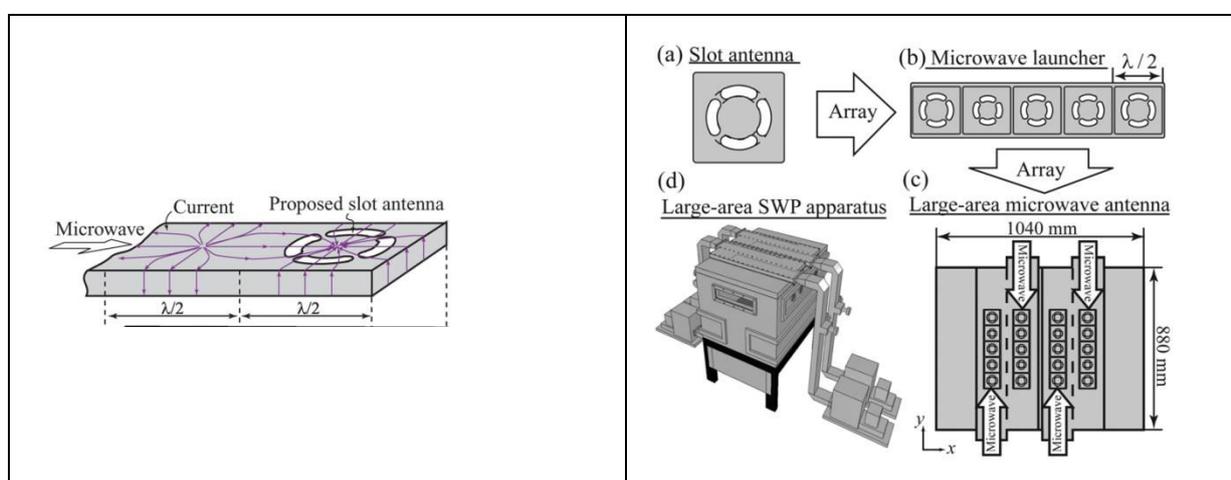


Figure I-12: Schéma du design des fentes sur le guide d'ondes et schéma (a) des fentes servant d'antenne (injecteur), (b) d'une ligne de 5 injecteurs, (c) de la configuration matricielle des injecteurs et (d) du réacteur de dépôt assisté par plasma à onde de surface [95].

En associant quatre guides d'onde avec cette configuration, chacun relié à un générateur délivrant une puissance de 5 kW, la croissance de films de DNC sur une surface de $60 \times 40 \text{ cm}^2$ a pu être obtenue. Ces dépôts ont été réalisés dans un mélange contenant 5 % de CH_4 , 5 % de CO_2 et 90 % de H_2 , à une pression de 0,05 mbar, pour une puissance totale de 20 kW à une température de surface de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [95].

Ces recherches ont été mises à profit afin de concevoir un réacteur muni d'un seul injecteur qui a permis de déposer un film de DNC sur du polysulfure de phénylène (PPS) à la température de 80°C à une vitesse de $90 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ [96]. Ce film composé de grains de diamant de 5 nm de diamètre a été déposé sur une surface de $5 \times 5 \text{ cm}^2$ avec un mélange gazeux

similaire à celui utilisé dans le réacteur multi-injecteur mais avec une puissance micro-onde de 1,5 kW.

Dans les travaux de Fendrych *et al* en 2010 [97], le développement d'un système de dépôt assisté par plasma avec un nouveau type d'antenne linéaire, élaborée par « Leybold Optics Dresden GmbH », a été reporté. Ce réacteur est conçu suivant le même principe que la première génération de réacteur imaginé par l'équipe japonaise [11]. Quatre paires d'antennes sont alimentées par deux générateurs micro-ondes. Ces derniers produisent une onde à une puissance maximale de 10 kW. Afin de diminuer la température de dépôt ils ont opté pour l'utilisation de micro-ondes pulsées permettant d'atteindre une température de surface de 450 °C. Néanmoins, cette température est encore trop élevée pour l'utilisation de certains substrats thermosensibles. En utilisant un rapport cyclique de 50%, dans un mélange gazeux contenant 5 % de CH₄ et 3 % de CO₂ dilué dans H₂ à une pression de 1,5 mbar et une température de substrat de 450 °C, ils ont déposé du DNC à une vitesse de 20 nm.h⁻¹ sur un disque de silicium de 6 pouces de diamètre (15,24 cm) [97]. Dans ces conditions une densité d'électrons de l'ordre de 10¹¹ cm⁻³ a été mesurée [98]. De plus, l'analyse de la phase plasma par spectroscopie optique d'émission, dans ces conditions de dépôt, a révélé de fortes intensités d'émission du monoxyde de carbone provenant de l'ajout du CO₂ dans le mélange gazeux. Ainsi, il a été supposé que l'espèce CO présente dans le plasma pourrait jouer un rôle crucial dans la croissance des films de DNC à basse température.

Enfin, l'équipe d'Alexander Kromka a modifié un réacteur à antenne linéaire commercialisé par « Meyer Burger » pour le traitement de grande surface (20x30 cm²) afin qu'il puisse être utilisé pour le dépôt de DNC [99]. Ce système est muni de deux antennes linéaires alimentées par deux générateurs micro-ondes délivrant une puissance maximum de 4,4 kW. Initialement adopté pour le dépôt de DNC à des températures comprises entre 650 et 750 °C [99], les travaux de Izak *et al* [13] ont montré la possibilité de déposer des films de DNC à une température de 250 °C. A la différence du réacteur de l'équipe japonaise, celui-ci n'est pas équipé d'un porte substrat refroidi. Par conséquent, afin de diminuer la température du substrat, la puissance micro-onde injectée a été diminuée. Ainsi, des films de DNC ont été élaborés sur du silicium à une vitesse de croissance de 3 nm.h⁻¹, à la pression de 0,1 mbar, dans un mélange gazeux composé de 2,5 % de CH₄, 10 % de CO₂ et 87,5 % de H₂, à une puissance de 1,2 kW et une température de 250 °C. Les vitesses de croissance atteintes ne

sont cependant pas compatibles avec la réalisation de films de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur en gardant des temps raisonnables cohérents avec une production industrielle. Une énergie d'activation de $1,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a été calculée pour la gamme de température 350-550°C [13]. Celle-ci est comparable à la valeur reportée dans les travaux de Tsugawa *et al* [96] pour des dépôts effectués entre 100 et 700 °C.

Les réacteurs développés par l'équipe d'Hasegawa [11, 95] permettent d'atteindre des vitesses de dépôt de près de 100 nm.h^{-1} même pour des températures inférieures à 100 °C, et ce, sur des surfaces allant jusqu'à $60 \times 40 \text{ cm}^2$. Cela est une réelle plus-value en vue d'applications industrielles. Cependant, les très fortes puissances injectées de 20 kW nécessitent, pour parvenir à déposer à des températures inférieures à 500 °C, l'utilisation d'un porte substrat refroidi. La difficulté d'obtenir une homogénéité satisfaisante de la température de la surface durant la croissance sur de larges substrats est un véritable obstacle pour élargir la surface de dépôt. De plus, les puissances micro-ondes injectées étant très importantes, le coût énergétique du procédé est très élevé.

I.2.5.3 Spécificité du mélange gazeux

Le point commun des réacteurs de croissance de DNC à basse température présentés précédemment est l'utilisation du mélange gazeux $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$. En effet, il semblerait que pour des températures de surface plus faibles que dans les réacteurs traditionnels, l'oxygène atomique présente une meilleure capacité de gravure des phases sp^2 et d'abstraction de l'hydrogène de la surface du diamant que l'hydrogène atomique [89].

Plus spécifiquement, les mélanges gazeux contenant du CO_2 pourraient mener à la création d'espèces oxygénées comme CO, OH et O, modifiant la chimie du plasma et influençant les mécanismes de croissance et de gravure. En effet, d'après la littérature, l'oxygène atomique (i) conduit à une meilleure gravure des films carbonés, et en particulier des phases non-diamant [100], (ii) améliore l'abstraction de l'hydrogène atomique de surface en croissance [101], (iii) augmente la concentration en hydrogène atomique dans le plasma [102] et (iv) favorise la formation de radicaux OH, qui gravent les phases carbonées non-diamant à une vitesse comparable à la croissance du diamant [103].

I.2.5.4 Réacteur à plasma micro-onde distribué

L'équipe PEMA, au sein de laquelle ces travaux de thèse ont été réalisés, s'est elle-même orientée il y a quelques années vers une nouvelle technologie permettant la mise en œuvre d'un plasma pouvant synthétiser des films de DNC sur de grandes surfaces et à basse température. Ce développement s'est fait en collaboration avec deux autres laboratoires : le LPSC (Grenoble) et le CPAT (actuel LAPLACE, Toulouse). Ainsi, sur la base des travaux réalisés lors de la thèse de L. Latrasse [104], un réacteur à plasma micro-onde distribué (DAA pour Distributed Antenna Array), muni d'une matrice de 16 sources coaxiales élémentaires, a été conçu. Cette configuration a montré son efficacité en 2014 pour le dépôt de films de DNC sur des surfaces de 4 pouces à une vitesse de 30 nm.h^{-1} à la température de 400 °C dans un mélange gazeux composé de 1 % de CO_2 , 2,5 % de CH_4 et 96,5 % de H_2 avec un débit total de 50 sccm, à la pression de 0,35 mbar, à une distance entre les sources et le substrat de 85 mm et pour une puissance micro-onde de 3 kW [105].

Notons que (i) la puissance micro-onde nécessaire à l'élaboration des films est nettement inférieure à celle injectée dans les réacteurs de l'équipe d'Hasegawa ; (ii) qu'il n'est pas nécessaire de refroidir le porte échantillon pour atteindre des températures de surfaces de 400 °C , voire inférieures ; (iii) et que les vitesses de dépôt dans les conditions considérées sont supérieures d'un facteur 6 par rapport à celles reportées dans les travaux de l'équipe de Kromka.

De plus, cette technologie permet d'obtenir une densité et une température électroniques de 10^{12} cm^{-3} et 1,5 eV, respectivement, mesurées pour un plasma d'hydrogène pur amorcé par une matrice d'antennes 3x4 [106]. Ainsi, comme les processus par impacts d'électrons, majoritaires dans les plasmas à basse pression, favorisent la création d'espèces de croissance et de gravure au sein du plasma, ce type de réacteur doit permettre d'obtenir des densités élevées d'espèces clés impliquées dans la croissance des films de DNC.

Le nombre de sources limité ici à 16 conduit à des surfaces de dépôt de 4 pouces, ce qui est déjà très important. Ce nombre peut être augmenté autant que nécessaire pour accroître la surface de dépôt sans modifier fondamentalement la conception du réacteur, ce qui est l'un des points forts de ce type de réacteur.

I.3 Objectifs de la thèse

Le LSPM dispose donc depuis 2010 d'un réacteur DAA dédié à la croissance de film de DNC à basse température. Quelques études ont été menées lors de stages de master et de post-doctorats. Elles ont permis d'adapter le traitement *ex situ* de substrats de silicium de 4 pouces de diamètre afin d'atteindre des densités de nucléation d'environ 10^{12} cm^{-2} [107] et de trouver une fenêtre de conditions expérimentales conduisant à des films de DNC de bonne qualité avec une vitesse de croissance appréciable à 400 °C [105].

L'objectif de nos travaux de thèse est d'améliorer la compréhension et le contrôle du procédé de dépôt de DNC à basse température dans ce type de réacteur DAA. Afin de mener à bien ces objectifs, nous avons réalisé une étude en deux parties : (i) une investigation de la germination et de la croissance de DNC à basse température ; (ii) une analyse du plasma dans les conditions de dépôt.

Les objectifs du volet « matériau » de notre étude concernent plus particulièrement :

- Le contrôle de l'homogénéité, de la vitesse de croissance, de la microstructure, de la pureté et des propriétés électrique des films de DNC en fonction des conditions opératoires ;
- Le contrôle et l'optimisation de la densité de germination obtenue par des méthodes de prétraitement *ex situ* ;
- La démonstration de la synthèse à une très basse température de surface afin d'ouvrir de nouvelles perspectives en matière de substrats pouvant être traités ;
- La comparaison de notre procédé de croissance avec les autres procédés de synthèse de DNC à basse température ou, plus conventionnellement, en cavité résonnante, en termes de caractéristiques des films élaborés ;
- L'exploration de nouveaux types de substrats pouvant présenter des intérêts pour diverses applications : le nitrure de silicium, l'acier inoxydable ou encore le polytétrafluoroéthène (PTFE).

Les objectifs du volet « plasma » de notre étude concernent quant à eux :

- L'identification des différentes espèces présentes dans le plasma de dépôt $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$;

- La détermination de la température du gaz, ou à défaut, de températures rotationnelles, vibrationnelles ou d'excitation de certaines espèces détectées ;
- La détermination de la densité de certaines espèces susceptibles d'être impliquées dans le processus de croissance de DNC ;
- La comparaison du notre procédé de croissance avec les autres procédés de synthèse de DNC à basse température ou, plus conventionnellement, en cavité résonnante, en termes de caractéristiques du plasma de dépôt.

Chapitre II : Dispositif expérimental de croissance et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, le réacteur DAA, utilisé pour la synthèse de films de DNC, ainsi que l'ensemble des périphériques qui permettent de maintenir des conditions expérimentales stables au cours de la croissance sont décrits. Au préalable sont décrites les différentes méthodes de prétraitement *ex situ* du substrat mises en œuvre et destinées à favoriser la germination du diamant.

Les nombreuses techniques expérimentales mises en œuvre pour caractériser les films de diamant élaborés sont également présentées : la microscopie électronique à balayage (SEM pour « Scanning Electron Microscopy ») et en transmission haute résolution (HRTEM pour « High-Resolution Transmission Electron Microscopy »), la microscopie à force atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy »), la spectroscopie Raman, et la diffraction des rayons X (XRD pour « X-Ray Diffraction »). L'interférométrie par réflectance laser (LRI pour « Laser Reflectance Interferometry ») utilisée pour le monitoring des films *in situ* en cours de croissance fait l'objet d'une description assez approfondie. Enfin, la réflectométrie UV-visible et la technique de prise de masse permettant de mesurer l'épaisseur des films sont présentées.

II.1 Caractéristiques et méthodes de prétraitements des substrats de silicium

II.1.1 Les substrats de silicium

Pour toutes les croissances, sauf dans le cas de l'étude sur les nouveaux types de substrats, du silicium monocristallin orienté (100) a été utilisé. Les tranches commercialisées par SIL'TRONIX™ sont réalisées par le procédé de tirage inventé par J. Czochralski [108]. Le silicium ainsi obtenu est de haute pureté et est dit de « qualité semi-conducteur ». Les substrats ont une épaisseur de $525 \pm 25 \mu\text{m}$. Ils possèdent un dopage de type n effectué par ajout de phosphore et ont une résistivité de $7,5 \pm 2,5 \Omega\cdot\text{cm}$. Ces derniers se présentent sous forme de disques (ou wafers) de 4 pouces de diamètre avec une seule face polie. Afin d'éliminer les polluants présents à la surface des wafers nous effectuons un nettoyage dans un

bain à ultrasons, successivement dans de l'acétone puis de l'isopropanol, en séchant l'échantillon à la fin chaque étape sous flux d'air.

II.1.2 Prétraitement des substrats

Comme expliqué dans le premier chapitre, la croissance de films de diamant poly- ou nanocristallin nécessite un prétraitement des substrats préalablement à chaque dépôt, l'objectif étant d'atteindre une densité de germination élevée pour obtenir des films continus rapidement. Plusieurs méthodes de prétraitement ont été utilisées afin d'obtenir des densités de nucléation satisfaisantes.

II.1.2.1 Méthode par abrasion

Cette méthode de prétraitement consiste en l'abrasion du substrat dans une suspension de poudre de diamant avec une taille de grain de 40 μm dans l'éthanol (Tableau II-1) dans un bain à ultrasons pendant 1 h. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau afin d'enlever les plus gros résidus de poudre.

II.1.2.2 Méthode par ensemencement

Cette méthode consiste à ensemercer les substrats en étalant sur leur surface une solution colloïdale contenant des nanodiamants par centrifugation (spin coating). Les conditions opératoires utilisées pour la centrifugation de nos substrats sont les suivantes : une vitesse maximum de 8000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, une accélération de 3000 $\text{tr}\cdot\text{s}^{-1}$, le tout pendant 30 secondes. Nous disposons de trois solutions colloïdales de caractéristiques différentes pour ensemercer les substrats (Tableau II-1).

La solution colloïdale SYP-GAF-0-0,05 commercialisée par Van Moppes TM contient des nanodiamants de 25 nm de diamètre à 2 % en masse et possède un potentiel zêta très négatif [109]. Les diamants sont obtenus par un procédé HPHT puis sont macro-fracturés pour obtenir des tailles de grains nanométriques. Leur technique de mise en solution colloïdale est garantie sans agrégat (GAF pour «Guaranteed Agglomerate-Free»). Les solutions Andante et Vox D commercialisées par CarbodeonTM contiennent des nanodiamants de 4,2 et 4 à 6 nm de diamètre, respectivement, synthétisés par détonation. Les solutions Andante et Vox D ont un potentiel zêta très positif et très négatif, respectivement.

Pour obtenir la solution d'ensemencement finale, nous diluons une des solutions initiales dans de l'eau afin d'obtenir un pourcentage massique en diamant de 1%. Puis, afin d'améliorer la mouillabilité des solutions Van Moppes et Vox D sur les substrats de silicium, nous dissolvons 1 g d'alcool polyvinylique (PVA) dans 50 mL de solution contenant 1 % de diamant.

Tableau II-1 : Caractéristiques des poudres et des solutions utilisées pour le prétraitement des substrats.

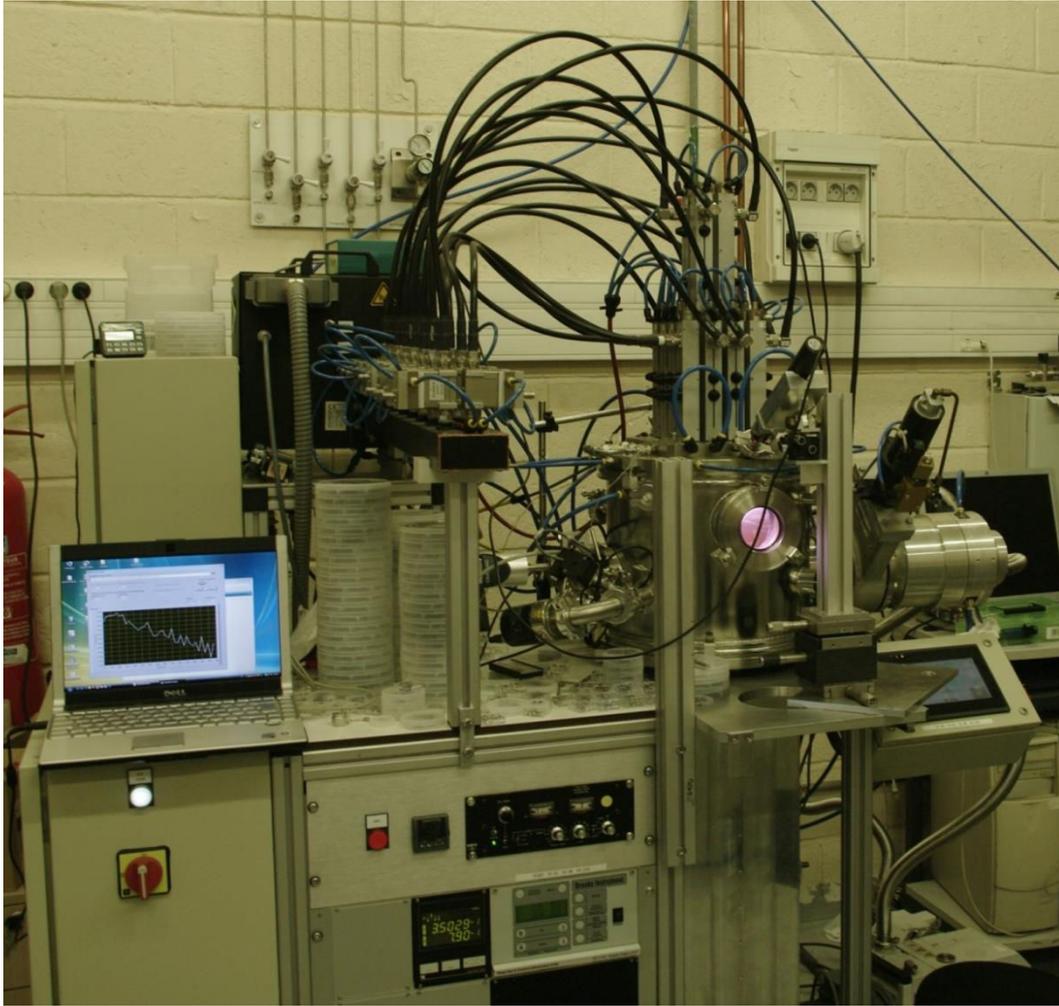
Nature :	Fournisseur :	Nom de la poudre :	Concentration initiale [% en masse]:	Concentration utilisée [% en masse]:	Solvant:	Additif:	Taille des grains de poudre:	Potentiel Zeta:
Abrasion	PRESI	L.S.G			Ethanol		40 μ m	
Ensemencement	Carbodeon	Andante	5	1	Eau		4,2 nm	Très +
Ensemencement	Van Moppes	SYP-GAF-0-0,05	2	1	Eau	PVA	25 nm	Très -
Ensemencement	Carbodeon	Vox	5	1	Eau	PVA	4-6 nm	Très -

II.2 Le réacteur à plasma micro-onde distribué Plasmodie

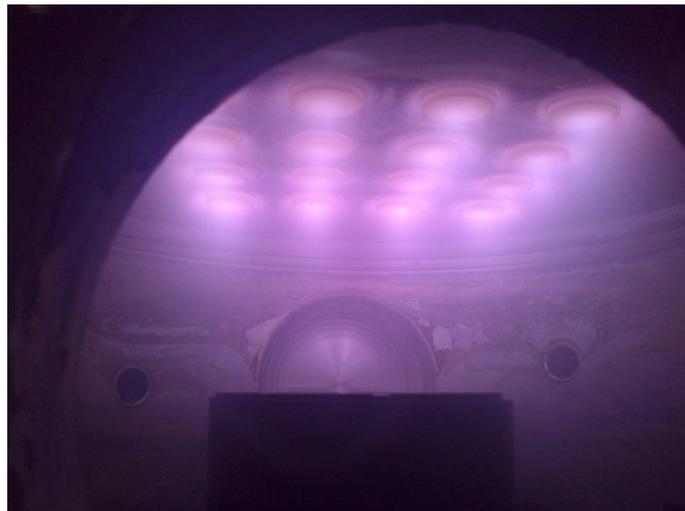
II.2.1 Description générale

Le système de dépôt et l'enceinte réactionnelle sont présentés Figure II-1. Un schéma détaillé de l'ensemble des éléments constitutifs de l'appareillage est également montré Figure II-2. La principale différence entre ce réacteur et les autres systèmes de dépôt de diamant du laboratoire est qu'il n'est pas à cavité résonnante. Ainsi, la manière dont les micro-ondes à 2,45 GHz sont injectées dans l'enceinte du réacteur offre une plus grande flexibilité de modification de la pression et de la puissance. Comme vu dans le 1^{er} chapitre le couplage micro-onde se fait par une matrice d'applicateurs 4x4.

Le réacteur Plasmodie est composé d'une enceinte fermée munie d'un porte substrat dans laquelle les gaz et les micro-ondes sont injectés. Le porte échantillon est chauffant et est muni de différents dispositifs servant à mesurer et à réguler la température. Un système de pompage et de mesure permet de contrôler la pression dans l'enceinte. La maîtrise des gaz injectés est obtenue par le biais de débitmètres. Enfin, plusieurs éléments permettant de générer, de distribuer et d'injecter les micro-ondes sont connectés à l'enceinte (Figure II-2).

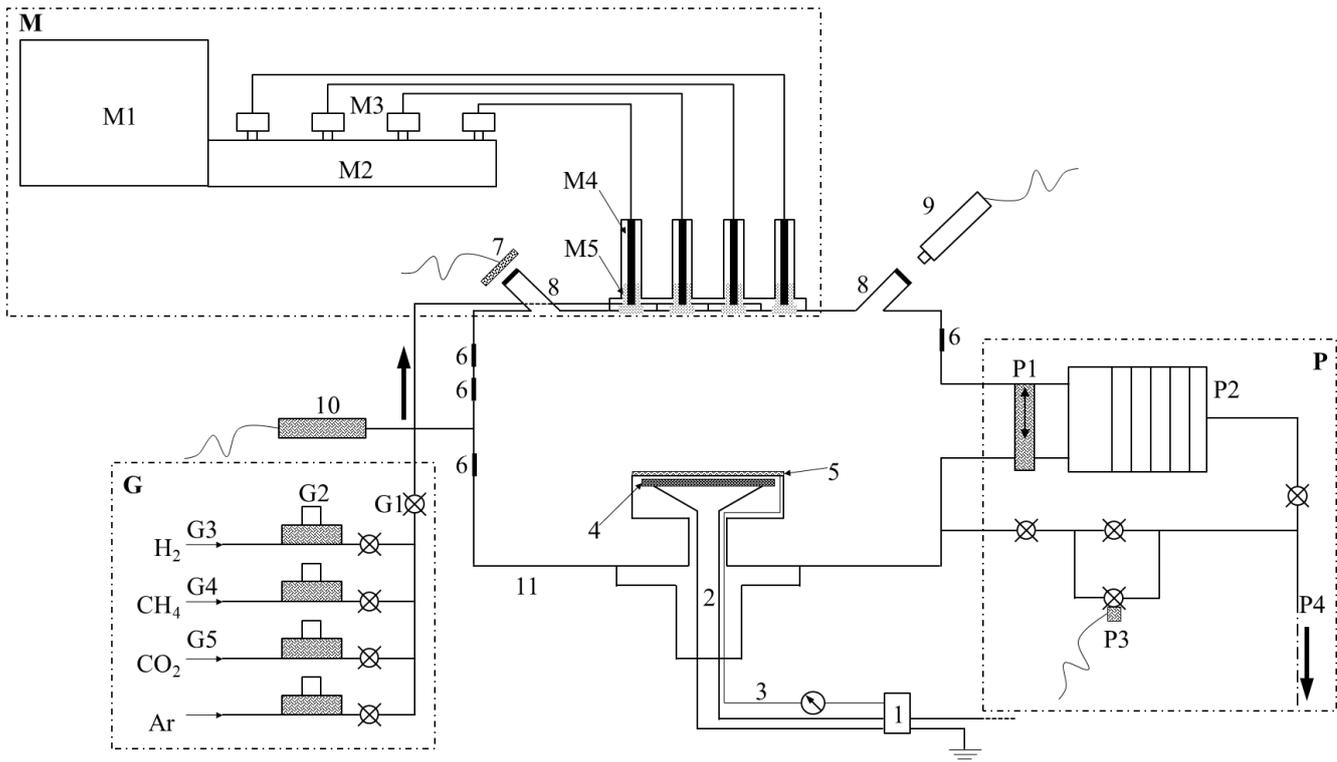


(a)



(b)

Figure II-1 : Photographies : (a) du système de dépôt CVD et de ses périphériques ; (b) de l'enceinte réactionnelle dans laquelle le plasma est amorcé.



1. Régulateur de température PID
2. Porte substrat chauffant
3. Thermocouple
4. Résistance en graphite
5. Substrat 4 pouces
6. Hublots en borosilicate ou ZnSe pour spectroscopie d'absorption ou d'émission
7. Photodiode et filtre passe-bande à 633 nm
8. Hublots incliné en borosilicate pour interférométrie
9. Laser Hélium-Néon à 632,8 nm pour interférométrie
10. Jauges de pression (Baratron et Pirani)
11. Enceinte double enveloppe refroidie à l'eau

G. Système d'injection des gaz

- G1. Vanne générale d'injection des gaz
 G2. Contrôleurs de débit massique MKS, 100 sccm, 5 sccm, 5 sccm et 100 sccm
 G3. Hydrogène purifié par un système de membrane en palladium (Johnson Matthey)

- G4. Méthane purifié par un système Mono Torr (SAES)
 G5. Dioxyde de carbone et argon

P. Système de pompage

- P1. Vanne tiroir pneumatique
 P2. Pompe turbo moléculaire TURBOVAC 361 (Leybold)
 P3. Vanne papillon de régulation de la pression
 P4. Pompe primaire TRIVAC D 25 B (Leybold)

M. Système de micro-onde

- M1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimenté par un générateur 6 kW (Sairem)
 M2. Guide d'onde diviseur de puissance
 M3. Charge à eau pour répartition des micro-ondes vers les câbles coaxiaux
 M4. Antenne micro-onde refroidie à l'eau et adaptateur d'impédance
 M5. Applicateurs en céramique

Figure II-2 : Schéma du réacteur de dépôt Plasmodie et des différents éléments qui le composent.

Plasmodie est muni de hublots disposés en différents endroits (Figure II-2). Ainsi, il est possible d'effectuer un contrôle visuel du plasma et du placement du substrat par une fenêtre, Figure II-1. Des accès optiques (Figure II-2 (6)) offrent la possibilité de réaliser des diagnostics plasma en différents endroits. Enfin, deux passages optiques inclinés (Figure II-2 (8)) permettent d'observer l'échantillon durant la croissance des films de DNC. Les différents paramètres de dépôt tels que la pression, la température du substrat, le mélange gazeux et la puissance micro-onde sont ajustables via un panneau de contrôle (Figure II-1 (a)). Le réacteur est piloté par un automate muni de systèmes de sécurité sur le débit d'eau de refroidissement, sur la pression dans l'enceinte ainsi que sur la pression de l'air comprimé nécessaire au bon fonctionnement des vannes électropneumatiques.

L'échauffement des différents éléments constituant le réacteur (antennes, guide d'onde, circulateur, enceinte et support des sources) est inhérent aux procédés de dépôt assisté par plasma et peut entraîner leur détérioration. Ce problème est en grande partie résolu en refroidissant par eau l'enceinte du réacteur, les circulateurs, les antennes ainsi que le plateau servant à leur support. Grâce à ce refroidissement, il est possible d'injecter jusqu'à 200 W par source, soit plus de 3 kW au total, pendant tout le temps nécessaire au dépôt sans dégrader aucun élément du réacteur et en conservant des conditions expérimentales constantes. La stabilité des paramètres de dépôt de Plasmodie au cours du temps, en font un excellent candidat pour des applications industrielles.

II.2.2 Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes

Le générateur micro-onde utilisé pour activer la phase gazeuse est de marque *Sairem* et de type KED (GMP 60 KE). Une puissance maximale de 6 kW peut être délivrée. Deux afficheurs numériques permettent de suivre la puissance incidente et la puissance réfléchie. En sortie du magnétron l'onde hyperfréquence se propage dans le guide d'onde puis la puissance est répartie sur chaque antenne via les circulateurs placés à des positions précises sur le guide d'onde (Figure II-3). Des charges à eau 50Ω sont connectées sur chaque circulateur. Par le biais d'un multimètre branché sur ces derniers, une tension continue renseigne sur la puissance réfléchie par chaque source. Les antennes disposent de réglage d'impédance individuel assurant un maximum de puissance micro-onde injectée dans l'enceinte du réacteur. Enfin, la propagation des micro-ondes vers l'enceinte du réacteur est assurée par des manchons en alumine (Figure II-3).

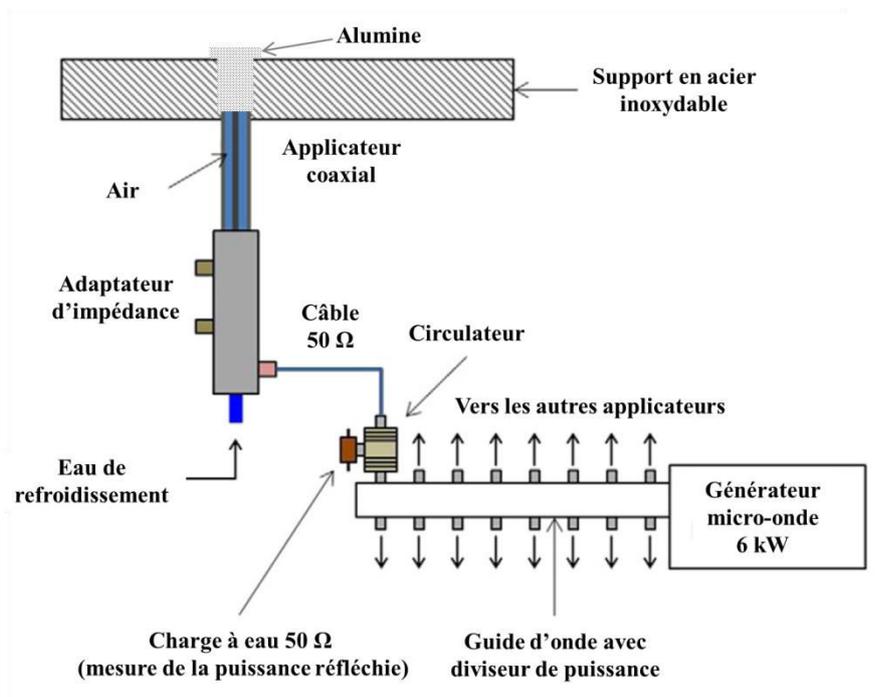


Figure II-3 : Schéma détaillé du système d'injection des micro-ondes.

II.2.3 Vide dans l'enceinte et mélange gazeux

De manière à limiter au maximum la présence de contaminants préjudiciables pour la croissance et la bonne reproductibilité des synthèses, préalablement à chaque dépôt, un pompage en vide secondaire au moyen d'une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre une pression inférieure à 10^{-5} mbar est effectué. De manière à estimer et contrôler les fuites éventuelles du réacteur, des mesures de remontée de la pression après isolement de l'enceinte sont régulièrement effectuées. Lorsque l'enceinte réactionnelle est bien étanche, un taux de fuite de $2,5 \cdot 10^{-7}$ mbar.s⁻¹ est mesuré.

Le mélange typiquement utilisé est constitué de 96,5% d'hydrogène, 2,5% de méthane et 1% de dioxyde de carbone et est obtenu au moyen de débitmètres massique (de type MKS). Il est introduit dans l'enceinte par le biais de vannes électropneumatiques. Une ligne d'argon est aussi reliée au réacteur. Les débitmètres délivrent un débit maximum de 100 sccm pour l'argon et l'hydrogène et de 5 sccm pour le méthane et le dioxyde de carbone. Les gaz utilisés au cours du processus de croissance constituent une source potentielle de contamination des films. Par conséquent, les lignes de gaz d'hydrogène et de méthane sont munies de purificateurs. Un dispositif à membrane de palladium (*Johnson-Matthey*) permet d'obtenir de l'hydrogène ultra-pur (N90). Le méthane est quant à lui purifié par un système de chez SAES

pure gas de type Mono Torr. Du méthane pur, contenant moins d'une partie par million d'impureté, est ainsi obtenu.

II.2.4 Le porte échantillon

Le porte échantillon (Figure II-2), est un élément très important dans notre configuration de plasma de diffusion. En effet, la distance entre l'échantillon et les sources coaxiales est l'un des paramètres qui conditionne les caractéristiques des films. La distance entre les sources plasma et la surface où a lieu le dépôt peut être ajustée par une vis sans fin entre 115 mm et 45 mm. La partie supérieure du porte échantillon est un capuchon en molybdène de 4 pouces de diamètre vissé sur un cylindre en graphite. Le molybdène est utilisé car il possède un point de fusion très élevé. Le cylindre de graphite est lui-même vissé dans une pièce en céramique (Macor) permettant une isolation électrique entre la partie supérieure en graphite et la partie inférieure en acier inoxydable. Ce système offre ainsi la possibilité de polariser le porte substrat. La partie supérieure du porte échantillon est donc au potentiel flottant lorsqu'aucune tension n'est appliquée. Une résistance en graphite est disposée sous le capuchon en molybdène pour chauffer l'échantillon lorsque l'énergie thermique fournie par le plasma est insuffisante pour atteindre la température de dépôt désirée.

II.2.5 Mesure et contrôle de la température

Des croissances entre une centaine et quelques centaines de degrés Celsius ont été effectuées. Nous avons donc dû disposer de plusieurs outils permettant une mesure précise de la température dans cette gamme. Les pyromètres bichromatiques classiques, présentant l'avantage de pouvoir être utilisés sans connaissance de l'émissivité du matériau, utilisés habituellement pour la croissance de diamant par PECVD à haute température, ne fonctionnent pas à basse température. Par ailleurs, pour fonctionner à basse température et avoir une émissivité significative, il faut utiliser des pyromètres ayant des longueurs d'onde très élevées dans l'infrarouge (10-15 μm) qui ne sont pas compatibles avec les hublots conventionnels en borosilicate utilisés sur les réacteurs de synthèse. C'est pour cette raison que les mesures de température ont été effectuées à partir d'un thermocouple de type K permettant de travailler dans une gamme allant de 0 et 1100°C et qui est positionné à l'intérieur du porte substrat à quelques millimètres de la face inférieure du molybdène. Le thermocouple est connecté à un régulateur de température PID *Eurotherm* de type 3216.

Celui-ci contrôle la puissance électrique envoyée à la résistance en graphite pour atteindre et maintenir la température de consigne souhaitée.

II.2.6 Protocole de dépôt

Tout d'abord, le substrat est posé sur le porte échantillon. Une fois l'enceinte du réacteur fermée, l'air présent est évacué par le système de pompage afin d'atteindre une pression inférieure à 10^{-5} mbar. Une fois cette pression limite atteinte, le substrat est chauffé jusqu'à sa température de consigne ce qui provoque une augmentation provisoire de la pression. Ensuite, lorsque la température est stable et que la pression est de nouveau inférieure à 10^{-5} mbar, le mélange de gaz précurseurs est introduit jusqu'à atteindre la pression de consigne. Les micro-ondes sont alors injectées. La création d'une petite perturbation l'un des adaptateurs d'impédance est nécessaire à l'amorçage du plasma. Dans certains cas, elle n'est pas suffisante et l'ajout de quelques sccm d'argon, pendant une à deux secondes, permet l'allumage du plasma. L'enregistrement du signal d'interférométrie par réflectance laser est alors déclenché et un premier ajustement de la puissance réfléchie est effectué sur chaque source afin d'injecter un maximum de puissance dans l'enceinte. Au cours des premières minutes qui suivent l'allumage du plasma, l'élévation de la température des antennes et des adaptateurs d'impédances modifient la propagation des micro-ondes. Par conséquent, après 5 à 10 minutes de fonctionnement, la température des sources micro-onde s'étant stabilisée, un dernier ajustement de la puissance réfléchie est réalisé. À partir de là, le réacteur est stable et peut fonctionner durant les plusieurs heures nécessaires à l'obtention de l'épaisseur du film désirée. Ensuite, une fois le temps de dépôt écoulé, la puissance micro-onde est diminuée progressivement de 200 W par minute afin d'éviter que l'échantillon subisse un choc thermique violent par l'arrêt immédiat de l'injection des micro-ondes. Lorsque la puissance a atteint 1000 W le générateur micro-onde et l'enregistrement du signal de LRI sont arrêtés. Le système de chauffage ainsi que l'injection des gaz sont alors coupés et le cycle de pompage est amorcé. L'échantillon finit de refroidir à une pression inférieure à 10^{-5} mbar pendant une durée de 30 min à 1 h, en fonction de la température à laquelle a été réalisé le dépôt, jusqu'à atteindre une température inférieure à 80 °C. Le pompage est alors arrêté, puis l'enceinte du réacteur est amenée progressivement à la pression atmosphérique par l'ouverture d'une vanne créant une micro-fuite. Une fois que l'échantillon est retiré, le porte substrat et les parois internes du réacteur sont nettoyés avec du papier non pelucheux imbibé d'éthanol.

Finalement, un plasma d'hydrogène pur est amorcé dans le réacteur afin d'évacuer les résidus d'éthanol et une partie du carbone adsorbé par les parois pendant le dépôt. Afin d'éviter toute contamination des parois du réacteur par la présence d'air à la pression atmosphérique, l'enceinte est maintenue sous vide entre chaque synthèse.

II.3 Observation des films par microscopie

II.3.1 La microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage, dont un schéma de principe est donné Figure II-4, est une technique couramment utilisée et puissante pour l'observation de la surface des matériaux micro- ou nanostructurés. Un SEM est constitué des éléments suivants : (i) une colonne électronique comprenant un canon à électrons, plusieurs lentilles électromagnétiques, des bobines électriques d'alignement et de réglage et un dispositif de balayage électronique du faisceau ; (ii) une chambre objet (où est placé l'échantillon) ; (iii) un ensemble de détecteurs permettant de recueillir toutes les émissions électroniques et électromagnétiques provenant de la cible ; (iv) un système de visualisation et d'un ensemble de pilotage et de contrôle informatique. Ces différents éléments sont montrés Figure II-4.

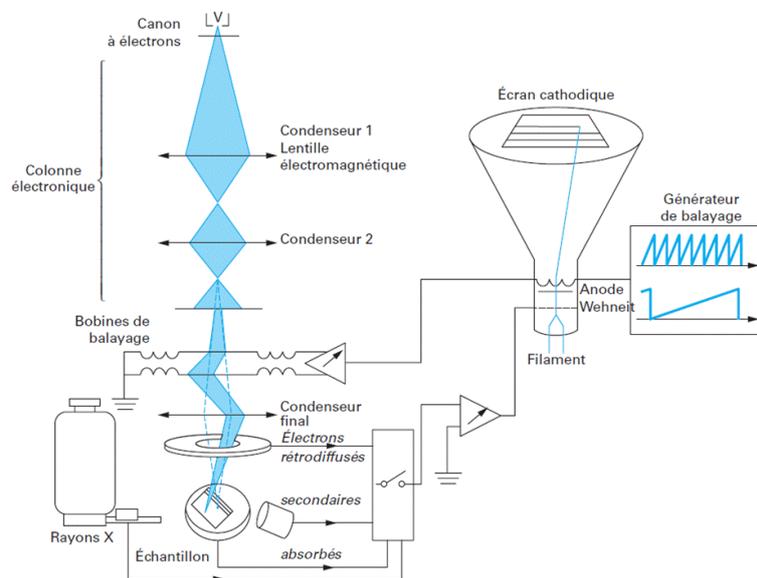


Figure II-4 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [110]

La microscopie électronique est fondée sur l'interaction électron-matière. Lorsqu'un électron pénètre dans un échantillon solide il subit un certain nombre d'interactions élastiques et inélastiques. Ces interactions amènent à différentes émissions : l'émission d'électrons

rétrodiffusés, secondaires et Auger, mais aussi à l'émission de rayons X et d'un rayonnement électromagnétique dans le visible ou proche visible (cathodoluminescence). Un courant d'électrons absorbés peut aussi résulter de ces interactions. Celui-ci est à l'origine des phénomènes de charges dans les matériaux isolants. Pour les échantillons assez minces (quelques centaines de nanomètres), il existe également un faisceau électronique transmis. Les diverses émissions électroniques et électromagnétiques proviennent de zones d'interaction plus ou moins profondes et plus ou moins élargies par rapport à l'impact du faisceau incident. Ainsi, l'émission électronique secondaire provient d'une petite zone de quelques nm³, située au niveau de l'impact du faisceau primaire. Les électrons secondaires sont très sensibles aux irrégularités, mêmes minimales, et donc à la topographie de la surface. L'émission rétrodiffusée provient d'une zone plus large et plus profonde, typiquement de l'ordre de quelques centaines de nm. Les images obtenues avec les électrons rétrodiffusés présentent de forts contrastes qui peuvent être dus à la composition chimique ou au relief mais ne permettent pas une observation de la topographie. Par conséquent, nous nous sommes principalement intéressés aux informations morphologiques données par les électrons secondaires.

En ce qui concerne la caractérisation de nos films un SEM à effet de champ à ultra haute résolution ZEISS SUPRA 40VP a été utilisé.

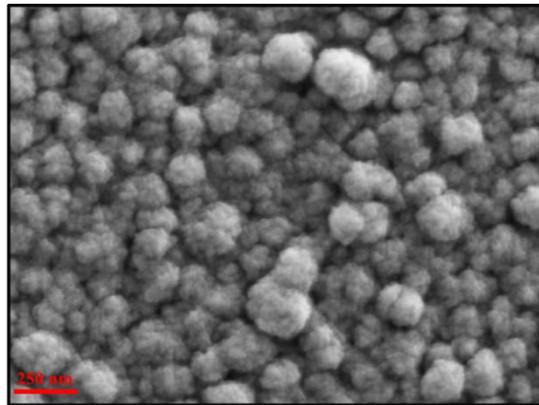


Figure II-5 : Image SEM d'un film de DNC.

La Figure II-5 montre une image SEM effectuée sur un échantillon de DNC pour des conditions standard de croissance. L'observation des images obtenues par SEM renseigne sur la morphologie de surface, la nature des particules constituant le film (cristaux, agrégats,...), ici des « ballas-like » caractéristiques du DNC [111], leur taille, et permet d'obtenir leur évolution en fonction des différents paramètres de dépôt explorés.

II.3.2 La microscopie électronique en transmission

Le microscope électronique en transmission se compose d'une colonne sous vide, d'une source d'électrons, de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques, d'un écran fluorescent, de systèmes d'acquisitions de signaux de nature variée (par exemple en imagerie : caméra CCD, en spectroscopie : détecteur EDX (pour « Electron Dispersive X ray ») et spectromètre de pertes d'énergie des électrons (EELS)) (Figure II-6). Les images et diffractions proviennent essentiellement des électrons diffusés élastiquement. Les électrons diffusés inélastiquement et dont les interactions avec la matière ont produit des électrons secondaires, Auger, rétrodiffusés, photons X, fournissent des informations spectrales sur les propriétés chimiques ou électroniques. Les tensions d'accélération appliquées aux électrons leur donnent une longueur d'onde et donc une résolution théorique de l'ordre du picomètre. Cependant les aberrations dues aux lentilles magnétiques en limite la résolution à quelques centaines de picomètres. Contrairement au SEM qui fournit des informations sur la surface des échantillons, le TEM permet d'observer l'intérieur du film ainsi que l'interface entre le substrat et le film apportant ainsi des renseignements supplémentaires sur le mode de croissance.

L'utilisation de la microscopie en transmission nécessite la préparation d'échantillons qui doivent être suffisamment minces (quelques centaines de nanomètres) pour que les électrons transmis y subissent un nombre réduit d'interactions. Par conséquent, le faisceau transmis conserve un degré satisfaisant de collimation et une dispersion énergétique réduite afin de produire sur l'écran ou le détecteur une image finale de bonne qualité.

La caractérisation de nos films a été effectuée par un TEM de chez JEOL (200 KV JEM 2011) dont la cathode en hexaborure de lanthane (LaB_6) fournit une tension maximum d'accélération de 200 kV.

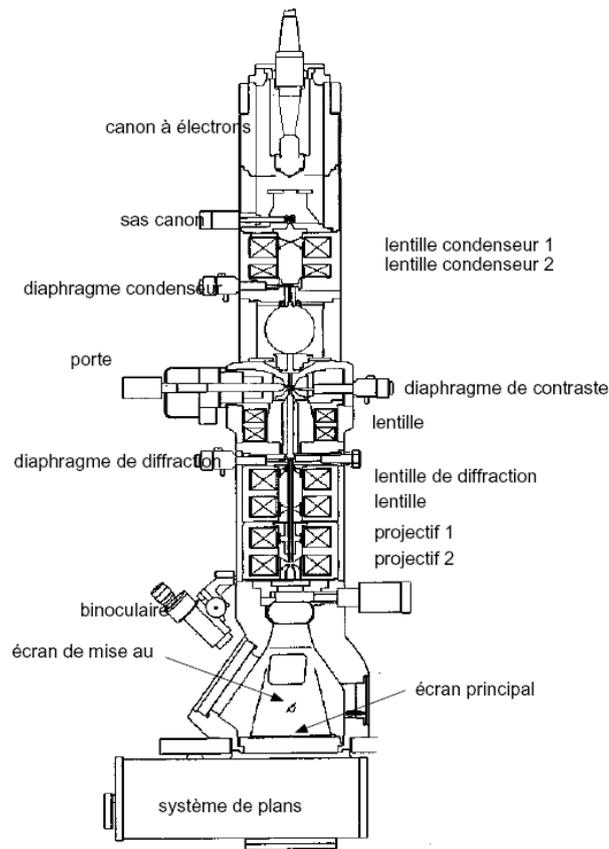


Figure II-6 : Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission [112].

Pour ces travaux les échantillons ont été préparés par découpe de tranches par faisceau d'ion focalisé (FIB pour « Focus Ion Beam »). Les images réalisées par TEM permettent de visualiser la microstructure des films de DNC, comme illustré en Figure II-7. En complément de la diffraction des rayons X ce moyen de caractérisation donne la possibilité d'accéder à une analyse plus poussée des agrégats qui constituent les films de DNC.

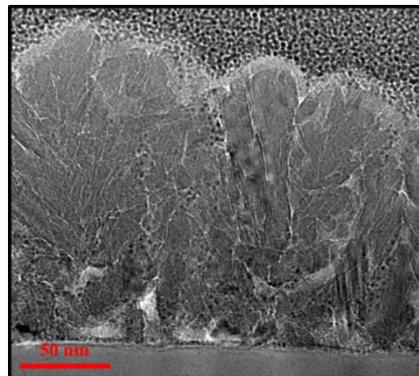


Figure II-7 : Image TEM de la section transverse d'un film de DNC.

II.3.3 La microscopie à force atomique

En 1986 G. Binnig *et al* [113] ont introduit le concept d'AFM. Le principe de l'AFM est la mesure des forces entre un fin stylet (cantilever) et la surface d'un échantillon. Les interactions entre la pointe et la surface modifient la déflexion ou la torsion oscillante ou statique du cantilever (Figure II-8). Les informations sur les déformations sont ensuite mesurées par la déviation d'un faisceau lumineux réfléchis par l'extrémité du stylet sur une photodiode. Il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM. Le mode contact, premier mode développé, correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. C'est un mode où la pointe « touche » l'échantillon. Ce type de situation engendre, sur certains types d'échantillons durs, comme le diamant, de l'usure et des déformations de la pointe qui peuvent altérer la qualité des images réalisées. Il est aussi possible de travailler en mode résonnant, frottement, élasticité, pulsé ou encore tapping. Nous nous intéresserons plus particulièrement à ce dernier mode par la suite. Les différents modes d'utilisation permettent d'obtenir des informations topographiques quantitatives de la surface d'un échantillon mais également de réaliser des mesures de forces faibles au contact ou hors contact, des mesures magnétiques et électriques, des mesures optiques en champ proche et des mesures mécaniques.

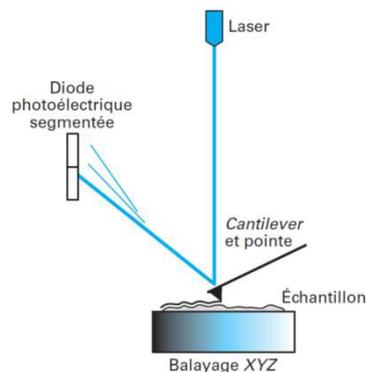


Figure II-8 : Schéma de principe d'un AFM [114].

Dans le cadre de l'analyse topographique des films de DNC le mode « tapping in air » avec un AFM de chez VEECO de type Dimension 3100 a été utilisé afin de réaliser des images de la surface des films (Figure II-9). C'est un mode résonnant non linéaire dans lequel les amplitudes sont grandes, de quelques nanomètres à 200 nm, et où la pointe est assez proche de l'échantillon, entre quelques nanomètres et 200 nm en fonction de l'amplitude de l'oscillation. Le cantilever est mis en oscillation, proche de sa fréquence de résonance, par un

matériau piézo-électrique en contact avec celui-ci. À chaque cycle d'oscillation la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Puis les variations d'amplitude d'oscillation du stylet sont mesurées par la déviation du faisceau laser. Les avantages qu'offre ce mode sont les faibles forces appliquées, le temps de contact très court et les forces de frottement presque nulles. Il permet une dimension de contact réduit par rapport au mode contact qui lui confère une excellente résolution latérale (quelque nanomètre) et vertical (inférieur au nanomètre).

Un traitement d'image effectué avec le logiciel Nanoscope Analysis™ permet de mesurer plusieurs paramètres de surface tels que les différentes rugosités Ra, Rp, Rq (ou Rrms), la taille et la distribution de tailles des motifs. Ra est définie par la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne, Rp par l'écart entre le profil moyen et la valeur maximale et Rq par l'écart quadratique moyen. C'est cette dernière qui nous intéressera plus particulièrement car elle est plus sensible aux irrégularités singulières de la surface que Ra et Rp.

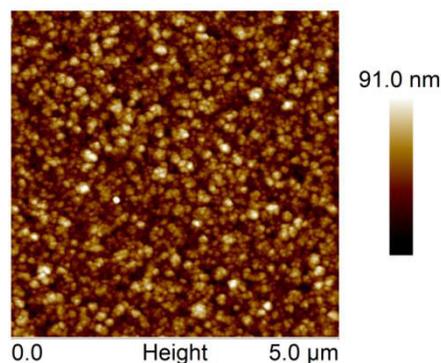


Figure II-9 : Image par AFM en mode tapping d'un film de DNC.

II.4 La spectroscopie Raman

II.4.1 Principe théorique

Un rayonnement lumineux peut interagir avec la matière en étant absorbé ou diffusé par celle-ci. L'approche quantique permet de décrire l'énergie d'un rayonnement électromagnétique en fonction de sa fréquence selon l'équation suivante :

$$E = h\nu \quad (\text{II-1})$$

où ν et E sont respectivement la fréquence et l'énergie du rayonnement considéré et h est la constante de Planck. Un faisceau lumineux de forte énergie, dans le visible par exemple, peut engendrer des transitions électroniques, rotationnelles ou vibrationnelles des molécules.

En spectroscopie Raman, dans le domaine du visible, l'énergie du rayonnement incident est très grande devant les énergies de transitions des niveaux vibrationnels ($h\nu \gg h\nu_v$). Les phénomènes de diffusion liés à la polarisabilité de la molécule sont donc prépondérants. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à se déformer et à acquérir un moment dipolaire électrique sous l'effet du champ électrique. Ce champ électrique, provenant du rayon lumineux, oscille à la même fréquence ν que le faisceau lumineux incident. Si la molécule oscille à la fréquence ν_v , et que cette oscillation entraîne un changement de la polarisabilité de la molécule, alors le champ électrique diffusé par la matière peut être de différentes natures :

- (i) Si le phénomène est élastique, le rayon lumineux est diffusé à la même longueur d'onde que le faisceau lumineux incident : c'est la diffusion Rayleigh (Figure II-10 (a)).
- (ii) Si le phénomène est inélastique, le rayon lumineux est au contraire diffusé à une fréquence supérieure ou inférieure à la fréquence du faisceau incident ($\nu + \nu_v$, $\nu - \nu_v$), cela correspond respectivement aux raies Raman dites anti-Stokes et Stokes (Figure II-10 (b) et (c)).

Une description très schématique ce phénomène peut se faire de la façon suivante. Lorsque le matériau est excité avec un photon d'énergie $h\nu$, les molécules transitent vers un état vibrationnel virtuel ν' et redescendent sur un niveau d'énergie réel inférieur, égal ou supérieur à l'état initial. La diffusion Rayleigh est la plus probable. La diffusion Raman Stokes est quant à elle favorisée par rapport à celle de type anti-Stokes. Selon le type de liaisons mis en jeu, le mode de vibration, ou les éventuels axes de symétrie de la molécule, les vibrations sont ou ne sont pas actives en spectroscopie Raman. De plus, la différence entre les longueurs d'onde incidentes et diffusées est caractéristique du type de liaison et du type d'atomes qui forme cette liaison. Par conséquent, la différence entre les deux longueurs d'onde, le plus souvent exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}), permet de réaliser une analyse chimique des échantillons.

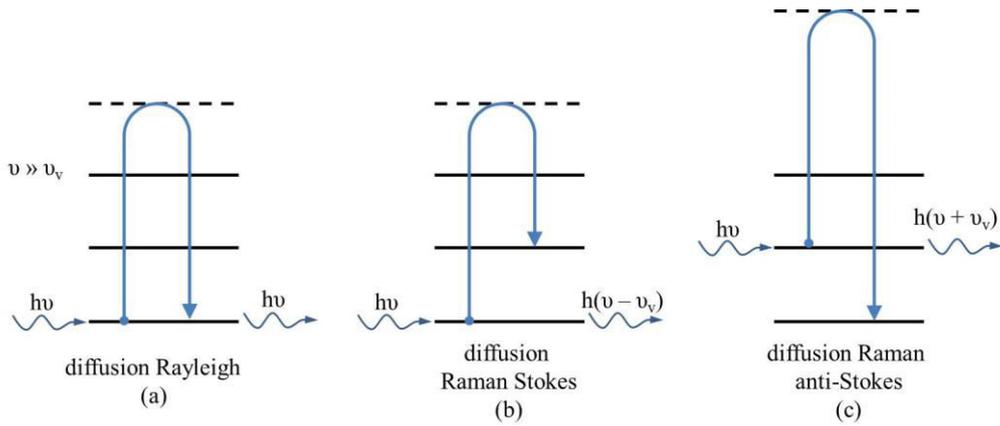


Figure II-10 : Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction d'un photon avec la matière (effet Raman).

D'autres informations qualitatives et quantitatives peuvent être obtenues à partir de l'observation et l'ajustement graphique des spectres Raman en tenant compte de l'origine des diffusions Raman Stokes. Nous traiterons de ces différents aspects dans une partie consacrée au spectre Raman des films de diamant nanocristallin.

II.4.2 Instrumentation

Les spectromètres Raman (Figure II-11 (a)) sont constitués des différents éléments suivants :

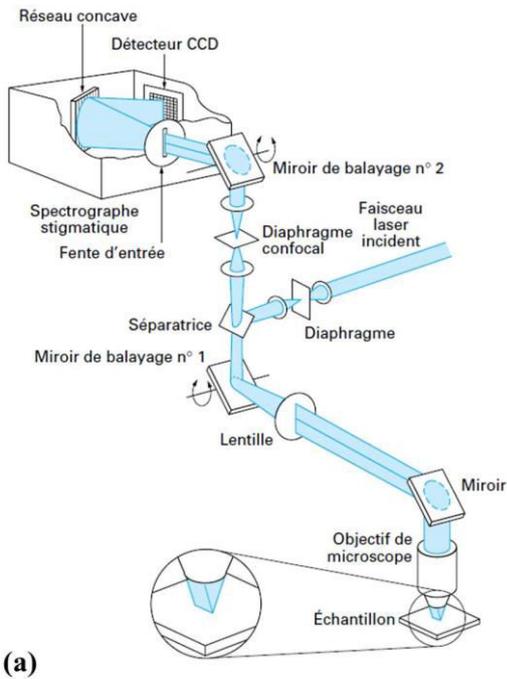


Figure II-11 : (a) Schéma d'un dispositif de spectrométrie Raman [115], (b) Spectromètre HR-800 du LSPM.

(i) une source excitatrice qui est la plupart du temps, même si les sources laser solide sont de plus en plus utilisées, un laser à gaz en raison du plus grand nombre de longueurs d'ondes accessible (hélium/néon, krypton ionisé, argon ionisé) ;

(ii) une platine porte-échantillon souvent motorisée qui offre la possibilité de déplacer automatiquement l'échantillon et de faire de l'imagerie Raman de toute la surface de l'échantillon ;

(iii) une optique de collection. Pour les systèmes de micro-analyse elle est composée d'un microscope optique permettant de focaliser le laser à la surface de l'échantillon. Le faisceau collecté après l'excitation du matériau passe alors au travers d'un filtre optique coupe bande dit « Notch » qui supprime l'émission correspondant à la diffusion Rayleigh. Un réseau ou un prisme peut aussi être utilisé pour éliminer cette émission. Lorsque le spectromètre est muni d'un système confocal, le rayonnement lumineux collecté traverse des fentes d'écartement réglable ce qui permet d'améliorer la résolution en profondeur. Il est donc possible de s'affranchir des contributions d'imperfection en profondeur ou à la surface du matériau étudié ;

(iv) un dispositif d'analyse spectrale. Celui-ci permet de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon. Le plus souvent c'est un réseau de diffraction qui joue ce rôle. Le nombre de traits qui compose le réseau définit sa dispersion. Plus le nombre est élevé, plus faible est la bande spectrale analysée mais plus grande est la résolution spectrale ;

(v) un détecteur multicanal photoélectrique CCD (pour « Charge Coupled Device »), le plus utilisé dans les spectromètres actuels, fait de silicium et possédant un faible niveau de bruit. Les CCD de dernière génération permettent d'avoir un très bon niveau de performance depuis l'UV jusqu'à des longueurs d'onde d'environ 1000 nm et possèdent également une bonne efficacité quantique ;

(vi) une électronique d'acquisition qui consiste en un système informatique permettant d'enregistrer et de traiter les données. Lors de l'acquisition sur une grande gamme spectrale, le réseau se déplace pour effectuer l'acquisition des spectres sur chaque fraction de la gamme. Les spectres sont alors enregistrés successivement puis raccordés.

Au laboratoire nous disposons d'un appareil de spectrométrie Raman HR-800 commercialisé par Jobin Yvon (Figure II-11 (b)). Celui-ci est muni d'une platine motorisée

X-Y permettant de réaliser de l'imagerie Raman d'un échantillon entier. Le dispositif dispose d'un système confocal à fente d'ouverture réglable. Un appareillage de micro-analyse multi-objectif (x10, x20, x40, x100 et x100 LWD (pour « Long Working Distance ») combiné à un détecteur CCD refroidi par un Pelletier à -70°C permet une grande sensibilité et une bonne souplesse d'utilisation. Au regard du type d'analyse effectuée, la dispersion du faisceau diffusé peut être assurée par différents réseaux (300, 1800 et $2400\text{ trait.mm}^{-1}$). Afin d'obtenir la meilleure résolution spectrale ($\approx 1\text{ cm}^{-1}$), seul le réseau $2400\text{ trait.mm}^{-1}$ a été utilisé. L'acquisition et le traitement des spectres sont réalisés avec le logiciel Labspec 5. Plusieurs sources à différentes longueurs d'ondes sont disponibles : un laser Hélium/Néon émettant à $632,8\text{ nm}$ et un laser à état solide (Coboltblue TM) dispensant un faisceau lumineux à 473 nm .

II.4.3 Spectres Raman du diamant nanocristallin

Les spectres Raman sont très riches en informations sur la pureté et la composition du matériau analysé. De plus son caractère non-destructif en fait un outil indispensable pour l'analyse structurale des films de diamant synthétisés par CVD. Les spectres des films de DNC sont composés de différents pics. Les diffusions peuvent provenir des phases cristallisées sous forme de diamant (sp^3), des phases graphitiques (sp^2), mais aussi de différents matériaux amorphes carbonés. Dans la suite de cette partie nous dressons une liste des positions spectrales des différents pics et de leur origine. Les informations relatives aux principales contributions Raman de ces films sont tirées de « Optical Properties of Diamond » [116] et des articles afférents.

II.4.3.1 Pic Raman du diamant

Les spectres Raman des films de diamant ont tous en commun un pic à $1332,5\text{ cm}^{-1}$ qui correspond au premier ordre de la diffusion Raman Stokes d'une structure carbonée non perturbée liée par des liaisons covalentes sp^3 . Les premières observations de ce pic remontent à 1930 [117, 118]. Son intensité et sa largeur à mi-hauteur renseignent sur la qualité cristalline du diamant. Typiquement la largeur à mi-hauteur du pic (FWHM pour « Full Width at Half Maximum »), d'un diamant naturel parfait est de $1,5\text{ cm}^{-1}$. Mais la présence d'un dopant tel que le bore ou l'azote conduit à un élargissement de celui-ci [116]. La présence de joints de grain conduit également au même résultat et des largeurs allant de 7 à 40 cm^{-1} ont été observées pour des films de diamant polycristallin. Notons que la position de ce pic, comme celle de tous pics liés à une diffusion Raman Stokes, n'est pas modifiée par la longueur

d'onde d'excitation utilisée pour un film donné. Cependant, elle peut être influencée par les caractéristiques intrinsèques de l'échantillon étudié, en particulier les contraintes mécaniques internes, et évoluer de quelques cm^{-1} autour de $1332,5 \text{ cm}^{-1}$.

II.4.3.2 Les pics à 1150 et 1480 cm^{-1}

Des pics situés aux alentours de 1150 et 1480 cm^{-1} ont été observés sur des spectres Raman de film de DNC depuis les années 1990 [119, 120]. L'origine de ces contributions fut l'objet de controverses durant quasiment une décennie. Ces pics ont d'abord été attribués à la diffusion Stokes de particules nanocristallines de diamant ou de diamant amorphe [119]. Puis, Ferrari *et al* [121] ont démontré l'incompatibilité de cette conception avec la théorie de densité des états vibrationnels (VDOS pour « Vibrational Density Of States»). En effet, d'une part ils observent un décalage en fréquence des modes de vibrations ν_1 (1150 cm^{-1}) et ν_3 (1480 cm^{-1}) avec la variation de la longueur d'onde d'excitation, ce qui n'est pas conciliable avec la VDOS. D'autre part, ils constatent une diminution de l'intensité des réponses Raman des modes ν_1 et ν_3 par rapport à l'intensité du pic diamant lorsque la longueur d'onde du laser diminue, ce qui une fois encore est contradictoire avec la VDOS. En effet, si les modes ν_1 et ν_3 venaient d'une phase sp^3 comme le pic du diamant, il n'y aurait pas de variation d'intensité relative entre ces trois contributions en fonction de l'énergie d'excitation de la source incidente. Ces pics Raman ont donc été assignés à un matériau polymérique carboné, le trans-polyacétylène (TPA), contenu dans les joints de grains des films de DNC, ce qui en fait la signature de cette forme de diamant [122, 123]. Le TPA possède trois modes de vibration dans le domaine spectral $900\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ [124]. Les modes ν_1 et ν_3 se situent théoriquement aux positions spectrales 1065 et 1460 cm^{-1} , respectivement. La bande ν_1 provient de la vibration d'élongation de la liaison C-C. La bande ν_3 quant à elle, résulte de la vibration d'élongation de la liaison C=C. Le mode ν_2 du TPA, située à 1291 cm^{-1} , n'est pas visible car très peu intense et souvent superposé avec le pic de diamant à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$. Les largeurs à mi-hauteur naturelles de ces bandes sont de 20 cm^{-1} .

II.4.3.3 Composantes graphitiques

Les films de DNC ne sont pas composés uniquement de diamant. Ils sont constitués de diamant et de toutes sortes de phases carbonées amorphes et cristallines. Les nano-grains de diamant eux-mêmes ne sont pas parfaits et comportent des inclusions de phases carbonées non

diamant. C'est pourquoi sur les spectres Raman des films de DNC, en plus des bandes liées au TPA, sont observées les bandes D et G du graphite à 1350 et 1580 cm^{-1} , respectivement. Les bandes D et G sont attribuées au graphite désordonné et cristallin, respectivement. La position spectrale de la bande D varie linéairement de 1310 à 1440 cm^{-1} avec le changement de longueur d'onde de la source excitatrice de 244 à 780 nm [116]. La FWHM de cette contribution peut aller de 80 à 400 cm^{-1} . Cet élargissement peut être lié à des inclusions de carbone « graphitique » (hybridé sp^2) dans les nanodiamant, à du graphite microcristallin contenant des défauts et/ou à la présence de carbone nanocristallin amorphe. La position spectrale de la bande G peut changer en fonction de l'énergie de la lumière excitatrice de 1520 à 1610 cm^{-1} . L'augmentation de la FWHM des bandes G et D résulte d'un accroissement du désordre dans ces phases. L'intensité de ces contributions est corrélée avec la quantité de phases non-diamant dans les films de DNC.

II.4.3.4 Pics de diffusion Raman sur les spectres de DNC

Le Tableau II-2 résume les principales contributions observées sur les spectres Raman de films de DNC.

Tableau II-2 : Principaux pics et bandes observés sur des spectres de film de diamant nanocristallins [116, 124].

Position [cm^{-1}]	Largeur à mi-hauteur [cm^{-1}]	Origine
1060-1200	20-200	Trans-polyacétylène vibration d'élongation de C-C [124]
1180-1250	150	Diamant amorphe ou microcristallin, carbone amorphe tétraédrique
1332,5	1,5-40	Pic Raman du Diamant 1 ^{er} ordre
1350	80-400	Bande D du graphite
1450-1500	20-150	Trans-polyacétylène vibration d'élongation de C=C [124]
1520-1610	40-200	Bande G du graphite

Notons qu'une sixième contribution située entre 1180 et 1250 cm^{-1} , observée dans d'autres travaux concernant les spectres Raman du DNC [125, 126], peut aussi être observée. Cette contribution a été attribuée à des défauts augmentant la diffusion des phonons à l'extérieur du centre de la zone de Brillouin [116] ou à la taille nanométrique des grains [127].

II.4.3.4.1 Déconvolution d'un spectre Raman de film de DNC

La présence, l'intensité, la largeur à mi-hauteur ainsi que la position spectrale de ces contributions sur le spectre Raman des films de DNC renseignent qualitativement sur la composition de ces films. Pour estimer la fraction de diamant contenue dans les films, nous avons réalisé une déconvolution des spectres Raman prenant en compte les 6 principales contributions que contient un spectre de DNC (Figure II-12).

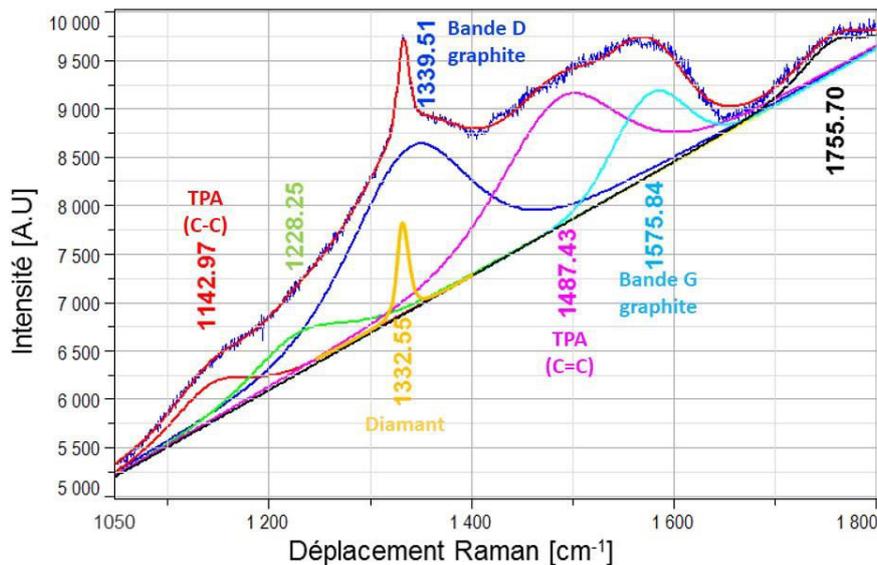


Figure II-12: Spectre Raman typique d'un film de DNC élaboré dans le réacteur Plasmodie avec les différentes contributions Raman du DNC.

En plus des contributions Raman, un signal de luminescence peut se superposer à ce spectre pour un grand nombre de film de diamant CVD. Ces bandes sont dues à la désexcitation de niveaux électroniques suite à l'irradiation par le faisceau lumineux incident. Les niveaux sont créés dans la bande interdite par des impuretés ou des défauts présents dans le diamant. Cette photoluminescence engendre sur les spectres de DNC un fond croissant qui a été pris en compte lors du traitement des spectres.

Nous utilisons une routine d'ajustement similaire à celle utilisée sur des films de DNC dans les travaux de Klauser *et al* [127]. Les fonctions utilisées pour représenter les diffusions Raman sont des pseudo-fonctions de Voigt dont le facteur de Lorentz est fixé à 0,5 pour toutes les contributions à l'exception de la bande G du graphite que nous modélisons comme fonction Gaussienne [116]. À l'aide du logiciel Labspec 5, les spectres des échantillons ont été ajustés, puis les FWHM et les aires des différents pics ont été extraites.

II.4.3.4.2 Facteur de qualité

La proportion de diamant contenue dans les films peut être estimée par le facteur de qualité f_q défini de la manière suivante [47]:

$$f_q = \left[\frac{75I_{diamant}}{75I_{diamant} + \sum I_{non-diamant}} \right] 100 \quad (II-2)$$

où $I_{diamant}$ est l'aire sous le pic Raman du diamant à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ et $\sum I_{non-diamant}$ est la somme des aires des contributions des pics provenant du TPA et des phases non-diamant qui peuvent être graphitiques ou amorphes [47, 128, 129]. La présence du coefficient 75 est dû au fait que les sections efficaces de diffusion du diamant et du graphite sont différentes. L'équation (II-2) a été définie pour une excitation à 514 nm. L'utilisation d'un laser émettant à de plus faibles longueurs d'ondes augmente l'intensité de la réponse du diamant par rapport à celle des phases amorphes carbonées ou graphitiques. Durant ces travaux une source excitatrice à 473 nm a été utilisée, et, à partir des travaux réalisés par Klauser *et al* [127] sur des films de DNC à différentes longueurs d'ondes, l'équation (II-2) a été modifiée de la façon suivante :

$$f_q = \left[\frac{60I_{diamant}}{60I_{diamant} + \sum I_{non-diamant}} \right] 100 \quad (II-3)$$

Cette relation sera utilisée, après déconvolution des spectres, pour déterminer la proportion de diamant au sein de nos films de DNC.

II.5 La diffraction des rayons X

II.5.1 Rappel théorique sur la diffraction des rayons X

La découverte des rayons X par Röntgen remonte à 1895 mais ce n'est qu'en 1912 que Laue eut l'idée d'utiliser un cristal comme réseau de diffraction. Cependant, il faut attendre 1913 pour que les premières structures cristallines simples soient déterminées par W.H. et W.L. Bragg. La XRD résulte de l'interaction entre la matière et un rayonnement X. Cette interaction donne naissance à l'émission d'un rayonnement de même longueur d'onde et de phase cohérente dans toutes les directions de l'espace. Si la diffusion est due à un électron ou à un atome il en résulte des ondes diffusées de très faible amplitude. En revanche, si la diffusion provient d'un ensemble d'atomes cela entraîne une interférence des ondes

cohérentes diffusées par chaque atome. Cette onde, dite diffractée, dépend de la structure atomique de la matière. Les directions pour lesquelles les ondes émises sont en phase sont régies par les conditions de Laue (voir Figure II-13) équivalentes à la loi de Bragg.

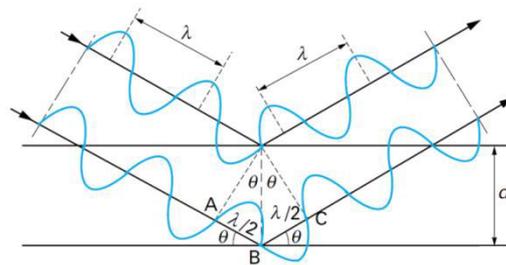


Figure II-13 : Géométrie illustrant les conditions de diffraction de rayons X par des plans cristallins (loi de Bragg) [130].

Dans le cas des matériaux cristallins la direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg. Celle-ci peut être vérifiée par analogie à la réflexion en considérant une famille de plans inter-réticulaires, désignés par leur indice de Miller (h, k, l). Par simple trigonométrie, les relations suivantes peuvent être écrites :

$$AB + CB = 2d \sin \theta \quad (\text{II-4})$$

$$AB + CB = n\lambda \quad (\text{II-5})$$

Où d est la distance inter-réticulaire séparant deux plans de même famille (h, k, l), λ est la longueur d'onde du rayonnement diffracté, θ est l'angle que fait le rayonnement avec le plan et n , nombre entier, est l'ordre de diffraction. Avec les équations (II-4) et (II-5) nous obtenons la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II-6})$$

Les directions des faisceaux diffractés dépendent donc des dimensions caractéristiques du réseau cristallin.

Dans le cas du diamant qui est un système cubique face centrée de paramètre de maille a , la distance inter-réticulaire d est égal à :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II-7})$$

Et donc la loi de Bragg s'écrit :

$$n\lambda = \frac{2a}{\sqrt{k^2 + h^2 + l^2}} \sin \theta \quad (\text{II-8})$$

II.5.2 Les diffractomètres du LSPM

Au laboratoire nous disposons d'une large gamme de diffractomètres allant du simple diffractomètre (Figure II-14 (a)) dédié à l'affinement de structures par analyse Rietveld des spectres, à des diffractomètres 4 cercles (Figure II-14 (b)) permettant l'analyse de texture.

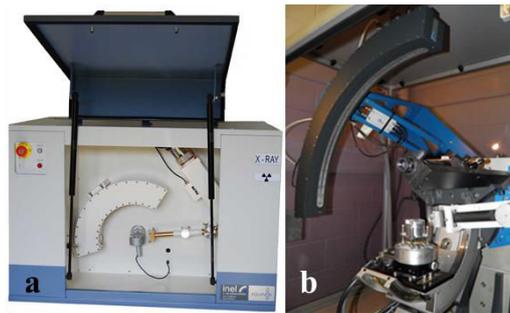


Figure II-14 : (a) Diffractomètre RX Equinox 1000 [131]; (b) diffractomètre 4 cercles Equinox 5000 [132].

Nous disposons de deux diffractomètres Equinox 1000, l'un avec une source cobalt et l'autre avec une source cuivre, émettant des rayons X aux longueurs d'onde de 1,788976 et 1,54056 Å, respectivement. Ces diffractomètres sont équipés de détecteurs sur 110° et permettent donc l'acquisition en temps réel des spectres de diffraction sur une large gamme angulaire. Ceux-ci travaillent avec un faisceau incident rasant, ce qui dans le cas de l'étude des couches minces, permet d'inhiber en partie la réponse du substrat massif. Le « 4 cercles » dispose d'une source de rayon X en cuivre. Sur ce type d'appareil, l'échantillon est soumis à deux rotations : la rotation dite polaire χ et la rotation azimutale α . En traçant l'intensité diffractée par un plan cristallographique en fonction de la position de l'échantillon $I(\chi, \alpha)$, il est possible de définir une figure de pôle du plan considéré. Enfin, en comparant les figures de

pôle des différents plans cristallographiques constituant un matériau, la présence d'une orientation préférentielle peut être détectée.

II.5.3 Analyse des spectres de diffraction

II.5.3.1 Identification des phases cristallines

Les films de DNC étant déposés sur un substrat, la première étape est de déterminer l'origine des différents pics liés à ce substrat à l'aide des fiches ICDD (pour « International Center for Diffraction Data »). Lorsque toutes les contributions du substrat ont été déterminées, les autres pics de diffraction sont donc ceux du matériau synthétisé. Une preuve de la synthèse de diamant cristallisé est donc réalisée par cette analyse qualitative des spectres de XRD lorsque les pics de diffraction correspondent à ceux du diamant cubique. Un exemple de spectre de diffraction d'un film de DNC déposé sur du silicium où les pics de diffraction des plans (111), (220) et (311) du diamant cubique ainsi que du plan (200) du silicium ont été assignés est montré Figure II-15.

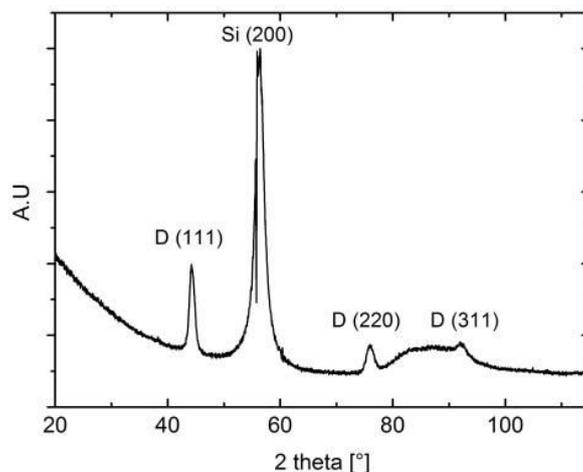


Figure II-15 : Diffractogramme d'une couche mince de DNC sur un substrat de silicium.

II.5.3.2 Calcul du paramètre de maille et de la taille des cristallites

Le paramètre de maille est donné par la formule suivante, connaissant les indices de Miller (h, k, l) du plan diffractant, la longueur d'onde λ du faisceau X incident, l'angle θ auquel le plan diffracte, dans le cas d'un système cubique :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II-9})$$

Le calcul du paramètre de maille sur les trois pics de diffraction visibles sur les diffractogrammes a été réalisé à l'aide du logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

Une estimation de la taille des cristallites, ou domaines cohérents diffractant, peut être obtenue par la formule de Scherrer donnée par l'équation (II-10) dans laquelle L est la taille des cristallites, K une constante qui dépend de la forme des cristallites, en générale égale à 0,9, λ est la longueur d'onde de la source X, β est la largeur à mi-hauteur de la raie en radian et θ est la moitié de l'angle de Bragg. Cette équation met en relation l'élargissement du pic de diffraction avec la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan diffractant. Cependant, cette méthode considère que les imperfections du réseau du type déformations, contraintes et dislocations ne contribuent pas à l'élargissement des pics de diffraction, ce qui n'est pas toujours le cas.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-10})$$

Monshi *et al* [133] ont montré que lorsqu'ils appliquent cette équation à plusieurs pics de diffraction d'un même diffractogramme de nano-cristallite, la taille obtenue diffère de presque un facteur trois en fonction du pic de diffraction utilisé pour le calcul. Ils ont donc proposé une modification à la formule de Scherrer permettant une meilleure détermination de la taille des nano-cristallites. L'équation de Scherrer modifiée est basée sur le fait qu'il est possible de diminuer l'erreur et d'obtenir une valeur moyenne de L en utilisant la méthode des moindres carrés [133]. L'équation (II-10) peut se récrire de la façon suivante :

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos \theta}\right) \quad (\text{II-11})$$

En traçant $\ln(\beta)$ en fonction de $\ln(1/\cos \theta)$ pour plusieurs pics de diffraction et en réalisant l'ajustement par une droite de ce tracé, l'ordonnée à l'origine permet de déterminer L .

Enfin, la forme des pics de diffraction est mieux décrite par une fonction Voigt qui est la convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne. En première approximation, nous pouvons considérer que l'élargissement de la partie Gaussienne est relatif aux contraintes et l'élargissement de la partie Lorentzienne est dû à la taille des cristallites. Ces derniers sont

pris en compte dans la méthode de Rietveld [134]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé corresponde au diffractogramme expérimental. Actuellement le logiciel MAUD utilise ce type de modification de la formule de Scherrer et tient compte de l'élargissement expérimental de l'appareil pour réaliser une simulation précise des diffractogrammes. Les différents paramètres comme la taille des cristallites et le paramètre de maille sont obtenues au terme de la procédure d'ajustement.

II.6 Caractérisations électrique

Le principe de la mesure de résistance électrique par la méthode 4 pointes, dont un schéma de principe est montré en Figure II-16, est le suivant. Un courant I est injecté sur les pointes externes (1 et 4) à l'aide d'une source de courant, ce qui crée une variation de potentiel électrique. Une tension V peut alors être mesurée entre les deux pointes internes (2 et 3). Les mesures de potentiel sont effectuées pour plusieurs valeurs de courants appliqués et la régression linéaire de ces caractéristiques I - V permet d'obtenir la valeur de la résistance électrique du matériau.

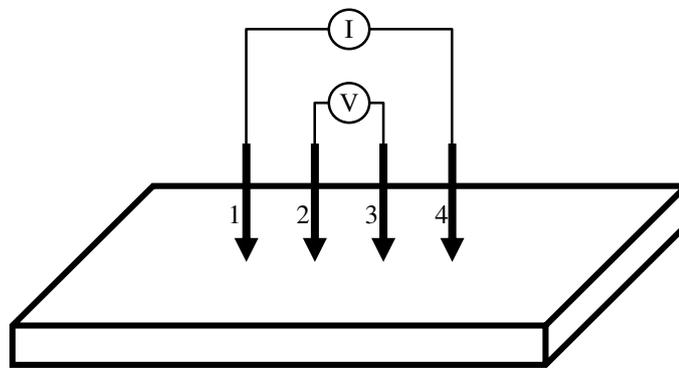


Figure II-16 : Schéma de principe de la mesure de la résistance électrique par la méthode 4 pointes.

Pour l'étude des films de DNC, des contacts ohmiques ont été réalisés entre les pointes et la couche de diamant. Ces contacts sont formés d'une couche de titane et d'or de 20 et 150 nm d'épaisseur, respectivement, recuit à une température de 550°C.

Les mesures ont été réalisées dans le cadre d'une collaboration avec l'Institut d'Electronique de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), Unité Mixte de Recherche CRNS 8520, par M. Ali Soltani maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

II.7 Caractérisation *in situ* des films par interférométrie par réflectance laser

De nombreux travaux ont montré l'intérêt de la caractérisation optique de la surface d'un échantillon au cours de sa croissance. C'est un moyen très efficace pour analyser et comprendre les mécanismes de croissance des films de diamant CVD en temps réel. L'observation de films de diamant en cours de croissance par ellipsométrie monochromatique ou spectroscopique a permis par exemple d'étudier la germination du diamant sur du silicium au cours de la phase de nucléation assisté par polarisation (BEN) [135]. Cette méthode est également un bon moyen d'obtenir des informations relatives aux propriétés optiques du film et d'estimer la vitesse de croissance. Néanmoins, cet outil nécessite un dispositif expérimental lourd et parfois difficile à adapter aux différents modèles de réacteur de croissance. Les chercheurs se sont donc orientés vers le développement d'autres méthodes de caractérisations optiques *in situ* moins coûteuses et plus faciles à mettre en œuvre. Parmi ces techniques on trouve la pyrométrie interférentielle qui utilise le pyromètre équipant généralement les bûches d'élaboration pour la mesure de température. Combinée à une modélisation rigoureuse, cette technique permet d'estimer la vitesse de croissance et de déterminer les propriétés optiques du film de diamant [73, 136, 137]. Il est aussi possible d'acquérir des informations sur l'étape de nucléation [138] et la rugosité des films [139, 140]. Cependant l'emploi de la pyrométrie interférentielle, que ce soit à l'aide d'un pyromètre monochromatique, nécessitant la connaissance de l'émissivité du matériau, ou bien d'un appareil bichromatique, n'est pas adaptée à l'étude de la croissance de film de DNC à basse température en raison de la faible émissivité de la surface et des faibles épaisseurs déposées au regard des longueurs d'ondes dans l'infrarouge généralement utilisées.

D'autres méthodes fondées sur la mesure de la diffusion élastique et la réflectance de la lumière [141, 142] sont a priori mieux adaptées au monitoring de la synthèse de films de diamant à basse température. Moyennant une modélisation des phénomènes physiques, elles permettent d'appréhender les mécanismes de croissance, à partir des premières étapes de nucléation jusqu'à l'épaississement des films continus [143-146]. De plus, les techniques basées sur les mesures de réflectance d'un système film/substrat sont, d'un point de vue instrumentation, très aisées à mettre en œuvre car elles nécessitent simplement l'usage d'une source lumineuse, typiquement un laser émettant dans le visible, et d'une photodiode permettant de collecter l'onde lumineuse réfléchi par le système.

Des travaux sur l'interférométrie par réflectance laser (LRI) appliquée à la croissance de films de diamant ont déjà été publiés par Catledge *et al* [146]. Les auteurs se sont intéressés à la réflexion et à la diffusion de la lumière au cours de croissances multi-étapes de films de diamant ayant des rugosités élevées. Les mesures effectuées leur ont permis, à partir de la période des interférences, de déterminer la vitesse de croissance et de contrôler *in situ* l'épaisseur du film déposé. La décroissance de l'intensité des maxima d'interférence renseigne également sur l'évolution de la rugosité du film. Néanmoins, dans ces travaux, le caractère absorbant du film de diamant et du substrat ont été négligés conduisant à une interprétation de la diminution de l'intensité moyenne de l'onde réfléchie uniquement provoquée par la rugosité ainsi qu'à une petite incertitude dans la relation reliant la période des interférences à l'épaisseur du film. Dans les travaux de Delfaure *et al* [147], la réflectance de l'ensemble film/substrat a été modélisée en tenant compte de la rugosité et du coefficient d'extinction du film. Cette approche permet de bien pressentir la croissance des films continus mais ne prend pas en compte les étapes de nucléation allant jusqu'à la coalescence du film. Or, avant la formation d'un film continu, la surface du substrat n'est pas intégralement recouverte de diamant et il convient donc de tenir compte du fait que le dépôt est constitué de particules de diamant isolées au sein d'une matrice de vide [148]. Pour cela il est nécessaire d'utiliser l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman [149].

II.7.1 Réflectance du système film/substrat

La partie suivante conduisant à l'expression de la réflectance d'un système film/substrat est tirée de la thèse de Fabien Bénédic [73].

La réflectance résultante $R_{\lambda}^{\text{sys}}(\alpha_i)$ pour une onde monochromatique polarisée arbitrairement peut s'écrire de la manière suivante [150] :

$$R_{\lambda}^{\text{sys}}(\alpha_i) = R_{\lambda}^{\text{sys}} \sin^2 \alpha_i + R_{\lambda}^{\text{sys}} \cos^2 \alpha_i \quad (\text{II-12})$$

où R_{λ}^{sys} et R_{λ}^{sys} sont les réflectances pour les composantes perpendiculaire (s) et parallèle (p) du champ électrique \vec{E} de l'onde incidente, et α_i est l'angle instantané entre ce vecteur et le plan d'incidence.

La trace du vecteur champ électrique \vec{E} étant généralement une ellipse, l'énergie moyenne émise par le système et à laquelle la photodiode est sensible, est alors obtenue en moyennant la réflectance instantanée $R_\lambda^{\text{sys}}(\alpha_i)$ sur toutes les valeurs de α_i entre 0 et 2π :

$$\overline{R_\lambda^{\text{sys}}} = \frac{1}{2} (R_{S_\lambda^{\text{sys}}} + R_{P_\lambda^{\text{sys}}}) \quad (\text{II-13})$$

Cette relation exprime le fait que nous considérons la réflexion du système comme isotrope, sans polarisation préférentielle. Les réflectances $R_{S_\lambda^{\text{sys}}}$ et $R_{P_\lambda^{\text{sys}}}$ des deux composantes du champ électrique doivent à présent être calculées.

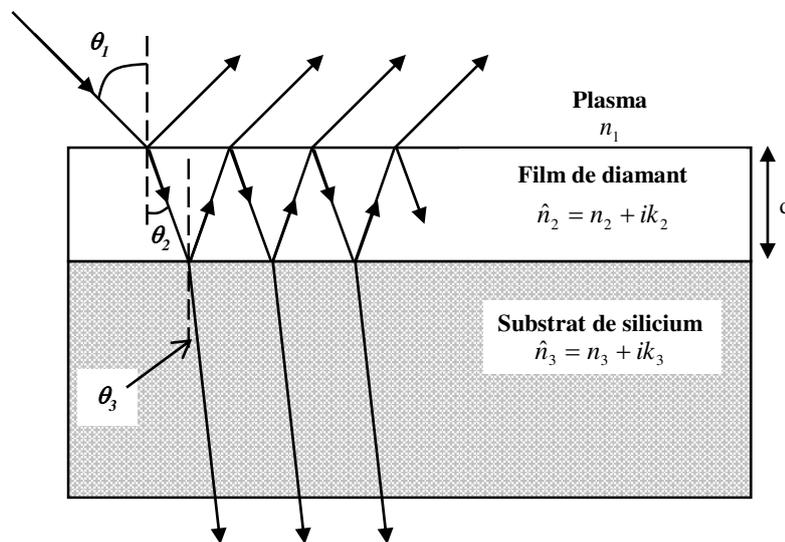


Figure II-17 : Représentation schématique de la réflexion et de la transmission d'une onde lumineuse à travers un système film de diamant/substrat de silicium.

Pour la suite, nous adoptons les notations suivantes pour les indices optiques complexes des trois milieux intervenant dans le calcul des réflectances (Figure II-17) :

- n_1 est l'indice réel du plasma $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$ en contact avec le système film/substrat, supposé optiquement mince (milieu 1)
- $\hat{n}_2 = n_2 + ik_2 = n_2(1 + i\kappa_2)$ est l'indice complexe du film de diamant d'épaisseur d (milieu 2), avec n_2 l'indice réel et k_2 le coefficient d'extinction
- $\hat{n}_3 = n_3 + ik_3 = n_3(1 + i\kappa_3)$ est l'indice complexe du film de diamant d'épaisseur supposé optiquement infinie (milieu 3), avec n_3 l'indice réel et k_3 le coefficient d'extinction

L'angle d'incidence est noté θ_1 , les angles de réfraction au niveau des deux interfaces sont θ_2 et θ_3 .

Les lois de la réfraction de Snell-Descartes permettent d'écrire :

$$\hat{n}_m \sin \theta_m = \hat{n}_n \sin \theta_n \quad (\text{II-14})$$

avec $(m,n) = (1,2), (2,3)$ et $(1,3)$ pour tenir compte de la réfraction sur les deux interfaces.

Par commodité nous pouvons écrire $\hat{n} \cos \theta_m$ sous forme complexe:

$$\hat{n}_m \cos \theta_m = u_m + iv_m \quad (\text{II-15})$$

avec $m = 2$ pour la couche de diamant et $m = 3$ pour le substrat de silicium.

Par la relation (II-14) avec $n = 1$, la relation (II-15) peut s'écrire de la façon suivante :

$$u_m + iv_m = \sqrt{\hat{n}_m^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_1} \quad (\text{II-16})$$

Puis, par indentification de la partie réel et imaginaire avec $\hat{n}_m = n_m(1 + i\kappa_m)$ la relation (II-16) permet de déterminer les couples (u_m, v_m) pour $m = 2$ et $m = 3$ en arrivant aux équations suivantes:

$$2u_m^2 = n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1 + \left((n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^2 + 4n_m^4 \kappa_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-17})$$

et

$$2v_m^2 = -n_m^2(1 - \kappa_m^2) + n_1^2 \sin^2 \theta_1 + \left((n_m^2(1 - \kappa_m^2) - n_1^2 \sin^2 \theta_1)^2 + 4n_m^4 \kappa_m^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-18})$$

Les réflectances Rs_λ^{sys} et Rp_λ^{sys} sont données par :

$$Rs_\lambda^{\text{sys}} = rs_\lambda^{\text{sys}} \cdot rs_\lambda^{\text{sys}*} \quad \text{et} \quad Rp_\lambda^{\text{sys}} = rp_\lambda^{\text{sys}} \cdot rp_\lambda^{\text{sys}*} \quad (\text{II-19})$$

avec rs_λ^{sys} et rp_λ^{sys} les coefficients globaux de réflexion des champs électriques associés aux composantes s et p sur le système film/substrat et $rs_\lambda^{\text{sys}*}$, $rp_\lambda^{\text{sys}*}$ leurs complexes conjugués.

Les coefficients rs_{λ}^{sys} et rp_{λ}^{sys} sont donnés, dans le cas de la réflexion sur un système film/substrat, par les relations suivantes [150] :

$$rs_{\lambda}^{sys} = \frac{rs_{12} + rs_{23} \exp(i\phi_{\lambda})}{1 + rs_{12}rs_{23} \exp(i\phi_{\lambda})} \quad (\text{II-20})$$

$$rp_{\lambda}^{sys} = \frac{rp_{12} + rp_{23} \exp(i\phi_{\lambda})}{1 + rp_{12}rp_{23} \exp(i\phi_{\lambda})} \quad (\text{II-21})$$

où (rs_{12} et rs_{23}) et (rp_{12} et rp_{23}) sont respectivement les coefficients de réflexion de Fresnel des composantes s et p du champ électrique incident sur les deux interfaces plasma/diamant et diamant/ silicium :

$$rs_{mn} = \frac{\hat{n}_m \cos \theta_m - \hat{n}_n \cos \theta_n}{\hat{n}_m \cos \theta_m + \hat{n}_n \cos \theta_n} \quad (\text{II-22})$$

$$rp_{mn} = \frac{\frac{\cos \theta_m}{\hat{n}_m} - \frac{\cos \theta_n}{\hat{n}_n}}{\frac{\cos \theta_m}{\hat{n}_m} + \frac{\cos \theta_n}{\hat{n}_n}} \quad (\text{II-23})$$

avec $(m,n) = (1,2)$ et $(2,3)$.

La fonction ϕ_{λ} qui représente le déphasage de l'onde monochromatique s'écrit en fonction de l'épaisseur d :

$$\phi_{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda} d \hat{n}_2 \cos \theta_2 = \eta_{\lambda} \cdot (u_2 + iv_2) \quad (\text{II-24})$$

avec $\eta_{\lambda} = \frac{4\pi}{\lambda} d$.

Nous déduisons des équations (II-19), (II-22) et (II-23) les réflectances R_s^{sys} et R_p^{sys} :

$$R_s^{\text{sys}} = \frac{|rs_{12}|^2 + rs_{12}rs_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rs_{12}^*rs_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rs_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))}{1 + rs_{12}^*rs_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rs_{12}rs_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rs_{12}|^2|rs_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))} \quad (\text{II-25})$$

et

$$R_p^{\text{sys}} = \frac{|rp_{12}|^2 + rp_{12}rp_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rp_{12}^*rp_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rp_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))}{1 + rp_{12}^*rp_{23}^* \exp(-i\phi_\lambda^*) + rp_{12}rp_{23} \exp(i\phi_\lambda) + |rp_{12}|^2|rp_{23}|^2 \exp(i(\phi_\lambda - \phi_\lambda^*))} \quad (\text{II-26})$$

qui peuvent, à l'aide des relations (II-15) et (II-22) à (II-24) se mettre sous la forme suivante :

$$R_s^{\text{sys}} = \frac{(Xs^2 + Ys^2)\exp(v_2\eta_\lambda) + (Zs^2 + Ws^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + As \cos(u_2\eta_\lambda) + Bs \sin(u_2\eta_\lambda)}{\exp(v_2\eta_\lambda) + (Xs^2 + Ys^2)(Zs^2 + Ws^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + Cs \cos(u_2\eta_\lambda) + Ds \sin(u_2\eta_\lambda)} \quad (\text{II-27})$$

et

$$R_p^{\text{sys}} = \frac{(Xp^2 + Yp^2)\exp(v_2\eta_\lambda) + (Zp^2 + Wp^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + Ap \cos(u_2\eta_\lambda) + Bp \sin(u_2\eta_\lambda)}{\exp(v_2\eta_\lambda) + (Xp^2 + Yp^2)(Zp^2 + Wp^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + Cp \cos(u_2\eta_\lambda) + Dp \sin(u_2\eta_\lambda)} \quad (\text{II-28})$$

En annexe 0 et A.2 sont données les expressions des coefficients X_j , Y_j , Z_j , W_j , A_j , B_j , C_j et D_j qui sont fonction des constantes optiques des trois milieux et de l'angle d'incidence.

Ces relations nous donnent la réflectance du système film/substrat en fonction des propriétés optiques des différents matériaux, dans le cas d'une onde lumineuse monochromatique incidente polarisée arbitrairement irradiant un échantillon composé d'une couche mince et d'un substrat épais. Il apparait que la réflectance moyenne totale du système est une fonction de l'indice du plasma, des indices complexes du film de diamant et du substrat, de la longueur d'onde du laser, de l'angle d'incidence et de l'épaisseur du film, $\overline{R_\lambda^{\text{sys}}} = f(n_1, \hat{n}_2, \hat{n}_3, \lambda, \theta_1, d)$. Ainsi, si l'on connaît les propriétés optiques du film et du substrat, la seule inconnue est l'épaisseur du film qu'il est possible de déterminer à partir d'une courbe expérimentale de réflectance enregistrée en cours de croissance. Cependant, comme énoncé précédemment, avant la coalescence le dépôt ne forme pas encore un film continu. Il est donc nécessaire de modéliser cette couche inhomogène comme un milieu effectif dont les propriétés optiques sont une combinaison des propriétés du diamant et du vide. La réflectance devient alors une fonction de l'indice complexe effectif \hat{n} de cette couche.

II.7.2 Théorie des milieux effectifs

Avant la phase de coalescence, la couche est donc composée de vide et de diamant dont les proportions changent au cours de la croissance. De ce fait les propriétés optiques de ce « film effectif » doivent être déterminées.

II.7.2.1 Le facteur de remplissage

Pour simuler les premiers instants de la croissance, nous nous sommes inspirés de la théorie développée par Barrat et al [138] basée sur les travaux de Molinari *et al* [151] et de Jiang *et al* [152]. Un schéma des premiers germes présents à la surface du substrat avant coalescence est montré Figure II-18.

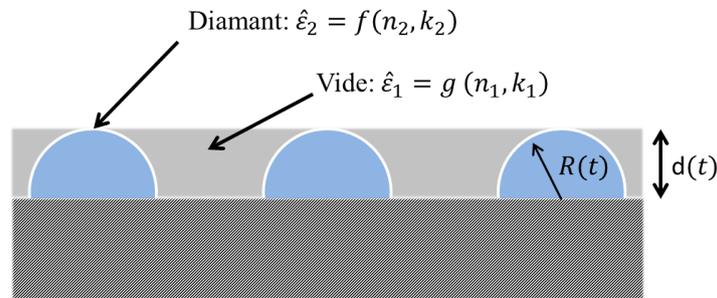


Figure II-18 : Schéma représentant les premiers grains de diamant présents à la surface du substrat avant la phase de coalescence du film.

Les cristallites peuvent être considérées comme N demi-sphères identiques de rayon $R(t)$ distribuées aléatoirement sur le substrat. Nous pouvons alors calculer à chaque instant t la surface $S(t)$ recouverte par l'ensemble des nucléi de diamant :

$$S(t) = 1 - e^{-N\pi R(t)^2} \quad (\text{II-29})$$

où $R(t)$ est le rayon d'une particule de diamant à chaque instant. $S(t)$ est obtenu par la probabilité qu'un point d'une unité de surface ne soit pas recouvert par un germe de rayon $R(t)$.

Ensuite, la surface $S(t)$ recouverte par les particules de diamant par unité de surface à chaque instant est intégrée sur le rayon compris entre 0 et $R(t)$. Ainsi le volume total des cristallites par unité de surface $V(t)$ à tout moment est obtenu par la relation suivante :

$$V(t) = \int_0^{R(t)} 1 - e^{-N\pi(R^2 - x^2)} dx \quad (\text{II-30})$$

En isolant le premier terme et en effectuant le changement de variable $u = R(t)\sqrt{N\pi}$ dans l'équation (II-30), nous pouvons écrire :

$$V(t) = R(t) - \left(\frac{e^{-N\pi R(t)^2}}{\sqrt{N\pi}} \right) \int_0^{R(t)\sqrt{N\pi}} e^{u^2} du \quad (\text{II-31})$$

Le facteur de remplissage $Q(t)$ peut alors être défini comme le ratio entre le volume $V(t)$ de diamant et le volume total du film. Comme nous raisonnons par unité de surface, le volume total n'est autre que $R(t)$. Nous avons donc :

$$Q(t) = \frac{V(t)}{R(t)} \quad (\text{II-32})$$

$Q(t)$ est finalement obtenu à partir de l'équation (II-31) :

$$Q(t) = 1 - \left(\frac{e^{-N\pi R(t)^2}}{R(t)\sqrt{N\pi}} \right) \int_0^{R(t)\sqrt{N\pi}} e^{u^2} du \quad (\text{II-33})$$

Ce qui permet de connaître à chaque instant de la croissance la proportion de diamant et de vide dans le film.

II.7.2.2 Indice effectif

Nous savons que la constante diélectrique complexe d'un matériau $\hat{\epsilon}$ peut s'exprimer en fonction de son indice optique complexe de la manière suivante :

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (\text{II-34})$$

avec

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (\text{II-35})$$

et

$$\epsilon'' = 2nk \quad (\text{II-36})$$

où ϵ' et ϵ'' sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique et n et k sont respectivement la partie réelle et imaginaire de l'indice optique.

Dans les travaux de Bruggeman [149] sur les propriétés diélectriques des matériaux à polyphasiques, il est montré qu'il est possible d'exprimer la constante diélectrique d'une couche composée d'une matrice contenant des inclusions d'un autre matériau, en fonction des constantes diélectriques des deux phases. Il définit ainsi la constante diélectrique effective. En

considérant en première approximation, que les cristallites sont des sphères. Ainsi, dans le cadre d'inclusion sphérique, traité dans un espace Euclidien de dimension $n = 3$ et pour un mélange de m phases nous pouvons écrire [149]:

$$\sum_m f_m \frac{\hat{\epsilon}_m - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_m + (n-1)\hat{\epsilon}} = \sum_m f_m \frac{\hat{\epsilon}_m - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_m + 2\hat{\epsilon}} = 0 \quad (\text{II-37})$$

où f_m est la fraction de matériau m , $\hat{\epsilon}_m$ est la constante diélectrique complexe du matériau m et $\hat{\epsilon}$ est la constante diélectrique effective du film. Dans notre situation, le film constitué de deux phases dont leur proportion respective sont données par le facteur de remplissage $Q(t)$. L'équation (II-37) s'écrit donc en fonction de $Q(t)$ de la manière suivante :

$$\frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_2 + 2\hat{\epsilon}} Q(t) + \frac{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}}{\hat{\epsilon}_1 + 2\hat{\epsilon}} (1 - Q(t)) = 0 \quad (\text{II-38})$$

où $\hat{\epsilon}_2$ et $\hat{\epsilon}_1$ sont respectivement les constantes diélectriques du diamant et du plasma. Comme ce dernier est considéré comme optiquement équivalent au vide, $\hat{\epsilon}_1 = 1$. Cela nous permet d'écrire l'équation (II-38) comme un polynôme du second degré de variable $\hat{\epsilon}$:

$$2\hat{\epsilon}^2 + \hat{\epsilon}[\hat{\epsilon}_2(1 - 3Q(t)) + (3Q(t) - 2)] - \hat{\epsilon}_2 = 0 \quad (\text{II-39})$$

Connaissant $\hat{\epsilon}_2$, en supposant n_2 et k_2 constant, et Q à chaque instant, l'équation (II-39) peut être résolue. Nous pouvons ainsi déterminer $\hat{\epsilon}$.

Ainsi, ϵ' et ϵ'' sont déterminés par identification de la partie réel et imaginaire dans l'équation (II-39), puis n et k sont calculés par les équations (II-35) et (II-36).

La théorie des milieux effectifs développée par Bruggeman permet ainsi de connaître à chaque instant les propriétés optiques de la couche effective lorsque le film de diamant n'a pas encore coalescé. Lors de la simulation de la réflectance de l'ensemble film/substrat durant la croissance de film de DNC, c'est donc l'indice du film effectif qui a été utilisé.

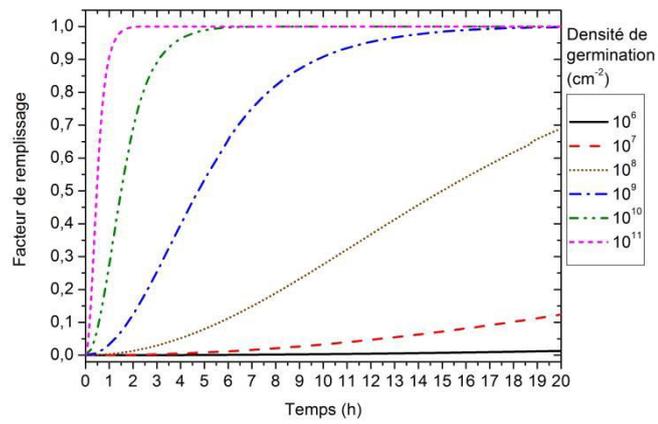
II.7.3 Application à l'interférométrie par réflectance laser

Maintenant que d'un point de vue théorique, la réponse optique d'un système composé d'une couche mince sur un substrat épais irradié par une source laser monochromatique a été déterminée, les moyens techniques à mettre en œuvre pour obtenir la réflectance du système en fonction du temps sont présentés.

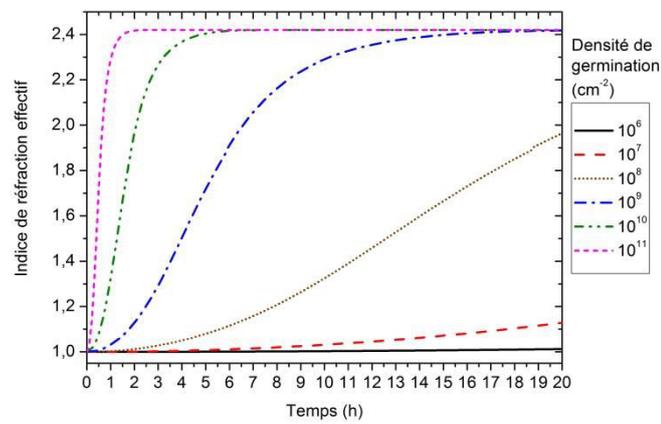
II.7.3.1 Simulation de la réflectance du système film/substrat

Un programme a été développé sous Matlab™ pour simuler la réflectance d'un système film/substrat en tenant compte de la théorie des milieux effectifs. Les paramètres d'entrée sont : la longueur d'onde du laser (λ), l'angle d'incidence du rayon lumineux (θ_i), l'indices de réfraction n du plasma ($n_1 = 1$), de la couche en croissance (n_2, k_2) et du substrat (n_3, k_3), la vitesse de dépôt (v), le temps d'incubation (t_0) et la densité de germination (N). Pour chaque pas de temps le facteur de remplissage (Q) de la couche puis l'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) effectifs sont calculés. La Figure II-19 montre une simulation de l'évolution du coefficient de remplissage, de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de la couche effective durant la croissance d'un film de diamant sur un substrat de silicium pour différentes densités de germinations.

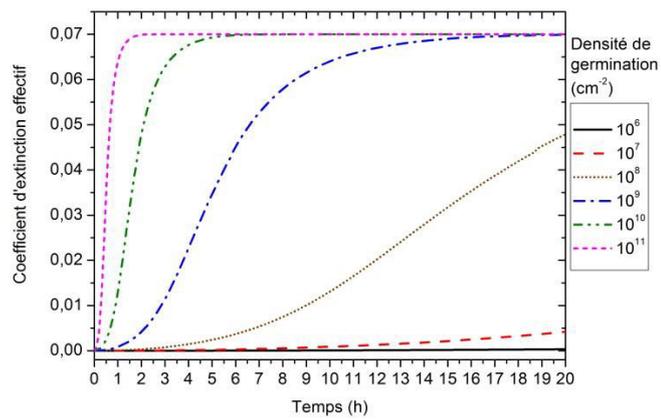
Cette simulation permet de mettre en évidence l'importance de partir d'un substrat possédant une densité de nucléation élevée compte-tenu des vitesses de croissance relativement faible de notre procédé (environ 40 nm.h^{-1}). Par exemple, une densité de nucléation de $N = 10^9 \text{ cm}^{-2}$ nécessite un temps de dépôt de 16 h pour obtenir un film continu correspondant à $Q = 1$. Il est donc primordial d'initier une croissance à partir de substrats ayant des densités de nucléation assez élevées, typiquement 10^{10} ou 10^{11} cm^{-2} , afin d'obtenir un film continu en quelques heures seulement.



(a)



(b)



(c)

Figure II-19 : (a) facteur de remplissage de la couche effective, (b) indice de réfraction effectif, (c) coefficient d'extinction effectif, en fonction du temps pour plusieurs densités de germination N , calculées pour $n_1 = 1$; $n_2 = 2,42$; $k_2 = 0,07$; $n_3 = 3,995$; $k_3 = 0,012$; $\nu = 40 \text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$; $\theta_l = 45^\circ$ et $t_0 = 0 \text{ h}$.

Par ailleurs, ces simulations montrent que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction suivent la même évolution que le facteur de remplissage Q dont ils dépendent. Ainsi, lorsque $Q = 1$ les valeurs de n et k de la couche effective correspondent à celles du diamant.

Une fois les propriétés optiques effectives du film obtenues en fonction de $Q(t)$, la réflectance à chaque instant du diamant en croissance sur le substrat de silicium peut être aussi simulée pour différentes densités de germination Figure II-20.

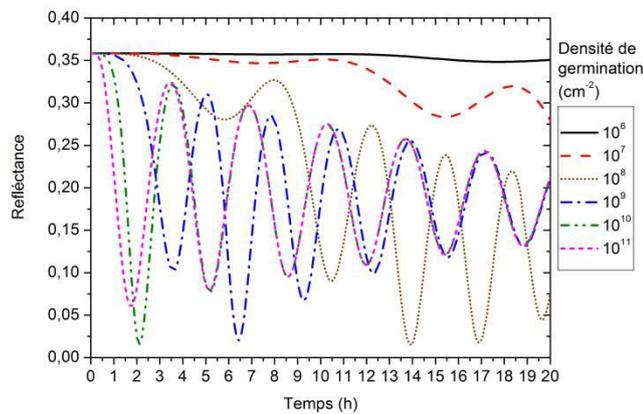


Figure II-20 : Simulations de la réflectance du système film/substrat pour différentes densités de germination N , calculées pour $n_1 = 1$; $n_2 = 2,42$; $k_2 = 0,07$; $n_3 = 3,995$; $k_3 = 0,012$; $v = 40 \text{ nm.h}^{-1}$; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$; $\theta = 45^\circ$ et $t_0 = 0 \text{ h}$.

L'allure de la courbe de réflectance est, elle aussi, fortement influencée par la densité de germination. Tout d'abord, pour $N = 10^6 \text{ cm}^{-2}$, le phénomène d'interférence ne se produit pas en raison de la trop faible quantité de diamant présent à la surface du substrat qui fait que l'indice optique effectif de la couche reste quasiment égal à celui du plasma même après 20 h de dépôt (Figure II-19 (b)). Quand $N = 10^7 \text{ cm}^{-2}$, le volume de diamant est suffisant pour observer quelques interférences. Dès que $N \geq 10^8 \text{ cm}^{-2}$, la réflectance du système film/substrat présente des maximums et des minimums plus marqués. C'est le signe que des phénomènes d'interférence se produisent et que l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k de la couche effective se rapprochent des valeurs du diamant (Figure II-19 (b) et (c)). Nous pouvons déduire de ces simulations que les temps auxquels la première interférence destructive (temps du premier minimum de la réflectance) se produit sont de 5,8, 3,6, 2,1 et 1,7 h pour des densités de germination de 10^8 , 10^9 , 10^{10} et 10^{11} cm^{-2} , respectivement. Nous

constatons donc une forte dépendance de ce temps caractéristique avec la densité de germination.

II.7.3.2 Ajustement des courbes d'interférométrie

C'est lors de l'étape d'ajustement des courbes de réflectance que nous obtenons la vitesse de croissance (v) du film de DNC déposé et la densité de germination (N). L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche de DNC peuvent être légèrement modifiés durant le processus d'ajustement car les propriétés optiques dépendent de sa pureté. Nous procédons donc à l'ajustement de la courbe expérimentale par la courbe théorique en modifiant v , n_2 , k_2 , N et t_0 .

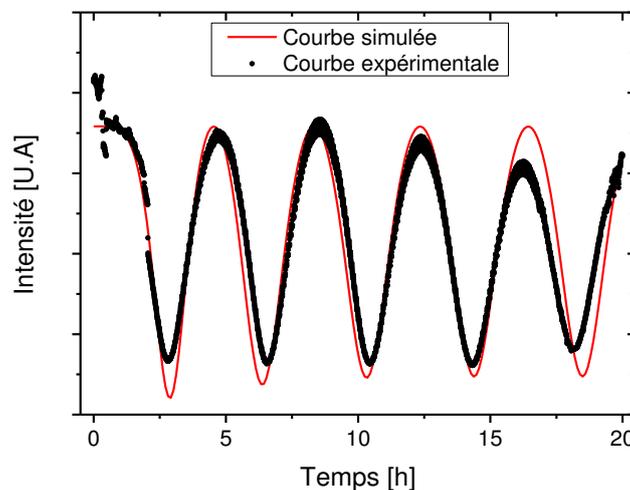


Figure II-21 : Meilleur ajustement entre la réflectance théorique et les données expérimentales pour le film de DNC déposés pendant 20h. Paramètres : $N = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $n_2 = 2,42$, $k_2 = 10^{-4}$, $n_3 = 3,995$, $k_3 = 0,012$, $v = 33,7 \text{ nm.h}^{-1}$ et $t_0 = 0$.

La Figure II-21 illustre le bon ajustement entre la courbe calculée et les valeurs expérimentales de réflectance pour un film de DNC déposé pendant 20 h sur un substrat de Si prétraité par abrasion ultrasonique, à 0,35 mbar, 3 kW dans un mélange de gaz composé de 96,5% de H_2 , 2,5% de CH_4 et 1% de CO_2 , une température de substrat de 400°C et à une distance des sources de 95 mm. Une vitesse de croissance v de $33,7 \text{ nm.h}^{-1}$ associée à une épaisseur d de 674 nm obtenue au bout de 20h de dépôt ont pu ainsi être estimées. La densité de germination N est dans le même temps estimées à $5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, ce qui correspond aux valeurs habituellement trouvées pour la méthode d'ensemencement par abrasion du substrat dans une solution contenant de la poudre de diamant [72]. Dans la suite nous appellerons cette méthode « ajustement des courbes ».

II.7.3.3 Estimation de la densité de nucléation

La procédure d'ajustement entre la courbe théorique de réflectance et les données expérimentales est l'une des méthodes permettant d'estimer la densité de nucléation. Pour autant, cette procédure d'ajustement nécessite souvent des méthodes numériques complexes et longues pour minimiser l'erreur entre les courbes, basées par exemple sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Si nous nous intéressons seulement à l'estimation de la densité de nucléation, une méthode plus simple et directe doit être privilégiée.

Comme nous l'avons évoqué, Figure II-20 illustre que, pour des valeurs données de l'indice de réfraction du diamant et de la vitesse de croissance, la position du premier minimum de l'oscillation de la réflectance dépend de la densité de nucléation. Les temps théoriques de la première oscillation de la courbe de réflectance pour différentes valeurs de vitesse de croissance comprises entre 30 et 40 nm.h⁻¹ peuvent être ainsi reportés en fonction de la densité de nucléation (Figure II-22). Connaissant la vitesse de croissance des films par une mesure d'épaisseur *ex situ*, il est donc possible de déterminer la densité de nucléation à partir de ces courbes en pointant le temps correspondant au 1^{er} minimum de la courbe de réflectance expérimentale. Dans la suite de l'étude, nous appellerons cette méthode « abaque ».

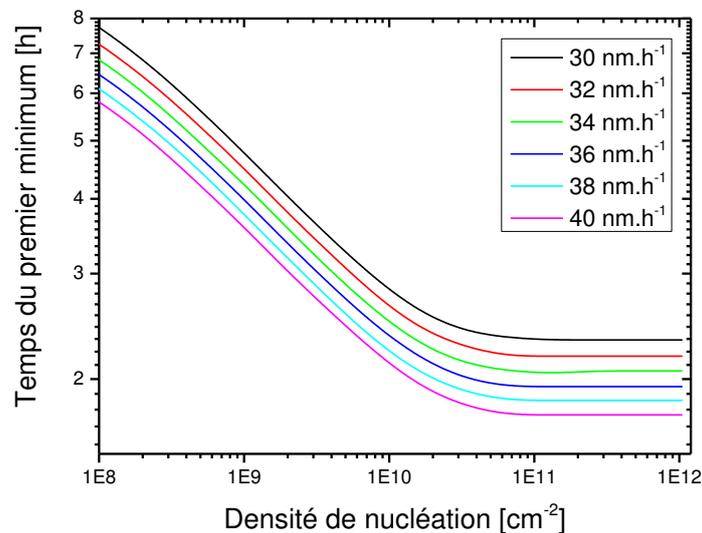


Figure II-22 : Temps théorique du premier minimum de l'oscillation de la courbe de réflectance en fonction de la densité de nucléation pour différentes vitesses de croissance entre 30 et 40 nm.h⁻¹ avec $n_2 = 2,42$.

II.7.3.4 Dispositif d'acquisition

Un schéma de principe du dispositif de mesures est présenté Figure II-23.

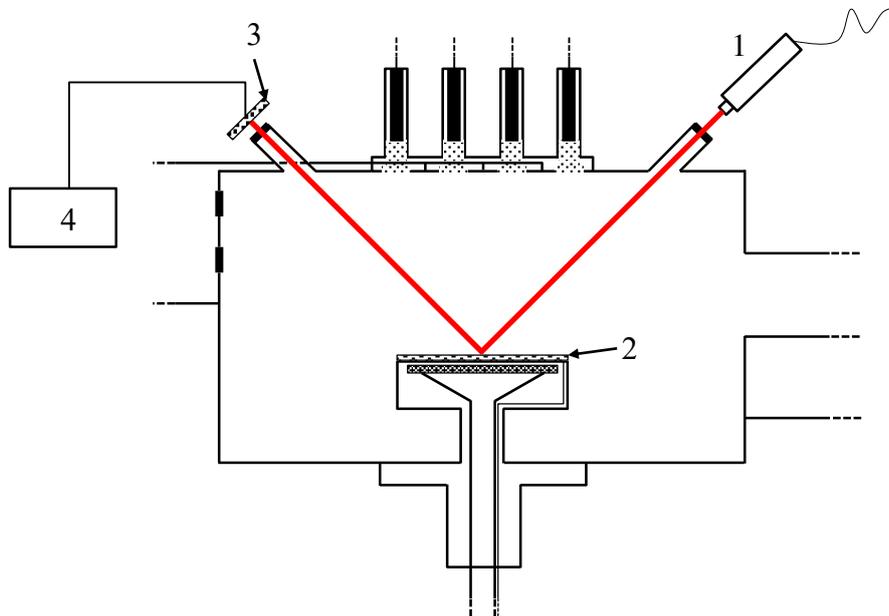


Figure II-23 : Schéma de principe du dispositif de mesures LRI.

La source lumineuse utilisée est un laser Hélium-Néon (Figure II-23 (1)). Celui-ci émet un faisceau monochromatique à 632,8 nm et délivre une puissance d'environ 4 mW. Le rayon réfléchi par le système film/substrat (2) passe au travers d'un filtre passe-bande avant d'être collecté par une photodiode (3). Le filtre permet de sélectionner la longueur d'onde du laser en limitant le bruit optique ambiant. La photodiode est connectée à un ordinateur (4) par un boîtier d'acquisition commercialisé par « National Instruments ». Une interface LabVIEW™ permet d'échantillonner et d'enregistrer le signal envoyé par la photodiode pour ensuite le traiter sous Matlab™. Nous pouvons donc observer *in situ* les oscillations du signal lorsqu'il y a effectivement croissance et la vitesse de dépôt peut être évaluée en temps réel à partir de la pseudo-période des oscillations. En effet, pour un déphasage de 2π , correspondant à une période d'interférence, l'équation (II-24) peut s'écrire :

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{\hat{n}^2 - \sin^2\theta_1}} \quad (\text{II-40})$$

Ainsi, en supposant l'indice du diamant réel égal à 2,42, et en prenant la longueur d'onde du laser égale à 632,8 nm, avec un angle d'incidence du laser de $\theta_1 = 55^\circ$, l'épaisseur du film correspondant à une oscillation est $d \approx 140$ nm.

II.8 Mesures *ex situ* de l'épaisseur des films

En plus de la LRI, des mesures d'épaisseur *ex situ* ont été effectuées par deux autres méthodes : (i) la réflectance spectrale, ou réflectométrie UV – visible, (ii) la méthode par « prise de masse ». Contrairement à la LRI et à la mesure par « prise de masse » qui sont des mesures ponctuelle unique et moyenne, respectivement, la réflectométrie est une mesure ponctuelle mais qui offre la possibilité de réaliser un profil d'épaisseur sur tout l'échantillon.

II.8.1 Mesures par réflectométrie UV – visible

Le phénomène physique sur lequel cette technique repose est le phénomène d'interférences comme pour la LRI à la différence que dans le cas de la réflectométrie, les mesures sont réalisées avec un angle par rapport à la normal $\theta_l = 0^\circ$. Comme montré précédemment dans l'équation (II-24), le déphasage de l'onde lumineuse dépend de la longueur d'onde, de l'indice optique complexe et de l'épaisseur. Dans le cas de la réflectométrie, le film a une épaisseur constante qui peut être déterminée en faisant varier la longueur d'onde et en considérant l'indice optique connu.

Un système NanoCalc™ de chez Ocean Optics™ a été utilisé pour réaliser l'acquisition et le traitement des données de réflectométrie. Afin de simuler des courbes de réflectance en fonction de la longueur d'onde, les indices de réfraction du film et du substrat, en les considérant constants sur le domaine spectral, ont été renseignés. A noter que les coefficients d'extinction du film et du substrat n'ont pas été pris en compte. Etant donné que l'angle d'incidence est nul par rapport à la normale, les contributions des polarisations parallèles et perpendiculaires de l'onde lumineuse sont identiques. Ainsi, l'équation (II-13) devient :

$$\overline{R_\lambda^{\text{sys}}} = R_{s_\lambda^{\text{sys}}} = R_{p_\lambda^{\text{sys}}} \quad (\text{II-41})$$

La réflectance totale du film peut être calculée par l'équation (II-25) ou (II-26) pour $\theta_l = 0$, $k_2 = 0$ et $k_3 = 0$, c'est à dire sans les contributions des coefficients d'extinctions du film et du substrat.

Dans ce qui suit nous montrons que les résultats obtenus pour l'épaisseur des films sont peu impactés par les valeurs des coefficients d'extinction. Un exemple de réflectance mesurée et simulée d'un film de DNC déposé sur un substrat de silicium est montré Figure II-24.

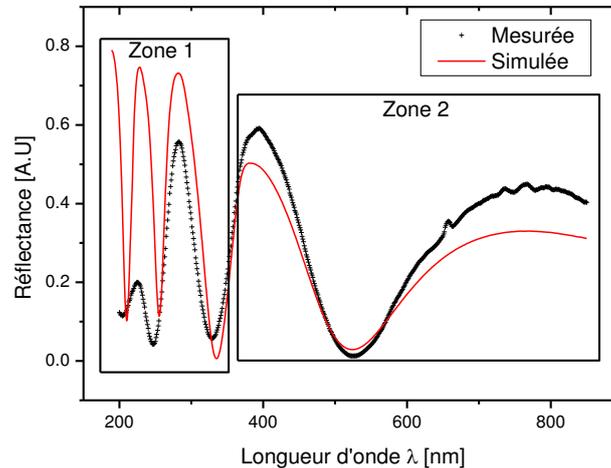


Figure II-24: Réflectance mesurée et simulée pour un film de DNC déposé sur un substrat de Si.

Trois étapes sont nécessaires afin d'obtenir la valeur de l'épaisseur du film de DNC. Premièrement, une mesure de la réflectance du substrat seul est effectuée sur le domaine spectral 200-850 nm. Celle-ci permet de prendre en compte par la suite l'effet de ce dernier sur la réflectance de l'ensemble film/substrat. Une mesure est ensuite réalisée sur le film de DNC déposé sur le silicium. Enfin, la réflectance théorique du système DNC/silicium est calculée. Une différence importante peut être observée entre les réflectances expérimentale et simulée entre 200 et 350 nm (zone 1 Figure II-24) qui est liée au fait que le coefficient d'extinction du DNC est très élevé à 200 nm et diminue fortement avec l'augmentation de la longueur d'onde. Par conséquent, afin d'obtenir une valeur d'épaisseur de film de DNC fiable par réflectométrie, l'ajustement de la réflectance expérimentale par la réflectance simulée a été réalisé dans le domaine spectral 350-850 nm (zone 2 Figure II-24), sachant que la pseudo-période des oscillations est l'élément important permettant de mesurer l'épaisseur.

II.8.2 Mesure de l'épaisseur par prise de masse

Cette mesure est comme son nom l'indique basée sur la mesure de la masse de matériau déposé lors de la croissance. Dans un premier temps, la surface sur laquelle le film croît est calculée en utilisant la masse du substrat avant dépôt, son épaisseur et sa masse

volumique. Nous considérons que la quantité de diamant déposé sur les faces latérales du substrat est négligeable devant la quantité déposée sur la face supérieure. Nous obtenons ainsi la surface de dépôt $S_{dépôt}$ suivante :

$$S_{dépôt} = \frac{m_{avant}}{\rho_{substrat} \times d_{substrat}} \quad (\text{II-42})$$

où m_{avant} est la masse de substrat avant le dépôt, $\rho_{substrat}$ et $d_{substrat}$ sont respectivement la masse volumique et l'épaisseur du substrat. De la même manière et connaissant la masse volumique du diamant et la masse de l'ensemble film/substrat après la croissance nous avons :

$$d_{diam} = \frac{m_{après} - m_{avant}}{S_{dépôt} \times \rho_{diam}} \quad (\text{II-43})$$

où $m_{après}$ est la masse de l'ensemble film/substrat et ρ_{diam} est la masse volumique de diamant. A partir des équations (II-42) et (II-43) nous obtenons l'épaisseur de diamant déposé, notée d_{diam} :

$$d_{diam} = \frac{m_{après} - m_{avant}}{\rho_{diam}} \times \frac{\rho_{substrat} \times d_{substrat}}{m_{avant}} \quad (\text{II-44})$$

Cette méthode permet de déterminer l'épaisseur du dépôt uniquement lorsque le film ne s'est pas délaminé. Une masse volumique de $3,51 \text{ g.cm}^{-3}$ a été utilisée pour le DNC. Concernant les différents substrats utilisés, des masses volumiques de $2,33$, $3,2$ et 8 g.cm^{-3} ont été employées pour le silicium, le Si_3N_4 et l'acier inoxydable, respectivement.

Chapitre III : Etude de la synthèse de films de diamant nanocristallin à basse température

Dans ce chapitre, nous cherchons tout d'abord une fenêtre de conditions expérimentales nous permettant d'obtenir des films de DNC homogènes sur 4 pouces, de bonne qualité et avec des vitesses de croissance compatibles avec les épaisseurs de films requises pour les applications visées. Nous entendons par bonne qualité, des films dont les propriétés morphologiques et structurales sont caractéristiques du diamant nanocristallin, c'est-à-dire un matériau le plus pur possible, dont la croissance est gouvernée par la germination secondaire et donc possédant une faible rugosité de surface (≤ 20 nm) avec une taille de grains nanométrique (≤ 20 nm). Les propriétés électriques des films en fonction de la taille des cristallites et de la morphologie des agrégats sont également examinées. Les caractéristiques et le mode de croissance des couches de DNC obtenues à basse température sont ensuite comparés aux films de DNC synthétisés par le procédé de croissance « classique » à haute température dans un réacteur à cavité résonnante.

Après avoir défini au préalable une condition expérimentale de croissance répondant à nos objectifs, une étude de l'influence de quatre méthodes de prétraitement des substrats sur la densité de germination et l'épaisseur limite des dépôts, à partir de laquelle la délamination est observée, est menée.

Nous avons par la suite cherché à diminuer la température de la surface de l'échantillon pendant la croissance jusqu'à 130°C, en diminuant la puissance micro-onde injectée dans le réacteur. Dans cette partie, l'influence des deux paramètres température/puissance sur les caractéristiques des films ainsi que sur leur vitesse de croissance sont discutées. Nous avons, entre autres, cherché à améliorer la qualité des films en modifiant la composition du mélange gazeux.

Ensuite, les aspects énergétiques et cinétiques de la croissance sont étudiés. Ces investigations doivent permettre de quantifier l'énergie nécessaire pour déposer du diamant nanocristallin à différentes puissances micro-ondes et comparer l'efficacité de notre système de dépôt par rapport aux autres réacteurs de croissance de film de DNC fonctionnant à haute ou basse température.

Enfin, les connaissances acquises sur le réacteur de dépôt DAA nous permettront d'explorer la croissance à basse température sur de nouveaux types de substrats comme le nitrure de silicium, l'acier inoxydable ou encore le polytétrafluoroéthène (Téflon™). Ces différents matériaux présentent en effet des caractéristiques qui peuvent compromettre la synthèse des films de DNC en utilisant des procédés de MWPACVD conventionnels fonctionnant à haute température en cavité résonnante. Ainsi, le téflon possède une température de fusion relativement basse, l'acier inoxydable a un fort coefficient de dilatation thermique et est susceptible de promouvoir la phase graphitique, et le nitrure de silicium a une faible conductivité thermique.

III.1 Influence de la pression et de la distance entre le substrat et les sources plasma sur la croissance du diamant nanocristallin à 400 °C

Cette étude s'inscrit dans une logique de compréhension phénoménologique et de contrôle de la croissance de film de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie par une caractérisation approfondie des couches obtenues dans différentes conditions. Il s'agit notamment de mener une étude systématique en faisant varier certains paramètres du procédé afin d'appréhender les potentialités de ce réacteur de dépôt. L'optimisation de la vitesse de croissance et l'obtention d'une homogénéité et d'une qualité satisfaisantes des films sur des substrats de 4 pouces ont guidé les premiers pas de cette étude.

III.1.1 Conditions expérimentales de croissance

Comme énoncé précédemment (paragraphe II.2), le réacteur Plasmodie dispose de 7 paramètres d'entrée sur lesquels il est possible d'intervenir. Dans le cadre de cette étude préliminaire 5 ont été fixés et une étude paramétrique sur la pression et la distance entre le substrat et les sources plasma a été réalisée. D'autres paramètres, comme la température du substrat, la puissance micro-onde injectée, le débit des gaz et la méthode d'ensemencement feront l'objet d'une étude approfondie par la suite. L'étude des 2 paramètres précités se justifie par le fait que nous sommes en présence d'un plasma de diffusion à faible pression, et par conséquent la pression et la position du porte échantillon sont susceptibles d'avoir une influence importante sur la croissance. La pression au sein du réacteur agit sur la quantité d'espèces de croissance et de gravure disponibles. De plus, elle gouverne leur libre parcours

moyen, ce qui influence directement les réactions chimiques liées aux collisions entre les particules et l'énergie cinétique et interne des espèces. De surcroît, la modification de la pression dans l'enceinte du réacteur plasma est susceptible d'engendrer des modifications du profil de température du gaz.

Pour discerner les effets de la pression et de la distance entre le substrat et les sources plasma, pour chaque position du porte échantillon des croissances ont été réalisées pour 4 pressions. Les substrats de silicium ont tous étéensemencés avec la solution contenant des nanodiamants de 25 nm par centrifugation (chapitre II, paragraphe II.1, solution Van Moppes™). Les paramètres du procédé fixés pour cette étude sont : une puissance micro-onde injectée de 3 kW, une température de substrat de 400 °C et un mélange gazeux composé de 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total de 50 sccm [105]. Les croissances ont été effectuées aux quatre pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar. Les distances maximale et minimale entre les sources plasma et le substrat sont de 115 mm et 45 mm, respectivement, soit un débattement de 70 mm. Des croissances ont ainsi été réalisées pour les 4 pressions aux distances de 115, 105, 95, 85, 75, 65, 55, 50 et 45 mm.

III.1.2 Vitesse de croissance

Les vitesses de croissance présentées Figure III-1 sont des moyennes effectuées par la mesure d'épaisseur par réflectométrie tous les 5 mm sur toute la surface de l'échantillon divisé par le temps total de croissance.

En fonction de la position, des vitesses de croissance comprises entre 21 et 30 nm.h⁻¹ à 0,25 mbar sont obtenues. À 0,35 mbar la vitesse de croissance varie entre 25 et 52 nm.h⁻¹. En augmentant la pression à une valeur de 0,45 mbar la vitesse est comprise entre 28 et 62 nm.h⁻¹. Enfin à 0,55 mbar la vitesse évolue entre 25 et 55 nm.h⁻¹.

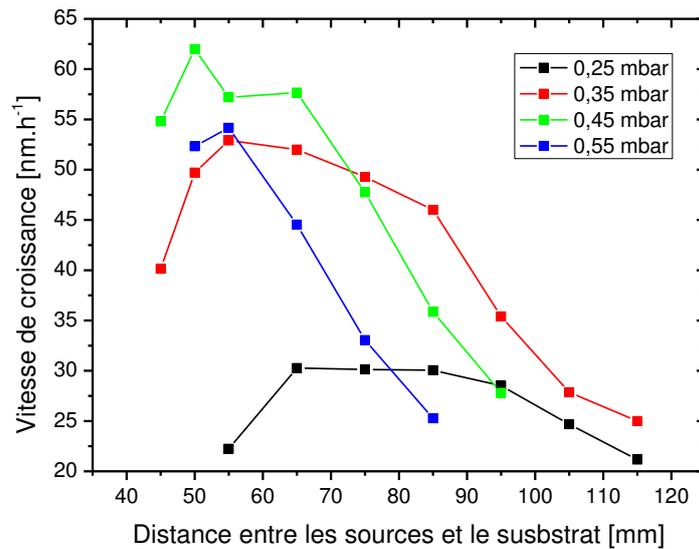


Figure III-1 : Vitesse de croissance moyenne des films déposés aux pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar à des distances des sources plasma de 115, 105, 95, 85, 75, 65, 55, 50 et 45 mm.

Les vitesses obtenues sont globalement inférieures d'un facteur 10 aux vitesses de croissance de films de DNC élaborés à haute température en cavité résonnante qui peuvent aller jusqu'à plusieurs $\mu\text{m.h}^{-1}$ [153]. Néanmoins, la gamme de vitesse de dépôt déterminée ici est semblable à celle reportée dans la littérature dans le cas de croissance de film de DNC à basse pression à des températures inférieures à 400 °C [89].

Deux grandes tendances sont observées. Pour chaque pression la vitesse de croissance augmente lorsque la distance entre le porte substrat et les sources diminue pour atteindre un maximum avant de décroître. Ce maximum de vitesse ne se situe pas dans la même zone pour les différentes pressions. Ainsi, le maximum de vitesse à 0,25 mbar est observé à une distance de 65 mm. Pour 0,35 mbar il est à 55 mm. À une pression de travail de 0,45 mbar il se situe à 50 mm des sources. Le maximum de vitesse est atteint de plus en plus près des sources au fur et à mesure que l'on augmente la pression (entre 0,25 et 0,45 mbar). Cependant, à 0,55 mbar le maximum de vitesse est a priori obtenu plus loin des sources, à savoir 55 mm, que pour une pression de 0,45 mbar. Il est intéressant de voir que, suivant la position du substrat, une augmentation de pression n'entraîne pas nécessairement un accroissement de la vitesse de croissance. Plusieurs travaux ont cependant montré qu'une augmentation de la pression du mélange gazeux occasionnait une hausse de la vitesse de dépôt dans des réacteurs de MWPACVD à cavité résonnante [7, 153, 154].

Nous voyons qu'indépendamment de la distance entre l'échantillon et les sources, la vitesse de croissance à la pression de 0,55 mbar est plus faible qu'à 0,45 mbar. Nous pouvons directement assigner ce phénomène au type de plasma utilisé. En effet, nous utilisons un plasma de diffusion, c'est-à-dire que nous initions un plasma élémentaire en dessous de chaque source coaxiale dans lequel sont créées les différentes espèces réactives. Ensuite, les électrons, les atomes, les radicaux, les ions et les molécules diffusent dans toute l'enceinte du réacteur. Ainsi, plus la pression est élevée et plus les espèces créées dans chaque plasma élémentaire vont subir des collisions et éventuellement se recombinaison ou former différentes espèces ne participant pas nécessairement à la croissance du diamant. Cependant les films croissent plus lentement à 0,25 mbar qu'à 0,35 mbar. Pour ces faibles pressions, il semble que les espèces actives diffusent jusqu'à la surface de l'échantillon, mais sont en quantité moindre qu'à plus haute pression, d'où une vitesse de croissance plus faible. Cela met en évidence la complexité des plasmas de diffusion qui mettent en concurrence des espèces de croissance et de gravure et génèrent une compétition, en fonction de la pression, entre la capacité de ces espèces à diffuser avant de se recombinaison et la quantité d'espèces disponibles pour la croissance/gravure des films de DNC.

Les variations de pression et de distance entre les sources et le porte échantillon engendrent ainsi des évolutions de vitesse de croissance pouvant aller jusqu'à un facteur 3. Il paraît donc possible d'optimiser la vitesse de croissance en choisissant le bon couple pression/position. Pour autant, d'autres caractéristiques des films, telles que l'homogénéité sur 4 pouces, la morphologie, la rugosité de surface, doivent également être sondées et maîtrisées.

III.1.3 Microstructure et pureté

III.1.3.1 Morphologie et rugosité des films

Les images SEM des films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar à des distances des sources plasma de 115, 105, 95, 85, 75, 65 et 55 mm sont présentés Figure III-2.

Différentes tendances peuvent être observées. Pour les films déposés à haute pression, 0,45 et 0,55 mbar, et loin des sources, à 115-105 et 95 mm, respectivement, les couches présentent des morphologies très éloignées de celles habituellement observées pour le DNC. Ces trois films présentent en effet de fortes proportions de phases graphitiques comme développé plus en détails dans le paragraphe III.1.3.3. La taille des agglomérats visibles en

surface est relativement faible et peu uniforme, et les films sont inhomogènes en épaisseur, voire discontinus. Comme ce type de morphologie a été obtenue dès 95 mm pour 0,55 mbar, des dépôts à une distance plus élevée n'ont pas été réalisés. Ces conditions expérimentales non explorées correspondent aux domaines marqués par des croix dans la Figure III-2.

Nous observons sur les autres clichés deux types de morphologies. À 0,25 et 0,35 mbar de 115 à 95 mm, à 0,45 mbar à 95 et 85 mm, mais aussi pour les films déposés à 0,55 mbar de 85 à 65 mm, la surface des films est granulaire et laisse apparaître des agglomérats de type « ballas-like » pour lesquels aucune cristallite facettée n'est observée. Ces morphologies sont typiques des films de DNC, dont la croissance est gouvernée par la germination secondaire. Les couches se composent ainsi d'agrégats polycristallins globuleux, qui peuvent être formés par la croissance radiale de particules sphérulitiques [111, 155, 156].

Lorsque les films sont déposés à des distances plus faibles des sources, nous observons des agglomérats légèrement facettés de taille sub-micrométrique. Ceci est confirmé par les clichés TEM de la Figure III-3. En effet, sur la Figure III-3 (a) quatre agrégats de type « ballas-like » d'une vingtaine de nanomètres (0,25 mbar, 115 mm) sont observés, tandis que sur la Figure III-3 (b) (0,25 mbar, 65 mm) les quatre agrégats sont beaucoup plus facettés et ont une taille de plus de 100 nm.

Nous remarquons aussi que lorsque la distance entre les sources et le substrat diminue la cristallinité et la taille des agglomérats augmentent en passant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Notons que, quelle que soit la position, les films déposés à 0,25 et 0,35 mbar sont formés d'agglomérats de même taille, alors que lorsque la pression augmente de 0,45 et 0,55 mbar, la taille des agrégats diminue.

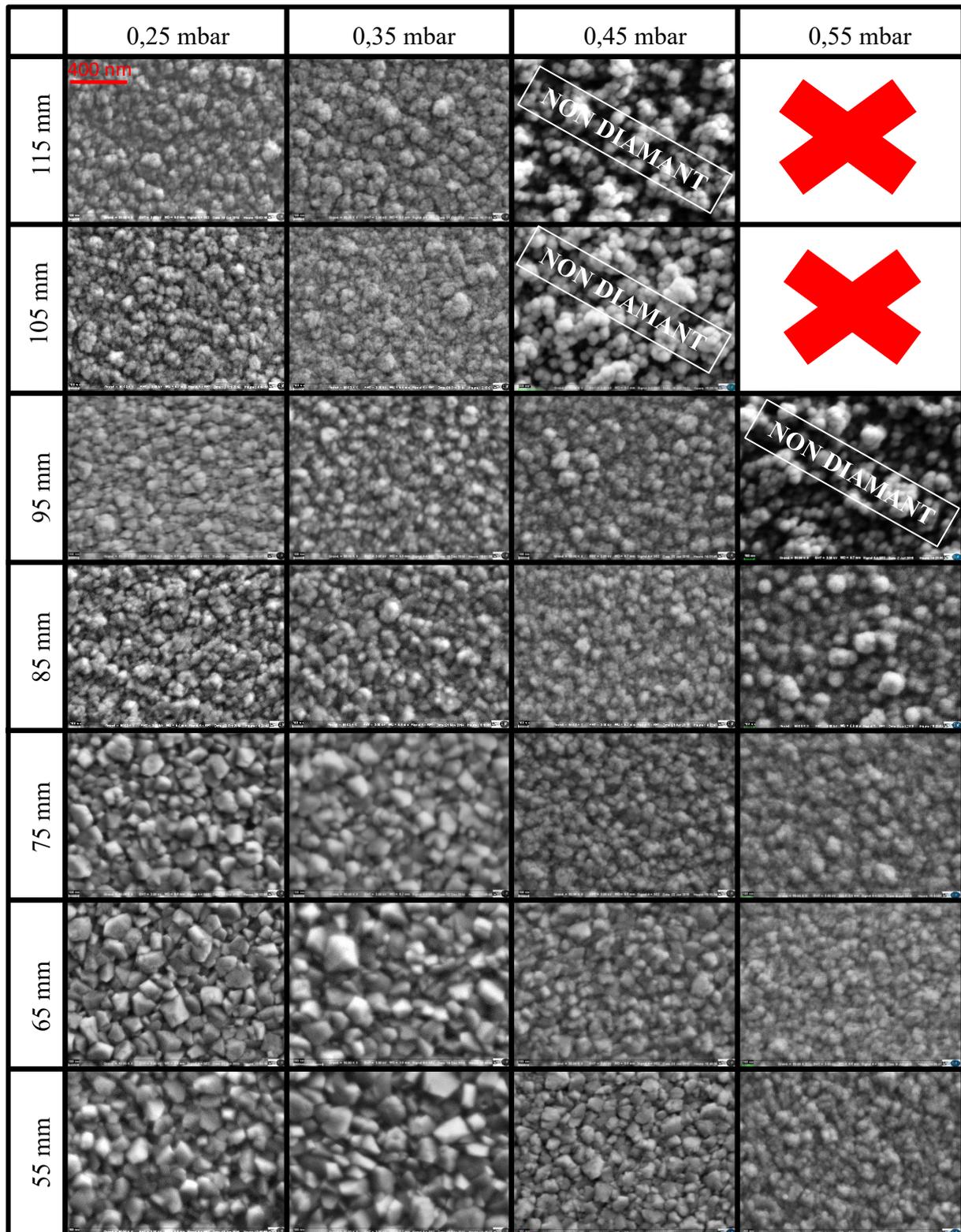


Figure III-2 : Images SEM de la surface des films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar à 115, 105, 95, 85, 75, 65 et 55 mm des sources plasma.

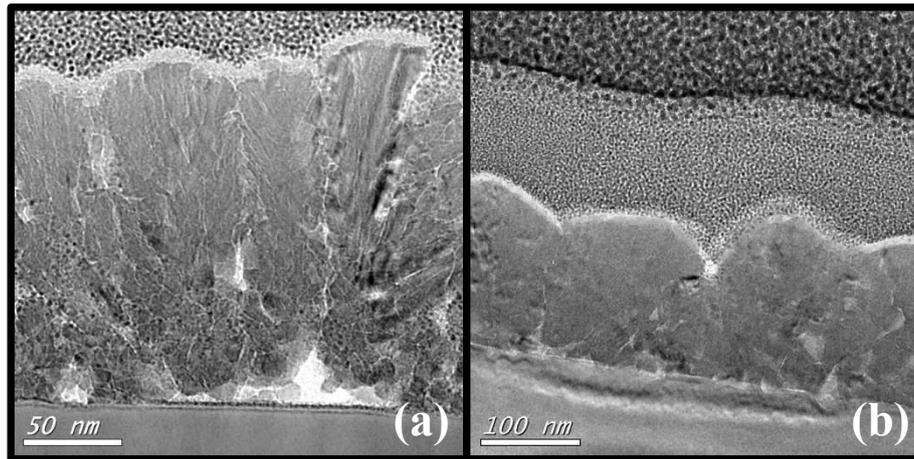


Figure III-3 : Images TEM des films déposés à 0,25 mbar et (a) 115 mm et (b) 65 mm des sources plasma montrant les deux types de structure obtenues.

Dans le but d'obtenir un examen complémentaire de la topographie de surface des films et de déterminer des valeurs de rugosité, des analyses par AFM ont été réalisées. Les rugosités sont calculées pour des surfaces d'observation de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Les images obtenues par AFM sur $1 \mu\text{m}^2$ de la surface des échantillons de DNC déposés à 0,25 mbar à 115 et 65 mm des sources plasma sont montrées Figure III-4.

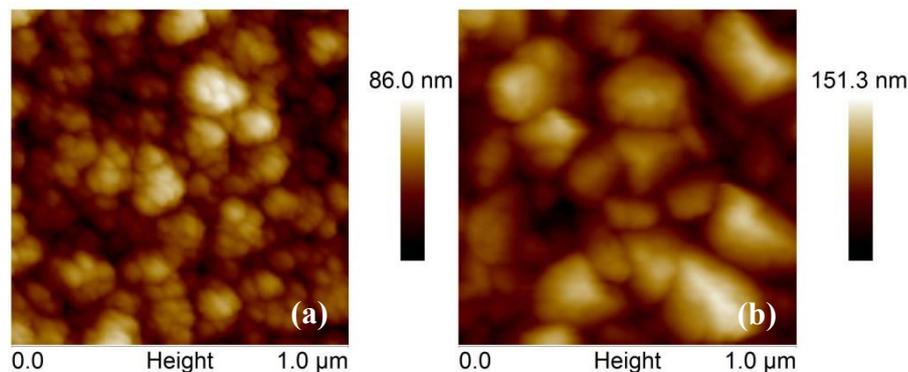


Figure III-4 : Images AFM de la surface des films de DNC déposés à 0,25 mbar à (a) 115 mm et (b) 65 mm des sources plasma.

Ces deux images confirment les deux types de morphologies précédemment observées par SEM dans les conditions étudiées. Des agrégats sous forme de « ballas-like » constitués de grains de plusieurs dizaines de nanomètres sont observés Figure III-4 (a), alors que des agrégats beaucoup plus facettés dont la taille peut atteindre 300 nm sont observés Figure III-4 (b). Les valeurs de rugosité obtenues sur les films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar, à 115, 105, 95, 85, 75, 65, 55 et 50 mm des sources plasma sont présentées Figure III-5.

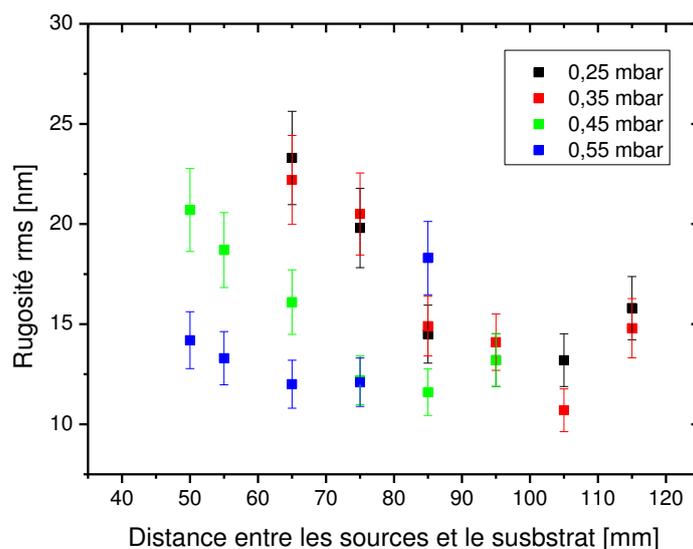


Figure III-5 : Rugosité des films de DNC déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar en fonction de la distance entre les sources et le substrat.

Pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar la rugosité diminue de 15 à 10-13 nm entre 115 et 105 mm puis augmente jusqu'à 23 nm lorsque le substrat est approché des sources plasma. À 0,45 mbar une légère diminution de rugosité de 13 à 11,5 nm entre 95 et 85 mm, puis un accroissement de 11,5 à 21 nm en s'approchant des sources jusqu'à 50 mm, sont aussi constatés. Enfin, à 0,55 mbar la rugosité décroît de 18 à 12 nm entre 85 et 75 mm et augmente légèrement de 12 à 14 nm lorsque la distance entre le substrat et les sources diminue. Cette figure met en avant l'influence de la taille des agrégats sur la rugosité. Les rugosités les plus élevées sont observées pour des pressions de 0,25 et 0,35 mbar, ce qui est cohérent avec la taille maximale des agglomérats observés à ces pressions. Pour les quatre pressions, les minimums de rugosités sont obtenus à la distance entre le substrat et les sources à laquelle un changement de morphologie est observé.

III.1.3.2 Taille de grains

La taille de grains déterminée par XRD en fonction des conditions de croissance est donnée en Figure III 6.

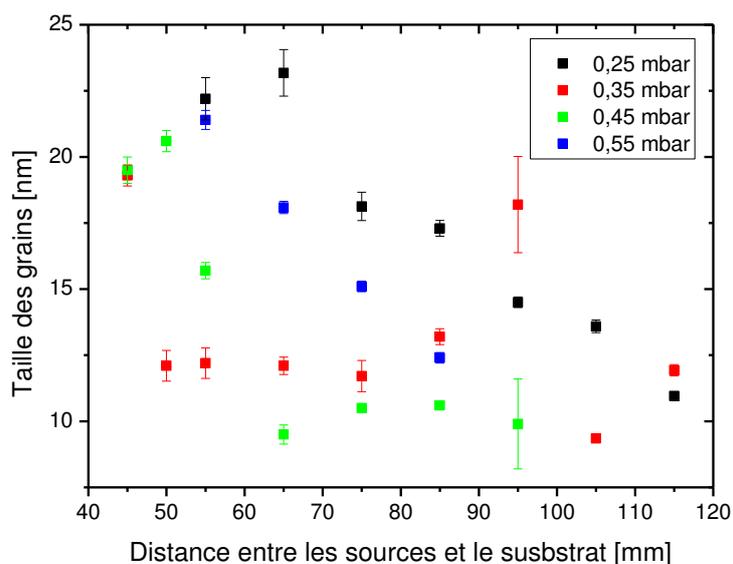


Figure III-6 : Taille de grains en fonction de la distance entre les sources et le substrat pour les films synthétisés à 0,25, 0,35, 0,45, et 0,55 mbar.

Nous remarquons que la taille des grains de diamant composant les films de DNC ne dépasse pas 25 nm alors que les structures facettées observées par SEM ont une dimension de plus de 200 nm pour 0,25 mbar et 65 mm. Les particules observées par SEM semblent donc être composées de grains de diamant de quelques dizaines de nanomètres ce que confirme une image HRTEM en section transverse du film obtenu à 0,25 mbar et 65 mm et présentée Figure III-7. Un grain avec des dimensions comprises entre 10 et 20 nm peut ainsi y être observé. La taille des grains augmente presque linéairement de 11-12 nm à 22 nm lorsque la distance entre le substrat et les sources plasma diminue pour les pressions de 0,25 et 0,55 mbar. À 0,45 mbar, entre 95 et 65 mm la taille des grains évolue peu et se situe entre 9,5 et 10,5 nm. De 65 à 45 mm elle croît rapidement pour atteindre 21 nm. A 0,35 mbar, la tendance observée est significativement différente car la distance aux sources n'a que peu d'influence sur la taille des grains, exceptés pour deux positions. Ainsi, la taille de grains est comprise entre 9,5 et 13 nm, sauf pour les films déposés à 45 et 95 mm où la taille de grains est de 19 et 18 nm, respectivement.

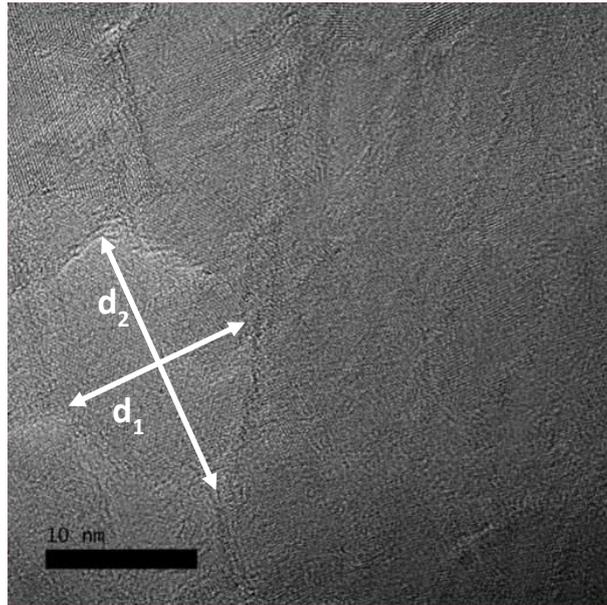


Figure III-7: Image par HRTEM en section transverse de l'échantillon déposé à 0,25 mbar à 65 mm des sources. Les flèches représentent deux dimensions d'un grain de diamant, d_1 et d_2 , de 18 et 13 nm, respectivement.

III.1.3.3 Analyse des spectres Raman

Tout d'abord, les spectres Raman obtenus sur des films de DNC déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar à différentes positions du porte échantillon sont montrés. Ensuite une analyse qualitative de différentes phases carbonées présentes au sein des couches est réalisée. Enfin, des éléments de compréhension et d'interprétation des principales observations sont donnés.

III.1.3.3.1 Analyse qualitative de la composition des films

Les spectres Raman obtenus sur les films déposés à 0,25 mbar à une distance des sources de 115, 105, 95, 85 et 75 mm sont présentés Figure III-8. Ces spectres sont composés des 5 principales contributions discutées au chapitre II et indiquées sur la figure. En particulier, la présence du pic diamant et des bandes de TPA indique que les films élaborés sont bien des films de DNC. A noter que ces contributions sont présentes également sur tous les spectres obtenus pour les pressions étudiées (Figures III-9 à III-11). Les spectres Raman des films synthétisés plus près des sources plasma, à 65 et 55 mm, qui ne sont pas intégrés à la Figure III-8, présentent des particularités dont nous discuterons par la suite.

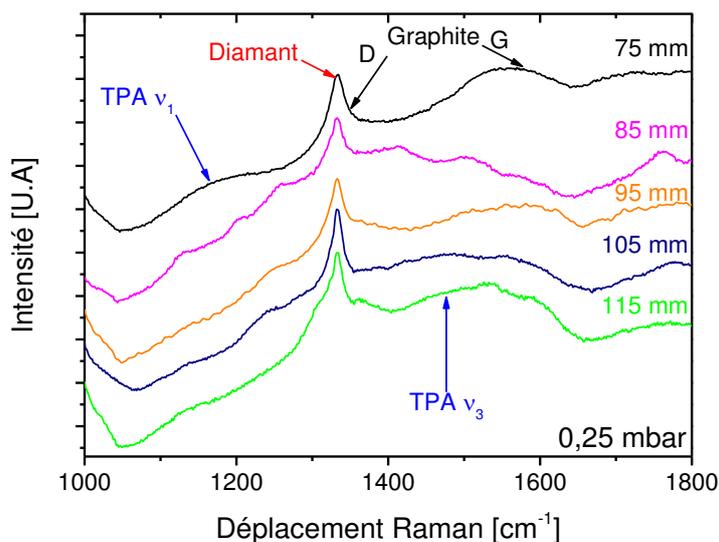


Figure III-8 : Spectres Raman des films déposés à 0,25 mbar à une distance des sources de 115, 105, 95, 85 et 75 mm.

Les spectres Raman des films déposés à 0,35 mbar en fonction de la distance aux sources (Figure III-9) présentent eux aussi tous les pics Raman de films de DNC.

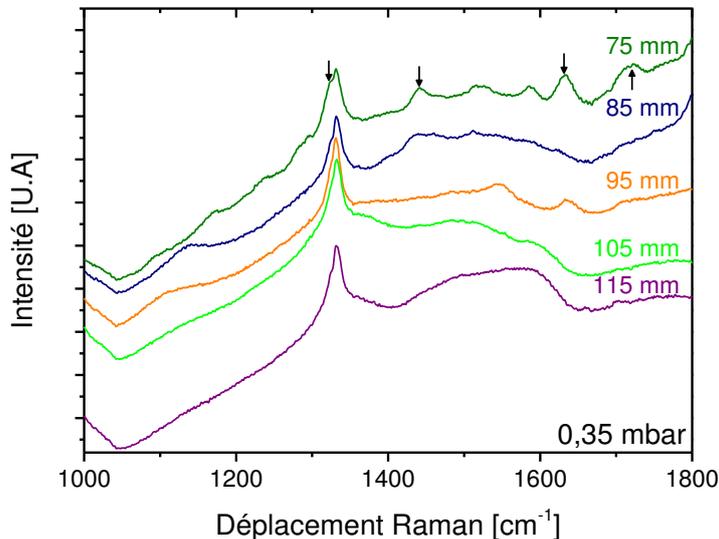


Figure III-9 : Spectres Raman des films déposés à 0,35 mbar à une distance des sources de 115, 105, 95, 85 et 75 mm.

Néanmoins, à cette pression, des contributions supplémentaires matérialisées par des flèches sur la courbe apparaissent dès que la distance aux sources est inférieure à 95 mm. L'émergence d'un pic vers 1325 cm^{-1} ainsi que des contributions singulières apparaissant à 75 mm des sources et sur les couches déposées de 65 à 45 mm des sources seront analysées plus

en détails par la suite. Sur cette série de dépôts, l'intensité des contributions graphitiques semble diminuer lorsque la distance entre le porte échantillon et les sources décroît de 115 à 85 mm. Cela est a priori le signe que le film est composé d'une plus grande proportion de diamant comme nous le confirmerons par une analyse quantitative des spectres après déconvolution.

Les spectres Raman des films synthétisés à 0,45 mbar sont montrés Figure III-10. En ce qui concerne la couche déposée à 115 mm des sources, le pic diamant n'est plus clairement visible et seules les bandes G et D du graphite sont observables montrant ainsi la mauvaise qualité de ce film.

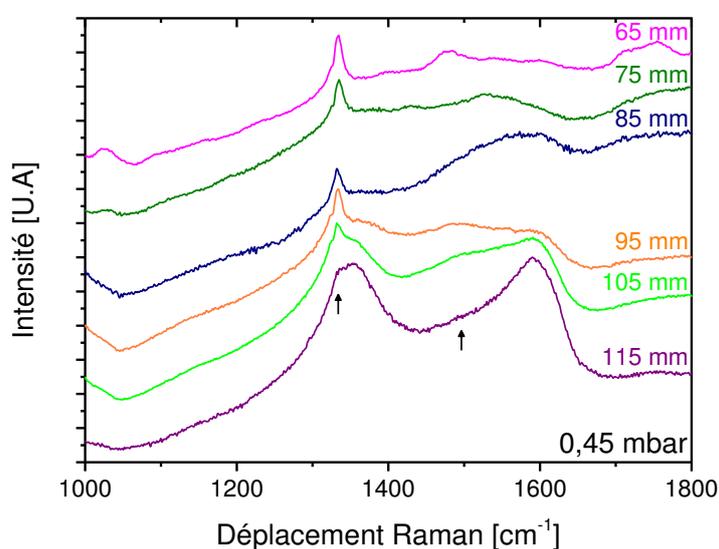


Figure III-10 : Spectres Raman des films déposés à 0,45 mbar à une distance des sources de 115, 105, 95, 85, 75 et 65 mm.

Lorsque la distance aux sources diminue, l'augmentation de la réponse diamant combinée à la diminution de l'intensité des phases graphitiques montre une amélioration très nette de la qualité du DNC. Les spectres des films synthétisés à 55, 50 et 45 mm des sources à 0,45 mbar, qui comportent également de nombreuses singularités, seront présentés et discutés par la suite.

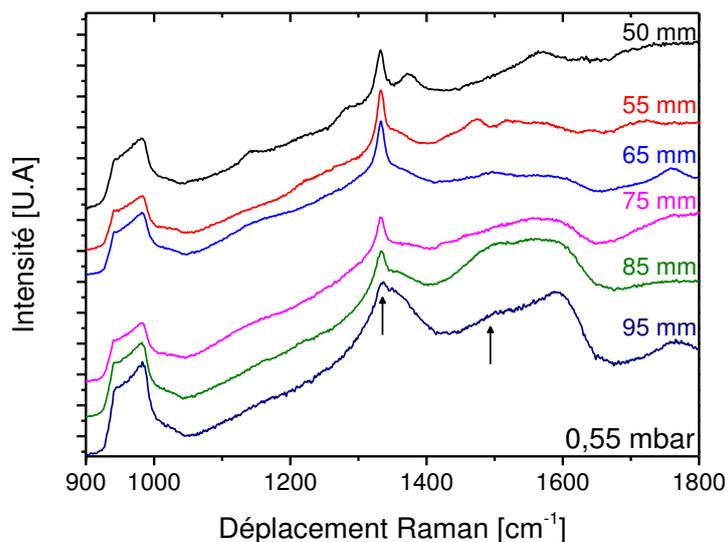


Figure III-11 : Spectres Raman des films déposés à 0,55 mbar à une distance des sources de 95, 85, 75, 65, 55 et 50 mm.

Enfin, sur la Figure III-11 sont tracés les spectres des échantillons déposés à 0,55 mbar à une distance des sources comprise entre 95 et 50 mm. Des tendances semblables à celles reportées pour la série à 0,45 mbar sont observées. Cependant à 0,55 mbar, les pics du diamant et du TPA commencent à être visibles à partir de 95 mm des sources. Comme pour les autres pressions, des contributions inhabituelles pour des films de DNC peuvent être observées lorsque la distance entre le porte échantillon et les sources plasmas diminue.

L'ensemble des spectres Raman montrent très clairement que la qualité du matériau dépend très fortement de la pression de travail et de la distance entre le substrat et les sources, en lien avec la microstructure précédemment décrite.

III.1.3.3.2 Spectres Raman singuliers observés près des sources plasma

Comme évoqué, les films déposés à 0,25, 0,35 et 0,45 mbar proches des sources plasma présentent des caractéristiques particulières. En guise d'illustration, les spectres présentés Figure III-12 pour les films synthétisés à 0,35 mbar à des distances de 75, 65, 55, 50 et 45 mm montrent un certain nombre de contributions inhabituelles. L'hypothèse est faite ici que ces contributions sont principalement dues à la diffusion Raman sachant que le laboratoire ne dispose pas de sources dont les longueurs d'ondes seraient assez proches, nécessaire pour une analyse multi-longueurs d'ondes qui permettrait de les dissocier de phénomènes de luminescence.

Ainsi, le film synthétisé à 75 mm présente des contributions autres que celles observées dans les spectres « classiques » de DNC (Figure III-12), tout en contenant les 5 pics de diffusion Raman usuels du DNC, dont le pic du diamant qui est toujours présent mais avec une intensité assez faible. Aussi, la forme cubique du diamant est la seule phase cristallisée détectée à partir des spectres de diffractions des rayons X pour tous les films présentant ces spectres Raman atypiques. Il convient de ce fait de considérer ces films comme des couches de DNC incluant des impuretés et/ou des défauts en grande quantité et dont il reste à déterminer la nature.

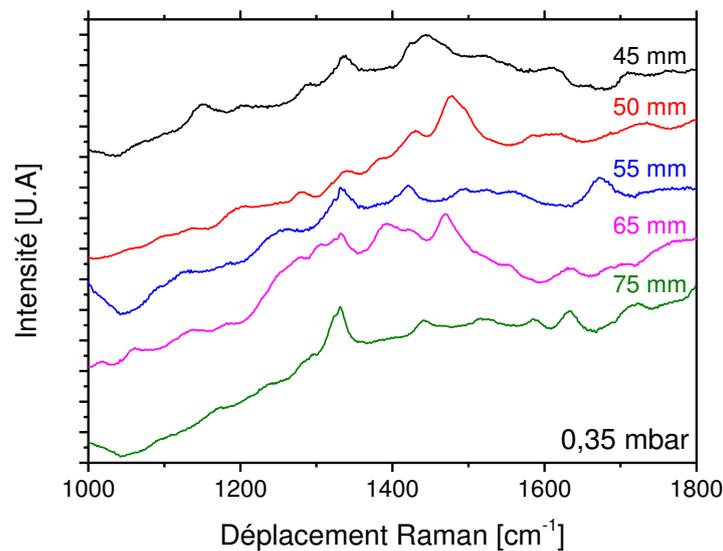


Figure III-12 : Spectres Raman des films déposés à 0,35 mbar à une distance des sources de 75, 65, 55, 50 et 45 mm.

Afin de discuter des inclusions non-diamant susceptibles d'engendrer les réponses ainsi observées, les spectres Raman singuliers des films déposés à 75 mm aux pressions de 0,25 et 0,35 mbar sont montrés Figure III-13. Il semble intéressant de remarquer que les films possédant ces réponses Raman singulières sont tous composés d'agrégats facettés comme nous l'avons précédemment décrit (Figure III-2 et III-4). Dans les conditions de croissance de films de DNC, ces agrégats facettés, pourraient être, comme les « ballas-like », le siège de nombreux défauts engendrant de la germination secondaire, tels que des joints de macles. Cela pourrait expliquer le pic à 1250 cm^{-1} attribué à des défauts augmentant la diffusion des phonons à l'extérieur du centre de la zone de Brillouin [116], mais aussi les pics présents entre 1420 et 1440 cm^{-1} provoqués par des zones où un grand nombre de joints de macles sont présents [116]. L'épaulement à gauche du pic du diamant entre 1313 et 1326 cm^{-1} pourrait

être quant à lui imputé à des défauts d'empilement [116]. Les pics à 1670 et 1755 cm^{-1} pourraient être liés à des défauts intrinsèques [116].

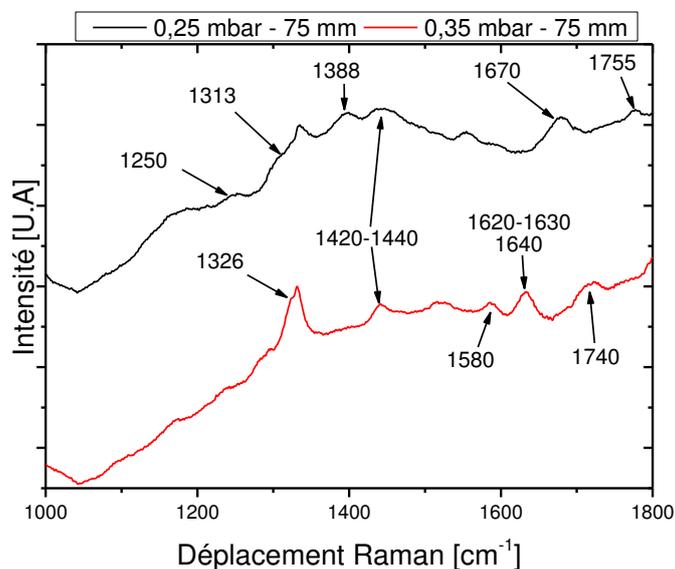


Figure III-13 : Spectres Raman singuliers des films déposés à 75 mm des sources plasma aux pressions de 0,25 et 0,35 mbar contenant les contributions inhabituelles observées.

Notons que des contraintes dans les films peuvent également provoquer le changement de position de certains pics de diffusion Raman [116].

Proche des sources de larges pics situés à 1640 et 1740 cm^{-1} sont observés (Figure III-13). Ces deux pics pourraient provenir de la vibration de la liaison du groupe -OH lié de façon covalente à la surface et à la vibration d'élongation autour de la liaison C=O, respectivement [157]. L'oxydation de la surface de l'échantillon est peut-être ainsi provoqué par la présence dans le plasma d'une plus grande quantité d'espèces oxygénés comme OH, CO ou encore O près des sources plasma. Par ailleurs, les pics visibles à 1386, de 1580 à 1620 et de 1630 à 1640 cm^{-1} pourraient provenir de carbone hybridé sp^2 se trouvant sous forme de carbone amorphe ou de graphite microcristallin [116]. Enfin, comme précédemment exposé au paragraphe II.4.3, le TPA possède deux modes de vibration intense ν_1 et ν_3 accompagnés par des diffusions satellites. Ces dernières peuvent amener à des réponses Raman plus ou moins larges avec des formes non conventionnelles [124].

Comme il est finalement difficile d'obtenir des informations par la spectroscopie Raman sur la nature des films présentant ces réponses singulières, nous ne les considérerons pas pour l'étude de qualité des films présentée ci-après.

III.1.3.3 Qualité et proportion de diamant des films

L'évolution de la FWHM du pic du diamant en fonction de la distance qui sépare les sources plasma du porte substrat pour les films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar est montrée Figure III-14.

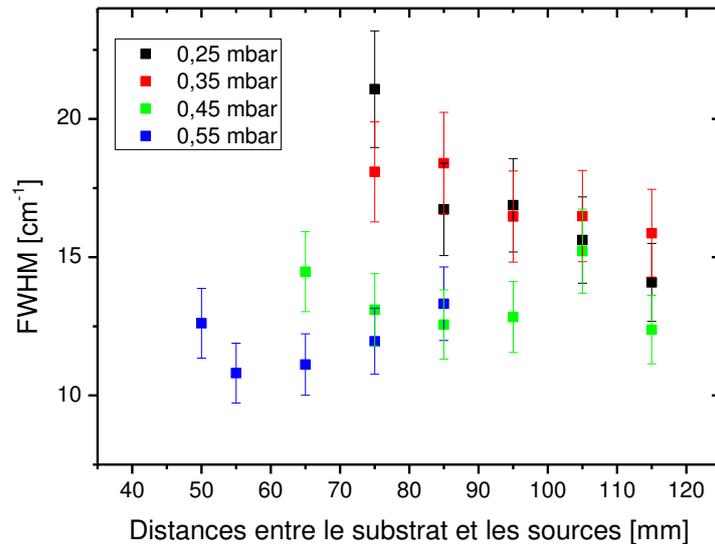


Figure III-14 : FWHM du pic diamant en fonction de la distance entre les sources et le substrat pour les films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar.

Pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar la FWHM du pic diamant augmente de 14 à 21 cm^{-1} lorsque la distance diminue de 115 à 75 mm, tandis que pour 0,45 et 0,55 mbar aucune tendance ne se dégage sur la FWHM qui est comprise entre 11 et 15 cm^{-1} pour les distances considérées. Notons tout de même une légère augmentation de la largeur du pic entre 55 et 50 mm ainsi qu'entre 75 et 65 mm aux pressions de 0,55 et 0,45 mbar, respectivement. Ainsi, la diminution de la FWHM lorsque la distance augmente pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar et quand la pression augmente de 0,25 à 0,55 mbar pour toutes les positions, pourrait indiquer une élévation de la taille des grains.

Les proportions de diamant calculées en fonction de la distance séparant le porte échantillon des sources plasma pour les films synthétisés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar sont exposées Figure III-15. Notons que le pourcentage de phases sp^3 se situe dans une gamme allant de 20 % pour le film présentant le plus de phases non-diamant jusqu'à 85% pour ceux présentant la plus grande proportion de diamant. La quantité de diamant présent dans les films augmente lorsque la distance entre le substrat et les sources diminue pour les quatre pressions.

Cette amélioration est très importante pour les pressions de 0,45 (de 20 à 75 %) et 0,55 mbar (de 50 à 80 %).

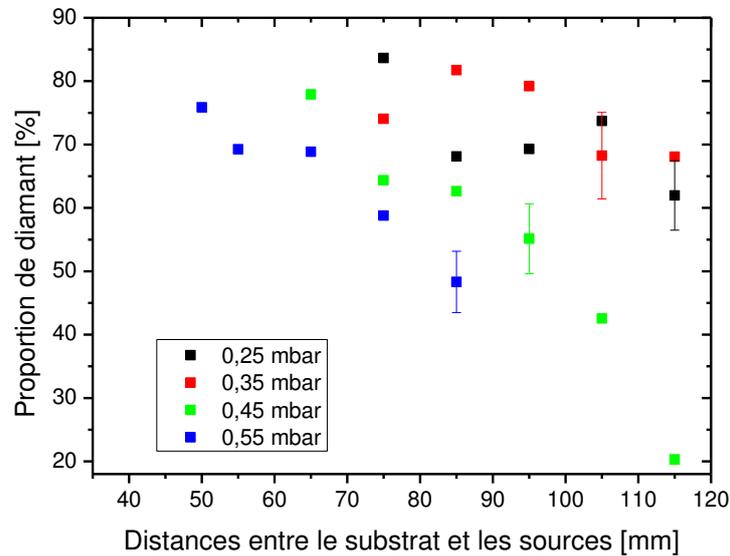


Figure III-15 : Proportion de diamant dans les films déposés à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar en fonction de la distance entre les sources et le substrat pour.

Dans cette partie dédiée à la caractérisation par spectroscopie Raman, la nature nanocristalline des films de diamant synthétisés dans le réacteur Plasmodie a été établie. Les premières observations ont rendu compte qualitativement de l'évolution de la qualité des couches en fonction des conditions de croissance. Puis, la déconvolution des spectres a amené à une caractérisation structurale plus fine mettant en exergue la bonne qualité des films de DNC déposés. Les différentes tendances ainsi observées sont discutées dans le paragraphe suivant.

III.1.3.4 Discussion

L'élargissement du pic diamant est attribuée dans plusieurs travaux [116, 158] à la diminution de la taille des grains. Le modèle développé pour expliquer ce mécanisme est basé sur le principe de l'incertitude qui indique que plus la taille du domaine est petite, plus la gamme des phonons différents autorisés à participer au processus Raman est grand [159-161]. Or, il a été montré à partir des diagrammes XRD que la taille des domaines cohérents diffractant augmente ou reste stable lorsque la distance entre le porte substrat et les sources diminue et ce, pour les quatre pressions (0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar). L'élargissement du pic diamant provient donc d'un autre phénomène, dont une explication pourrait être celle

donnée par Ager en 1991 [160]. Ager a montré que les contraintes internes aux grains de diamant provoquent une diffusion Raman à des fréquences légèrement plus élevées ou plus faibles que la fréquence théorique à $1332,5 \text{ cm}^{-1}$. Comme les spectres Raman sont obtenus sur un volume de film qui contient un grand nombre de cristallites, si les grains possèdent des contraintes différentes, ils peuvent diffuser à plusieurs fréquences. Cela pourrait conduire à un élargissement du pic de diffusion lié aux contraintes internes des cristallites et non pas à la taille de grains.

Les tendances observées concernant l'évolution de la morphologie, de la rugosité, de la taille des grains et de la proportion de phase sp^3 des films de DNC déposés en fonction de la distance entre le substrat et les sources et de la pression semblent mettre en évidence des variations de proportion d'espèces de croissance et de gravure modifiant ainsi la vitesse de renucléation (germination secondaire) et la nature des joints de grains. Le mélange gazeux contient du CO_2 qui mène à la formation d'espèces oxygénées comme CO, OH et O, modifiant la chimie du plasma et influençant les mécanismes de croissance et de gravure. Les effets de l'oxygène atomique sur la surface et le plasma ont déjà été décrits au chapitre I. Des changements de morphologie, similaires à ceux constatés dans notre étude, ont été observés par Bühlmann *et al* [162] mais à l'échelle d'agglomérats de quelques micromètres. Ces auteurs ont notamment montré que diminuer le taux de méthane dans le réacteur de dépôt fonctionnant dans un mélange H_2/CH_4 , modifie l'équilibre entre les espèces de croissance et de gravure provoquant un changement de la forme des cristallites qui passe d'une allure type « ballas-like » à des cristaux facettés. D'autres études montrent aussi qu'une hausse du rapport $\text{H}/\Sigma\text{CH}_x$ dans la phase gaz diminue la vitesse de germination secondaire [9, 88]. Cela a pour effet d'augmenter la taille des grains et des agrégats mais aussi de modifier la morphologie des agrégats.

La renucléation évoquée ici correspond à la nucléation hétérogène qui se produit à la surface d'une cristallite. Cela correspond au phénomène de germination secondaire provoqué par les différents mécanismes évoqués au chapitre I. Dans ce cas, un défaut structural apparaît au niveau d'une face du cristal en cours de croissance et génère un site de nucléation. En fonction de l'orientation cristalline, la nucléation hétérogène peut conduire à différents phénomènes.

Une hypothèse permettant de rendre compte de la présence d'agrégats facettés et composés de grains nanométriques de diamant, qui pourrait correspondre à certains de nos films de DNC, a été développée par Joksch *et al* pour expliquer les différentes morphologies des couches de diamant CVD [163]. Pour les films présentant une texture de fibre <110> composés d'agglomérats de diamant micrométriques, les agrégats contiennent des grains dont les interfaces sont des joints de mâcles. L'orientation <110> de l'agrégat est maintenue durant la croissance, probablement en raison de la croissance rapide combinée de tous les grains qui le constituent. La particularité de ce type de joints de grains est qu'ils maintiennent une symétrie et donc une orientation entre les cristallites qui les entourent [83, 164]. De plus, ces séparations entre grains de type « joints de mâcles » observées dans des films de DNC présentés dans les travaux de Gruen *et al* [86], forment une frontière où il n'y a pas de phases sp^2 . Ce phénomène pourrait expliquer les différences entre la taille des agrégats facettés estimée par SEM (quelques centaines de nanomètres) et la taille de grains calculée par XRD (10-25 nm), confirmée par l'observation de l'image HRTEM. En effet, ces défauts qui composent les agrégats ne sont pas visibles par SEM mais ils constituent une frontière de domaines cohérents diffractants et sont donc observables par XRD.

Certains travaux [84] ont également montré que lorsque les conditions expérimentales conduisent à l'augmentation du dépôt de graphite, ce dernier se dépose préférentiellement sur les faces (111) des cristaux de diamant. En effet, la position des atomes de carbones des plans (111) du diamant coïncide approximativement avec celle du plan (0001) du graphite. Ce plan graphitique peut dans certaines conditions subsister assez longtemps pour être le siège d'une germination secondaire de diamant indépendante de la face de diamant sous-jacente, comme discuté au chapitre I.

L'évolution entre les agrégats de type « ballas-like », constitués d'une plus forte proportion de joints de grain graphitiques, et les agrégats facettés, sièges d'une plus grande proportion de joints de mâcles, lorsque le substrat est positionné plus près des sources, semble montrer une modification de l'équilibre entre les espèces de gravure et de croissance. L'augmentation prononcée de la rugosité pour les dépôts proches des sources pour les pressions de 0,25, 0,35 et 0,45 mbar, relative à l'augmentation de la taille et au changement de morphologie des agrégats, indique une diminution de la vitesse de renucléation. L'augmentation de la taille des grains, quand la distance entre l'échantillon et les sources

diminue pour les pressions de 0,25 et 0,55 mbar, montre aussi une diminution de la vitesse de renucléation. En outre, un accroissement de la proportion de diamant dans les films avec la diminution de la distance entre le substrat et les sources pour les films synthétisés à 0,25 et 0,55 mbar est observé. En effet, l'augmentation de la taille des cristallites induit une diminution de la quantité de joints de grains [85, 165] qui engendre une augmentation de la proportion de la phase diamant. Par conséquent, ces différentes observations semblent montrer que la quantité d'espèces de gravure est plus importante plus près des sources, ou que cette position est le siège d'une forte densité des précurseurs de croissance de carbone en hybridation sp^3 plutôt que sp^2 .

Cependant, les tailles de grains constantes observées à 0,35 mbar entre 115 et 50 mm et à 0,45 mbar entre 95 et 65 mm sont en contradiction avec une diminution de la vitesse de renucléation. De plus, une augmentation de la proportion de diamant avec la diminution de la distance entre le substrat et les sources a été observée pour ces films. Rappelons que les relations établies dans la littérature entre la structure des films de DNC et la vitesse de renucléation ont été réalisées pour des réacteurs de dépôt fonctionnant sans espèces oxygénées. Il semblerait donc que l'équilibre entre l'hydrogène atomique et les espèces de gravure oxygénées influence le type de mécanismes de germination secondaire. Ainsi, en présence d'oxygène, le mécanisme de maclage pourrait devenir la source d'interface intergranulaire prédominante. La formation d'une frontière entre les grains où il n'y a pas de phases sp^2 , pourrait ainsi participer à l'amélioration de la pureté des films, ce qui est cohérent avec les tendances observées.

III.1.4 Homogénéité des films

L'obtention de films dont l'épaisseur est constante sur toute la surface du wafer est un élément important du contrôle du procédé de croissance à visée industrielle. Dans la suite nous considérons un film homogène comme étant une couche dont l'écart entre l'épaisseur maximum et minimum avec l'épaisseur moyenne est inférieure à 10 %.

Il est à noter que la température du substrat lors du dépôt affecte la vitesse de croissance. Ainsi, si la température est inhomogène sur la surface de l'échantillon, cela engendre des vitesses de dépôts différentes et donc une épaisseur de film non homogène sur l'ensemble du substrat.

A titre d'illustration, la différence de couleur que nous observons sur la Figure III-16, reliée à la différence d'épaisseur du film de DNC, met en évidence une inhomogénéité de la température liée, dans le cas présent, à un décalage de quelques millimètres du système de chauffe par rapport à la face inférieure du chapeau en molybdène formant le porte substrat. Une attention particulière a donc été portée durant toutes les expériences de dépôt au placement de la résistance chauffante afin d'obtenir des films homogènes de façon reproductible.

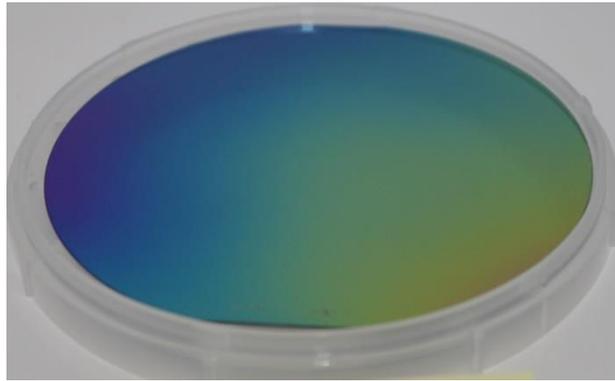


Figure III-16 : Photographie d'un film de DNC inhomogène déposé à 0,25 mbar à 75 mm des sources avec un problème de positionnement de la résistance chauffante.

Nous nous sommes alors intéressés à l'influence de la pression et de la position du substrat par rapport aux sources sur l'homogénéité des films de DNC. La Figure III-17 indique que, sur un dépôt réalisé à 0,45 mbar et 50 mm des sources, un film très inhomogène est obtenu. 4 cercles de couleur bleu clair informant d'une épaisseur plus faible de DNC dans ces zones sont observés. Ce motif correspond exactement à la disposition des sources coaxiales situées au-dessus de la surface.

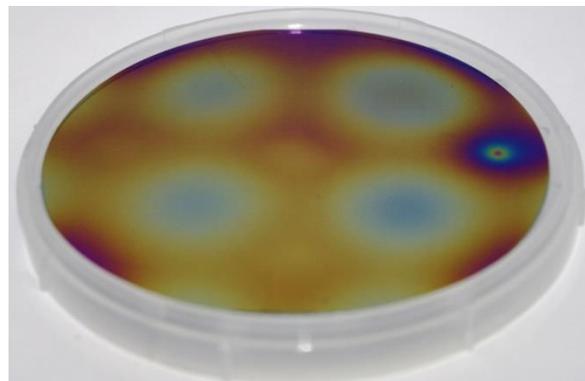


Figure III-17 : Photographie d'un film de DNC inhomogène déposé à 0,45 mbar et 50 mm des sources.

L'évolution du profil d'épaisseur des films de DNC déposés à 0,35 mbar à différentes distances entre les sources et le substrat est montrée Figure III-18. Pour les figures III-18 et III-19 les épaisseurs ont été normalisées par rapport à l'épaisseur maximale des films.

Les mesures d'épaisseur ont été réalisées tous les 5 mm suivant le diamètre du substrat aligné avec la diagonale de la matrice 4x4 des sources lors du dépôt. Nous observons que lorsque la distance entre les sources et le porte échantillon diminue, le profil en épaisseur devient de plus en plus inhomogène et la profondeur des minimums observés augmente. Cette évolution, à pression constante, met en évidence la variation d'homogénéité du plasma en fonction de la distance. La décharge formée par les 16 sources coaxiales est vraisemblablement inhomogène et il existe de fortes disparités de concentration des espèces suivant la position radiale, notamment sous les sources et entre les sources.

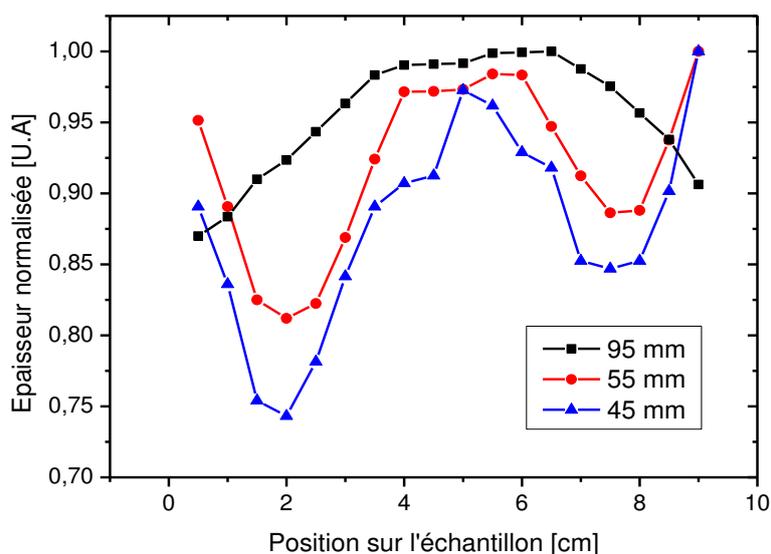


Figure III-18 : Epaisseur normalisée des films de DNC, déposé à 0,35 mbar à 95, 55 et 45 mm des sources, en fonction de la position sur l'échantillon.

Une évolution des profils d'épaisseur est aussi remarquée en fonction de la pression à position constante (Figure III-19 (a) et (b)). À 55 mm des sources, l'écart diminue entre les parties les plus minces du film et les plus épaisses lorsque la pression augmente de 0,35 à 0,45 mbar. À 50 mm, un profil d'épaisseur homogène à $\pm 8\%$ est obtenu à 0,55 mbar alors que deux minimums d'épaisseur sont observés à 0,45 mbar (Figure III-19 (b)). Ces deux figures nous montrent la très forte influence de la pression sur les phénomènes de diffusion des espèces ainsi que sur les réactions chimiques régissant ce type de plasma.

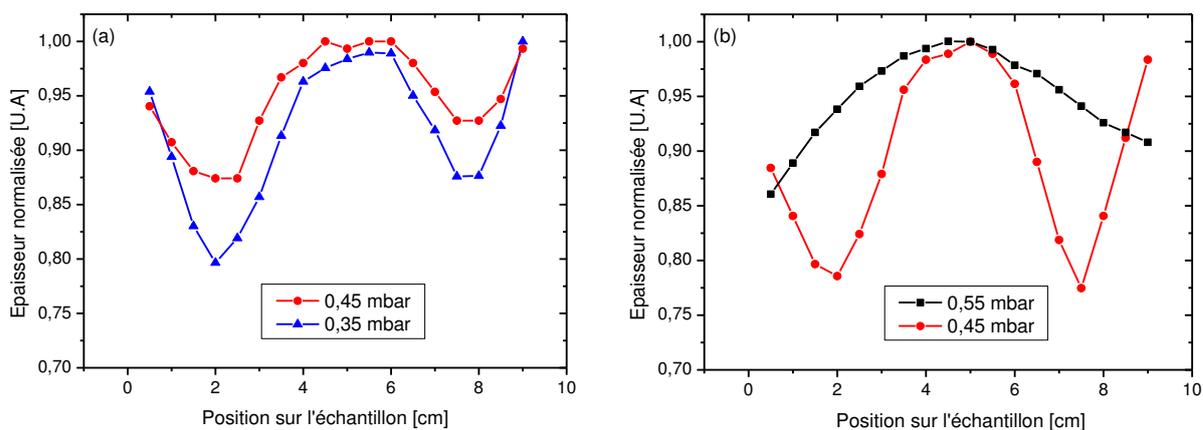


Figure III-19 : Epaisseur normalisée en fonction de la position sur l'échantillon, (a) films déposés à 55 mm des sources à 0,45 et 0,35 mbar, (b) films déposés à 50 mm des sources à 0,55 et 0,45 mbar.

En choisissant judicieusement les paramètres de croissance, il est toutefois possible d'obtenir des films de DNC dont l'écart en épaisseur est inférieur à 10 % (Figure III-19 (b) à 0,55 mbar), comme illustré visuellement sur la Figure III-20 pour un film de DNC déposé à 0,35 mbar à 95 mm des sources.

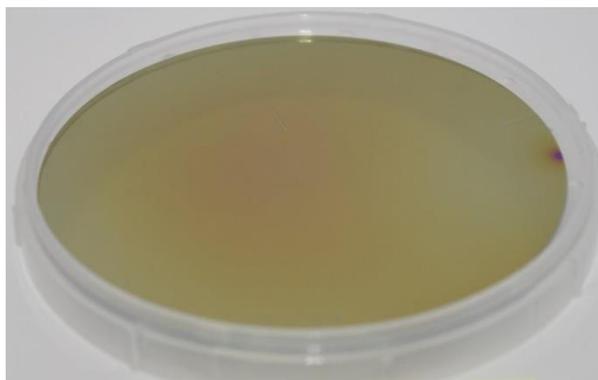


Figure III-20 : Photographie d'un film de DNC homogène déposé à 0,35 mbar à 95 mm des sources.

La démonstration étant faite que certaines conditions de croissance proches des sources engendrent des films inhomogènes en épaisseur, il est maintenant possible de reprendre la Figure III-1 qui donnait la vitesse de croissance moyennée sur un substrat de 4 pouces en ne traçant que les points pour lesquels les films sont homogènes (Figure III-21). L'existence d'un couple pression/position permettant d'obtenir les vitesses de croissance les plus élevées tout en maintenant l'homogénéité du dépôt et la nature nanocristalline des films de diamant est ainsi mise en évidence. Les vitesses optimales ainsi atteintes sont dans la gamme 55-60 nm.h⁻¹ pour une pression entre 0,45 et 0,55 mbar et une position aux sources entre 55 et 65 mm.

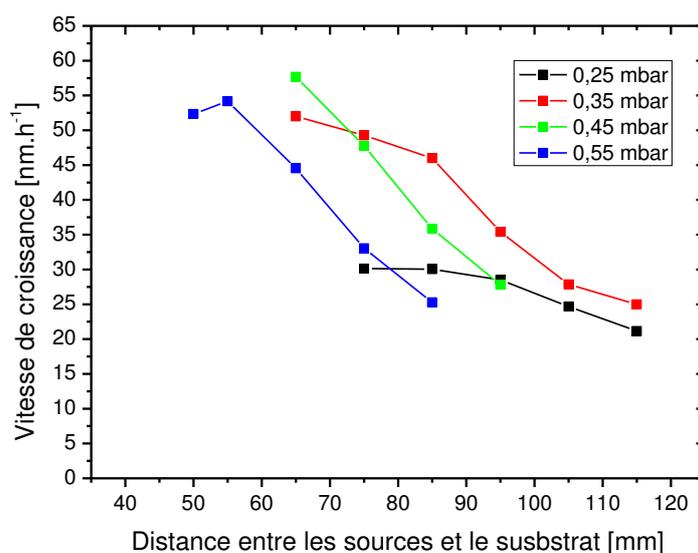


Figure III-21 : Vitesse de croissance des films en fonction de la distance entre les sources et l'échantillon à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar permettant d'obtenir des films homogènes.

III.1.5 Mesure de la résistance électrique des films de diamant

Par la méthode 4 pointes, la résistance électrique de plusieurs films élaborés dans le réacteur Plasmodie en fonction de la distance entre le substrat et les sources a été examinée. Rappelons que ces films présentent des tailles de grains et des morphologies différentes.

L'étude portant sur l'influence de la taille des grains et de la morphologie sur la résistance électrique des films a été réalisée pour les films déposés à 0,25 mbar entre 115 et 65 mm des sources plasma. Il est important de noter que les épaisseurs de ces couches sont similaires et d'environ 135 nm.

Les valeurs de résistance électrique des films ainsi que la taille des grains, mesurée par XRD, qui composent la couche de DNC sont montrées Figure III-22. Une variation de 4 ordres de grandeur des valeurs de la résistance électrique en fonction des différents films sondés est observée. Les couches déposées à 115, 105 et 95 mm des sources ont une résistance de 0,080, 0,085 et 0,180 k Ω , respectivement. Une augmentation d'environ 2 ordres de grandeur peut être remarqué entre les films synthétisés à 95 et 85 mm. Pour le DNC dont la croissance a été effectuée à 85, 75 et 65 mm des résistances de 13,5, 240 et 910 k Ω , respectivement, sont mesurées.

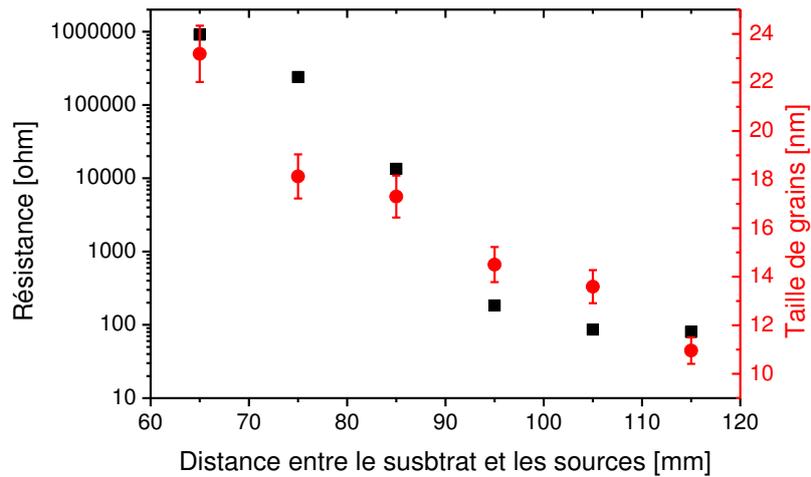


Figure III-22 : Résistance électrique et taille de grains des films à 0,25 mbar et 400°C en fonction de la distance entre le substrat et les sources plasma.

La résistance des films de DNC évolue donc très fortement avec la taille des cristallites qui les composent. En effet, comme les phases sp^2 facilitent le passage du courant dans les couches et que l'augmentation de la taille des grains engendre une diminution de la quantité de phases sp^2 localisées au joints de grains, plus la taille des cristallites de diamant est grande, plus les couches ont des propriétés électriques qui se rapprochent de celles du diamant monocristallin et sont donc plus résistives [85]. Cependant, la petite augmentation de la taille de grains de 14,5 à 17 nm ne semble pas pouvoir expliquer à elle seule les 2 ordres de grandeurs de différence entre les films déposés à 95 et 85 mm. En revanche, les modifications des mécanismes de croissance induisant le changement de morphologie (Figure III-2) discuté aux paragraphes III.1.3.1 et III.1.3.2 peuvent rendre compte de ce comportement. En effet, le film déposé à 95 mm des sources est formé d'agrégats de type « ballas-like » constitués d'un grand nombre de zones intergranulaires graphitiques, au contraire du film synthétisé à une distance de 85 mm formés d'agrégats facettés et comprenant une proportion beaucoup plus faible de joints de grains graphitiques. Par conséquent, le changement de morphologie des films obtenus lorsque la distance entre les sources et le substrat est inférieure à 85 mm est très probablement responsable des valeurs de résistances élevées mesurées ici.

Ainsi deux phénomènes peuvent expliquer l'augmentation de la résistance électrique des films de DNC quand le substrat se rapproche des sources : (i) une augmentation de la taille de grains ; (ii) un changement de morphologie des agrégats.

III.2 Contrôle de la germination

Comparaison de 4 méthodes de prétraitement *ex situ*

L'étude du processus de croissance des films de DNC à basse température avec des caractérisations *ex situ* de la couche déposée est parfois difficile en raison d'une vitesse de croissance très faible et d'un film très mince (quelques dizaines de nanomètres) ou d'un dépôt non homogène. Les informations relatives à la vitesse de croissance, à la rugosité, à la pureté, à la microstructure du film, devraient être obtenues idéalement *in situ* en utilisant des techniques optiques, si possible en temps réel. En outre, comme les propriétés de la couche, telles que la conductivité thermique et électrique, ou la rugosité, dépendent fortement de la continuité et de l'homogénéité du film, les premiers stades de la croissance doivent être contrôlés. En particulier, la densité de nucléation, qui régit la rapidité de coalescence et la porosité du film, doit être considérée avec attention.

Dans cette partie, une étude de la densité de nucléation et de la croissance des films de DNC élaborés dans le réacteur Plasmodie est menée par interférométrie de réflectance laser (LRI pour « Laser Reflectance Interferometry »). Comme présenté au paragraphe II-7, le modèle optique développé avec la théorie des milieux effectifs permet d'extraire de la réflectance expérimentale du système film/substrat, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche déposée, la vitesse de croissance et la densité de nucléation. L'effet de quatre prétraitements de substrat sur la nucléation du diamant sera examiné par LRI et comparé au comptage des nucléi sur des images SEM. L'adhérence des films obtenus sera également étudiée à partir des courbes de réflectance.

III.2.1 Conditions expérimentales de prétraitements et de croissances

Les substrats polis de silicium monocristallin (100) avec une épaisseur d'environ 525 μm , de mêmes caractéristiques et provenance que pour les études précédentes, ont été nettoyés dans de l'acétone et rincés dans l'éthanol avant de subir divers prétraitements *ex situ* visant à favoriser la nucléation du diamant (Tableau III-1). La méthode de prétraitement M1 consiste en une abrasion dans un bain à ultrasons pendant 1 h dans une suspension de poudre de diamant ayant une taille de grains de 40 μm dans l'éthanol. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau afin d'enlever les plus gros fragments de poudre. Les méthodes de prétraitement M2, M3 et M4 consistent en l'ensemencement du substrat au moyen de l'étalement par

centrifugation de solutions de nanodiamants de 4,2, 25 et 4-6 nm de diamètre, respectivement, en suspension dans de l'eau (Tableau III-1). Dans les solutions des méthodes M3 et M4 de l'alcool polyvinylique (PVA) a été ajouté.

Tous les échantillons ont été synthétisés à une puissance micro-onde de 3000 W, une température de surface de 400 °C, une pression de 0,35 mbar et un mélange gazeux contenant 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total de 50 sccm. Ces paramètres de procédé correspondent à des conditions de croissance usuelles permettant la synthèse du film DNC avec un compromis satisfaisant entre la vitesse de croissance, la microstructure, la taille des grains, la rugosité de la surface et l'homogénéité de surface comme démontré au cours de la première étude présentée dans ce chapitre.

Dans la suite, les échantillons réalisés sont indexés de la manière suivante : M-Hh, où M indique la méthode de prétraitement et H indique le temps de synthèse en heures, par exemple M1-1h, M2-5h, etc. Pour l'étude considérée, les temps de croissance ont été variés de 0,083 h à 20 h (Tableau III-1). Ce temps dépend des différentes caractérisations que nous avons souhaité réaliser. Ainsi, les temps de dépôt courts des films pour le prétraitement M3 (5 min, 30 min et 1h) ont permis d'apprécier l'évolution de la morphologie en début de croissance et de déterminer le meilleur moment pour compter les sites de germination par SEM. Les caractérisations par spectroscopie Raman, AFM, SEM et XRD ont été réalisées sur les films synthétisés durant 5h. Enfin, l'étude de la limite de délamination a été menée sur les dépôts longs de 20h.

Tableau III-1 : Temps de croissance et caractéristiques des poudres et des solutions utilisées pour le prétraitement des substrats de Si.

Prétraitement :	Temps [h] :	Taille des grains de poudre:	Solvant:	Additif:	Potentiel Zeta:
M1-1h	1	40 µm	Ethanol		
M1-5h	5				
M1-20h	20				
M2-0,5h	0,5	4,2 nm	Eau		Très +
M2-5h	5				
M2-20h	20				
M3-0,083h	0,083	25 nm	Eau	PVA	Très -
M3-0,5h	0,5				
M3-1h	1				
M3-5h	5				
M3-20h	20				
M4-0,5h	0,5	4-6 nm	Eau	PVA	Très -
M4-5h	5				
M4-20h	20				

III.2.2 Caractéristiques des films déposés

La Figure III-23 présente les spectres Raman des films synthétisés pendant 5 heures sur des substrats de Si prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4. Ces spectres sont représentatifs de ce qui est habituellement obtenu pour les films DNC synthétisés dans le réacteur Plasmodie (paragraphe III.1.3.3) : les pics autour de 1140 et 1470 cm^{-1} qui sont caractéristiques de la réponse Raman du trans-polyacétylène, les bandes de graphite D et G autour de 1350 et 1580 cm^{-1} , respectivement, et le pic de diamant à 1332 cm^{-1} sont bien observés. Ainsi, les quatre méthodes de prétraitement sont toutes propices à la croissance de films de DNC.

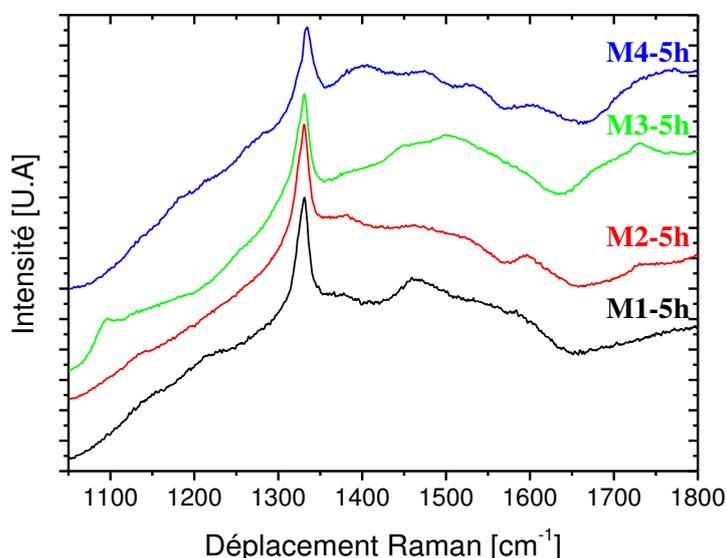


Figure III-23 : Spectres Raman des films déposés durant 5h prétraités par les quatre méthodes M1, M2, M3 et M4.

Les pourcentages de phase sp^3 et les largeurs à mi-hauteur du pic diamant des films déposés durant 5 heures et prétraités avec les différentes méthodes sont reportés Figure III-24. La proportion de diamant dans les couches synthétisées est de 78, 77, 75 et 73% pour les techniques de prétraitements M1, M2, M3 et M4, respectivement. Une FWHM de 14,9, 15,4, 15,6 et 16,8 cm^{-1} , respectivement, est obtenue pour le pic diamant. Ainsi, la qualité des films déposés est comparable quelle que soit la méthode de prétraitement utilisée.

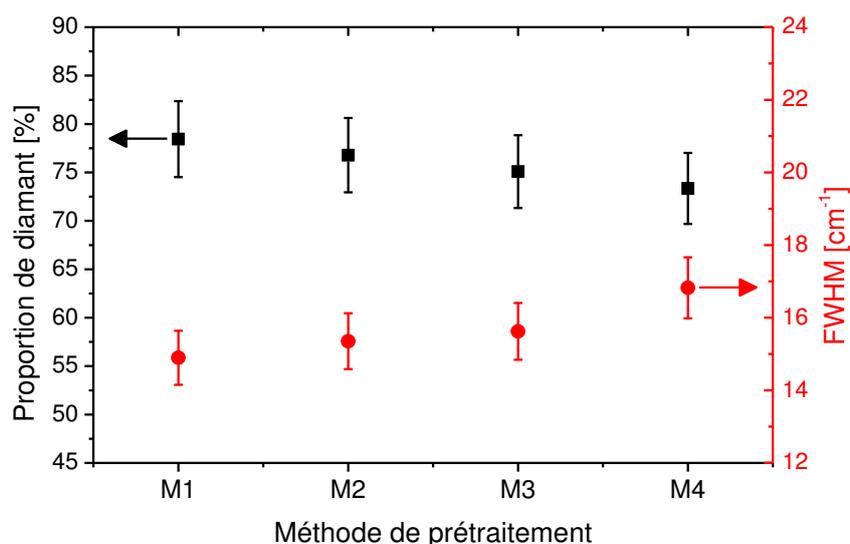


Figure III-24 : Proportion de diamant et FWHM du pic diamant des films déposés durant 5 heures prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Des images SEM de la surface des films déposés pendant 5h pour les quatre méthodes de préparation sont montrées Figure III-25. Pour les quatre films des agrégats de type « ballas-like » typiques des couches de DNC synthétisées dans le réacteur Plasmodie sont observés. Des tailles d'agglomérats d'environ 100 nm sont obtenus pour les méthodes M1 et M3, tandis que pour les prétraitements M2 et M4 des tailles d'agregats autour de 75 nm sont mesurées.

Il nous semble intéressant de rappeler ici que les quatre méthodes de préparation sont différentes à la fois par la présence importante ou non de grains de diamant sur le substrat avant le dépôt et par la taille des poudres utilisées pour l'étalement par centrifugation. En effet, des travaux antérieurs ont mis en évidence l'influence de la densité de nucléation sur la topographie de surface de film de diamant [72, 166]. Dans le cas du DNC, avant que le film ne soit continu, les agrégats de diamant composés de grains nanométrique se développent jusqu'à l'étape de coalescence. Lorsque cette étape est atteinte, un film constitué d'agregats type « ballas-like » est formé [111, 156]. Ainsi, plus la densité de nucléation est élevée, plus la taille de ces agrégats est faible, et donc plus la rugosité est réduite. Les tailles d'agregats différentes observées à partir de la Figure III-25 pourraient donc indiquer que les densités de nucléation atteintes avec les quatre méthodes de prétraitement sont différentes.

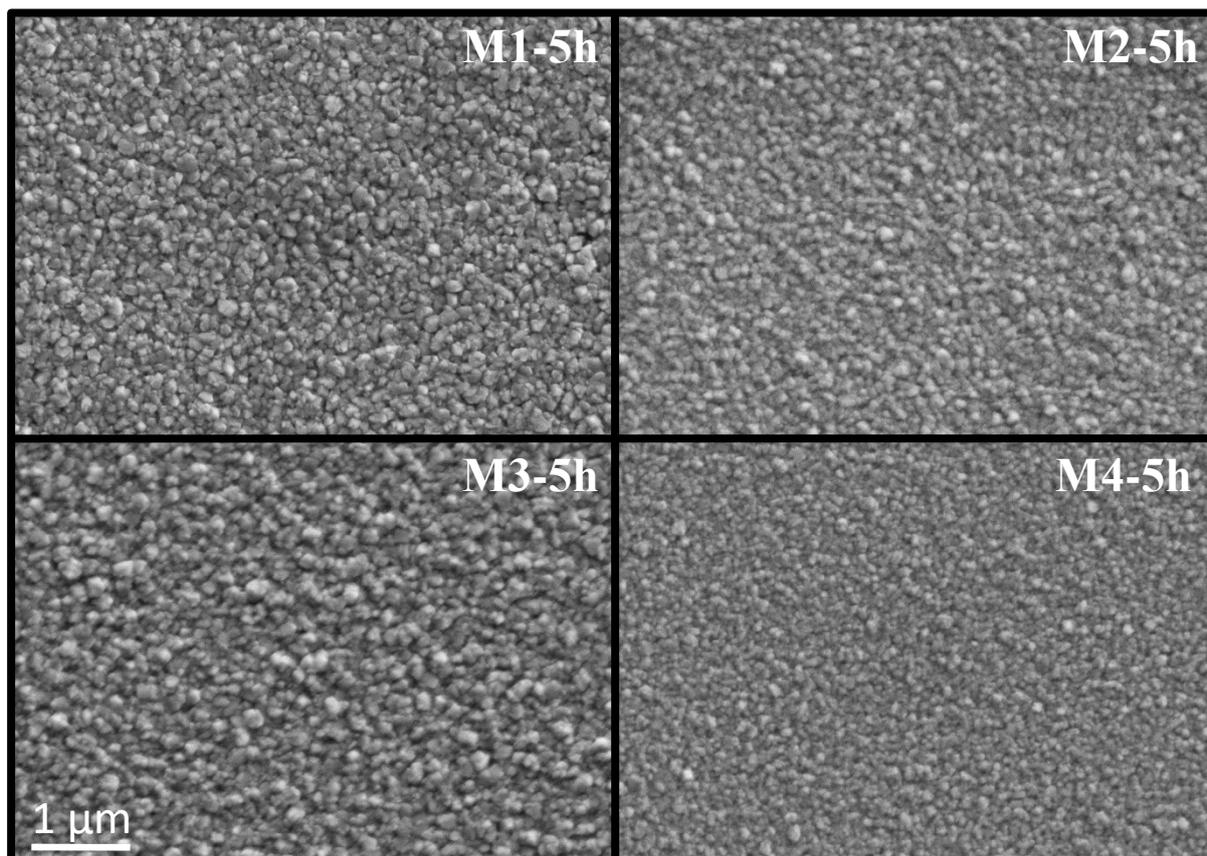


Figure III-25 : Images SEM des films déposés durant 5 heures prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4.

La taille des grains de diamant qui composent les agrégats ainsi que la rugosité (R_{ms}) de la surface des films pour les différentes méthodes de prétraitement sont reportés sur la Figure III-26. Des tailles de cristallites entre 18 et 20 nm pour les méthodes M1, M3 et M4 sont estimées. Pour le traitement M2 un diamètre de grains de diamant légèrement inférieur de 14,6 nm est mesuré. Toutefois cette différence n'est pas significative. Nous pouvons donc en conclure que les quatre méthodes de prétraitement permettent d'élaborer des films de DNC avec des tailles de grains équivalentes.

Deux groupes de rugosité, l'un entre 14 et 16 nm pour M1 et M3, respectivement, et un second entre 8 et 10 nm pour les prétraitements M4 et M2, respectivement, peuvent être remarqués. Comme nous l'avons vu, la rugosité de la surface des films de DNC est gouvernée par la taille des agglomérats en surface. Par conséquent, comme des agrégats de tailles supérieures pour les traitements M1 et M3 sont obtenus il est cohérent de trouver une rugosité plus élevée pour ces films. Les densités de nucléation des méthodes M1 et M3 semblent donc être inférieures à celles des méthodes M2 et M4.

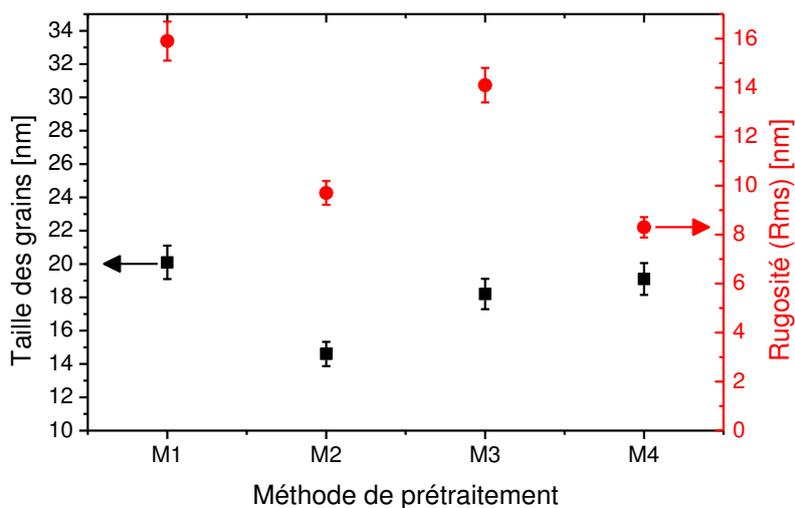


Figure III-26 : Taille des grains et rugosité des films déposés durant 5 heures prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Enfin, les vitesses de croissance des films synthétisés durant 5h dont les substrats ont été prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4 sont montrées Figure III-27. Toutes les valeurs sont comprises entre 33 et 35 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui montre que la méthode de préparation des substrats n'a pas d'influence notable sur la vitesse de croissance des films de DNC synthétisés dans le réacteur Plasmodie.

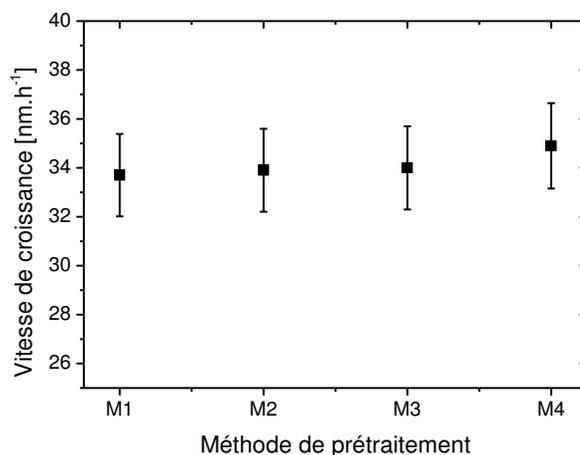


Figure III-27 : Vitesse de croissance des films déposés durant 5h avec les prétraitements M1, M2, M3 et M4.

Cette partie de l'étude nous a donc permis de montrer que les films de DNC élaborés sur des substrats de silicium prétraités suivant différentes méthodes ont des caractéristiques (vitesses de croissance, puretés, tailles de grains, morphologie) similaires. Cependant, des

disparités en ce qui concerne la rugosité de la surface et la taille des agrégats qui sont vraisemblablement liées à la densité de nucléation obtenue sont remarquées.

III.2.3 Densités de nucléation

En premier lieu, nous cherchons à déterminer le temps de dépôt pour lequel le comptage des particules de diamant à la surface du substrat permet d'estimer la densité de germination. Les images prises par SEM de la surface de films synthétisés pendant 5 min, 30 min, 1h et 5h à partir d'un substrat prétraité avec la méthode M3 sont montrées Figure III-28. Après une croissance de 5 min, la surface est recouverte de particules de nanodiamants isolées et distribuées aléatoirement qui sont des sites de nucléation potentiels. Après 30 min, la nucléation s'est produite et les îlots de diamant commencent à se développer individuellement mais ils ne se rejoignent pas encore. À 60 min, nous constatons de petits agrégats qui commencent à former un film continu, ce qui montre que l'étape de coalescence est en train d'avoir lieu. Ensuite, le film s'épaissit et la taille des agrégats continue à augmenter comme le montre la micrographie SEM après 5 h de dépôt. Selon ces observations, le temps autorisant une bonne estimation de la densité de nucléation peut être choisi juste après l'étape de nucléation, au début du développement des nucléi, avant l'étape de coalescence. Il correspond à 30 min. Ce temps reste le même pour les méthodes M2 et M4 mais doit être augmenté à 1h pour le prétraitement M1.

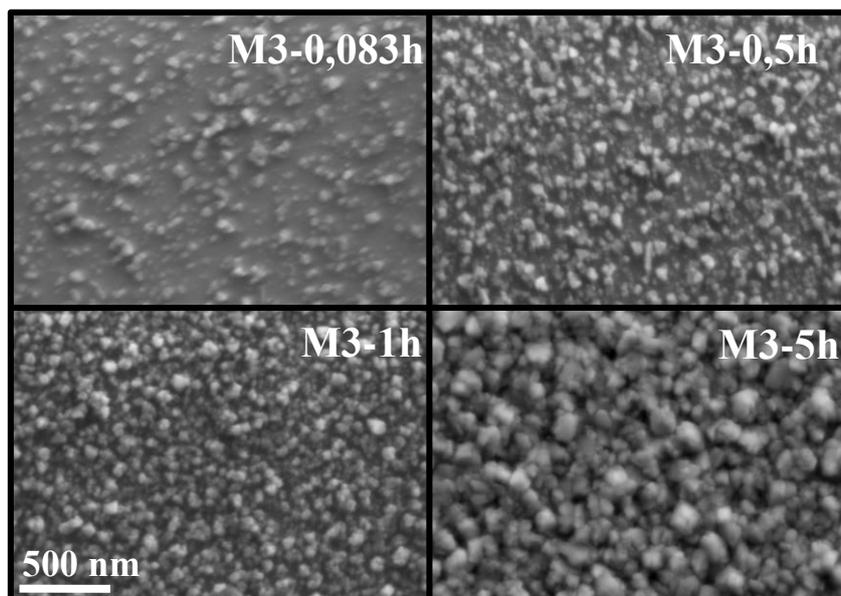


Figure III-28 : Images par SEM de films de DNC déposés durant 5 min, 30 min ,1h et 5h, respectivement, pour le substrat prétraité par la méthode M3.

La densité de nucléation estimée par comptage des nucléi à partir des images SEM est de $9 \cdot 10^9$, $6 \cdot 10^{10}$, $2,5 \cdot 10^{10}$ et $7 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} pour les méthodes de prétraitement M1, M2, M3 et M4, respectivement, ce qui est en bon accord avec les densités de germination reportées pour l'abrasion ultrasonique (de l'ordre de 10^{10} cm^{-2}) [69, 85] et pour l'ensemencement par centrifugation (de l'ordre de 10^{11} cm^{-2}) [81].

La densité de nucléation estimée pour les quatre méthodes de prétraitement à partir de trois méthodes, comptage sur images SEM, ajustement de la réflectance (méthode « ajustement des courbes ») et temps du premier minimum de la réflectance (méthode « abaque »), est finalement reportée sur la Figure III-29. Les 2 dernières méthodes de comptage ont été décrites dans le chapitre II. La première observation est que les trois méthodes employées pour estimer la densité de nucléation donnent des valeurs cohérentes pour chaque prétraitement, avec une erreur de 50% au maximum entre les valeurs extraites par l'ajustement des courbes de réflectance et le comptage SEM. En prenant en compte la difficulté d'estimer avec précision la densité de nucléation à partir des images SEM, cela montre la pertinence de la technique LRI pour estimer ce paramètre déterminant. En outre, les deux valeurs issues des courbes de réflectance sont relativement proches avec une erreur également inférieure à 50%, ce qui est relativement satisfaisant. Cela montre que la méthode fondée sur le temps du premier minimum de réflectance est appropriée pour obtenir une estimation simple et rapide de la densité de nucléation. L'écart observé en comparant les trois méthodes considérées peut néanmoins sembler significatif. Pour autant les 3 méthodes permettent de mettre en évidence des différences entre les valeurs de densité de nucléation obtenues avec les différentes méthodes de prétraitement, ce qui est probant.

La densité de nucléation moyenne obtenue pour chaque méthode de prétraitement du substrat est de $7,1 \cdot 10^9$, $7,3 \cdot 10^{10}$, $1,7 \cdot 10^{10}$ et $5,7 \cdot 10^{10}$ cm^{-2} pour les méthodes M1, M2, M3 et M4, respectivement. Cela met en évidence l'efficacité de la méthode d'ensemencement par centrifugation, qui donne des valeurs de densité de nucléation supérieures à la méthode par abrasion globalement d'un ordre de grandeur.

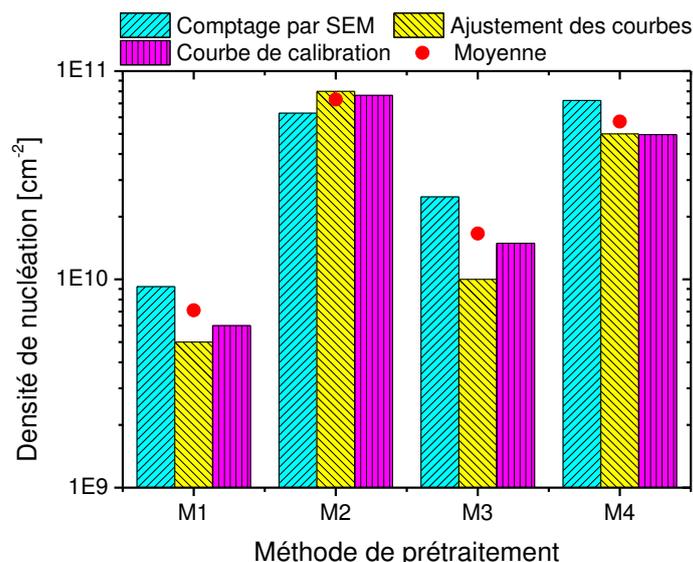


Figure III-29 : Densité de nucléation estimée pour les quatre méthodes de prétraitement avec les trois méthodes étudiées : comptage sur les images SEM, ajustement des courbes de réflectance et estimation du temps du premier minimum de la réflectance. La courbe en rouge représente la moyenne des densités de nucléation obtenus pour chaque prétraitement.

Pour la méthode d'ensemencement, la Figure III-29 montre que plus la taille des nanodiamants est faible, plus la densité de nucléation est élevée. Aucune différence significative en revanche n'est observée entre les méthodes M2 et M4 qui utilisent une taille comparable de nanodiamants mais avec un potentiel zêta opposé, respectivement positif et négatif. Ceci pourrait être lié à l'ajout du PVA dans la solution M4. En effet, les potentiels zêta négatifs (solutions M3 et M4) devraient a priori désavantager l'obtention de densités de nucléation élevées en raison de la présence d'oxyde de silicium à la surface du substrat conduisant à des interactions électrostatiques défavorisant l'adhérence des nanodiamants [167]. La présence de PVA dans ces deux solutions a semble-t-il permis de diminuer les tensions de surface pendant la centrifugation donnant lieu à une meilleure mouillabilité des substrats [81].

III.2.4 Résultats sur les épaisseurs limites

La technique de la LRI a également été utilisée pour étudier l'effet des méthodes de prétraitement sur l'adhérence des films de DNC sur le Si. Pour chaque méthode de prétraitement, des dépôts de 20h ont été réalisés et les signaux de LRI enregistrés.

Comme montré Figure III-30, qui présente le meilleur ajustement entre la courbe théorique de réflectance et les données expérimentales enregistrées pendant la croissance sur un substrat de Si prétraité avec la méthode M1, aucun changement significatif sur le signal de réflectance ne peut être noté tout au long de la croissance.

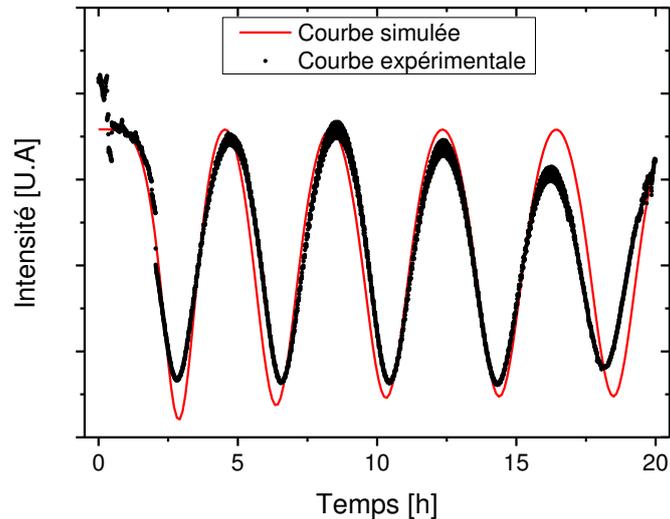


Figure III-30: Meilleur ajustement entre la réflectance théorique et les données expérimentales pour le film de DNC déposés pendant 20h sur le substrat de Si prétraité par la méthode M1. Paramètres : $N = 5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, $n_2 = 2,42$, $k_2 = 10^{-4}$, $n_3 = 3,995$, $k_3 = 0,012$, $v = 33,7 \text{ nm.h}^{-1}$ et $t_0 = 0$.

Néanmoins, pour tous les substrats prétraités par centrifugation (M2, M3, M4), à partir d'un certain temps de dépôt le signal de réflectance s'écarte de l'allure habituelle correspondant à une oscillation amortie. Cela correspond à la délamination du film lorsqu'une épaisseur critique est atteinte. Ce phénomène est illustré Figure III-31 qui présente le meilleur ajustement entre la courbe théorique de réflectance et les données expérimentales enregistrées pendant la croissance sur un substrat de Si prétraité avec la méthode M4. Après 14,3 heures de dépôt, le film commence à délaminer, ce qui provoque une modification du signal de réflectance expérimentale comparé à la courbe théorique.

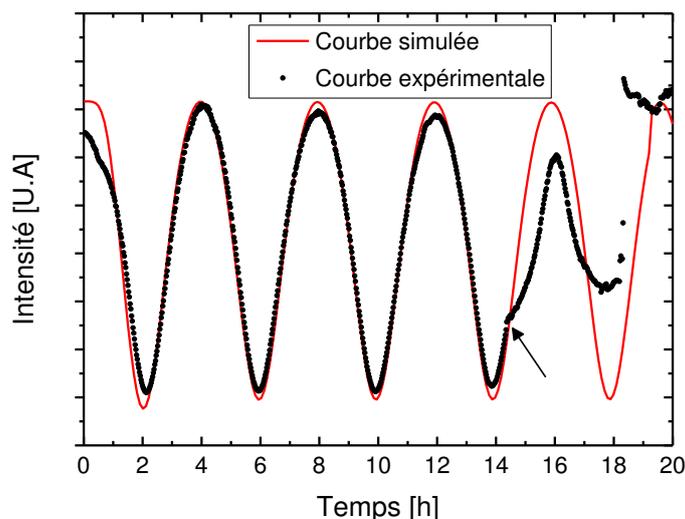


Figure III-31 : Meilleur ajustement entre les courbes de réflectance théorique et expérimentale d'un film de DNC synthétisé pendant 20h sur un substrat de Si prétraité avec la méthode M4. Paramètres : $N = 5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, $n_2 = 2,42$, $k_2 = 10^{-4}$, $n_3 = 3,995$, $k_3 = 0,012$ et $v = 34,9 \text{ nm.h}^{-1}$.

La LRI est donc une technique efficace pour détecter en temps réel des modifications anormales du signal de réflectance dues, dans le cas présent, à la délamination du film.

La délamination de tous les films de DNC déposés sur des substrats de Si prétraités via l'étalement par centrifugation est confirmée par l'imagerie *ex situ* post-dépôt des échantillons comme l'atteste la Figure III-32. Cela montre que l'adhérence obtenue en utilisant les méthodes d'étalement par centrifugation est significativement plus faible que celle obtenue avec l'abrasion par ultrasons. Ceci est probablement dû à une adhérence physique beaucoup plus faible puisque l'abrasion ultrasonique produit une rugosité de surface favorable à l'accrochage du film, ce qui n'est pas le cas avec l'ensemencement.

L'épaisseur critique menant à la délamination des films de DNC dans les conditions de croissance étudiées a été estimée après avoir déterminé la vitesse de croissance à partir de l'ajustement des courbes de réflectance et le temps où le signal dévie de la courbe théorique (Tableau III-2).

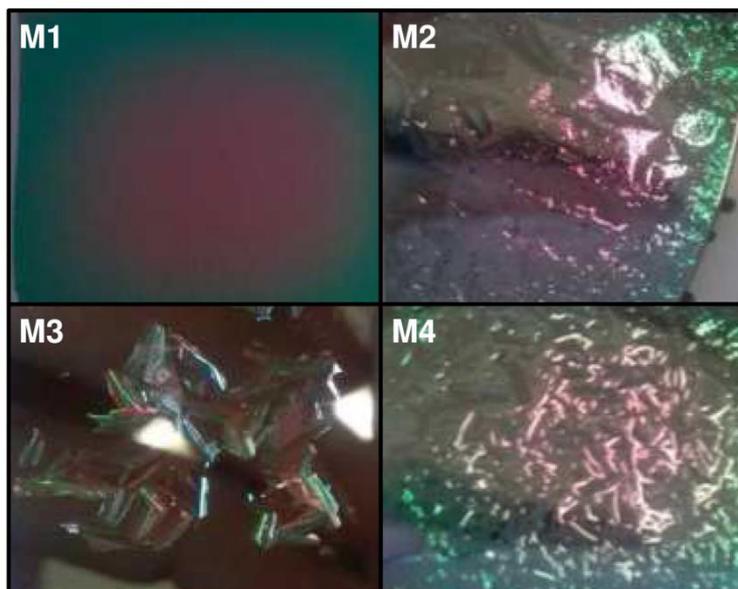


Figure III-32 : Photographies des films de DNC déposés pendant 20h sur des substrats de Si prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Tableau III-2 : Vitesse de croissance, temps de délamination et épaisseur critique des films de DNC déposés pendant 20h sur des substrats de Si prétraités avec les quatre méthodes.

Méthode de prétraitement:	Vitesse de croissance [nm.h^{-1}]:	Temps de délamination [h]:	Epaisseur limite [nm]:
M1	33,7	> 20	> 675
M2	33,9	15,58	530
M3	34	17,38	590
M4	34,9	14,3	500

L'épaisseur critique de délamination pour les méthodes M2 et M4 est comparable et se situe entre 500 et 530 nm. Le film dont le substrat de Si est prétraité par la méthode M3 montre une épaisseur critique légèrement supérieure de 590 nm. Nous n'observons aucune délamination pour l'échantillon obtenu sur un substrat de Si prétraité par abrasion ultrasonique (méthode M1) qui atteint une épaisseur de 675 nm après 20 heures de dépôt.

Conclusion

La technique d'interférométrie par réflectance laser a été utilisée pour étudier la densité de nucléation et la croissance des films de DNC élaborés dans le réacteur Plasmodie. Un modèle optique, prenant en compte l'inhomogénéité de la couche au travers de la théorie des milieux effectif, a été développé afin d'extraire la densité de nucléation du signal de réflectance par deux méthodes: (i) procédure d'ajustement de la courbe de réflectance

expérimentale; (ii) temps du premier minimum de réflectance. Nous avons ainsi pu examiner l'effet de quatre prétraitements du substrat.

Ces deux méthodes ont permis d'estimer des valeurs de densité de nucléation comparables à celles obtenues en comptant les nucléi de diamant sur les images SEM. En particulier, la méthode fondée sur le temps du premier minimum de réflectance est commode pour obtenir une estimation simple et rapide de la densité de nucléation. Nous avons constaté que la densité de nucléation était plus élevée d'un ordre de grandeur pour les prétraitements utilisant l'étalement par centrifugation par rapport à l'abrasion ultrasonique avec des valeurs comprises entre $2 \cdot 10^{10}$ et $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, selon la taille des grains de nanodiamant.

L'ajout de PVA dans les solutions colloïdales de nanodiamants M3 et M4 utilisées pour l'ensemencement semble permettre d'atteindre des densités de nucléation élevées sur les substrats de silicium malgré le potentiel zêta négatif initial des solutions.

La LRI a également permis de détecter des modifications du signal de réflectance dus à la délamination du film. L'épaisseur critique avant la délamination pour les méthodes utilisant l'étalement par centrifugation a été estimée entre 500 et 590 nm, alors qu'aucune délamination n'a été observée pour l'échantillon synthétisé après abrasion ultrasonique, qui atteint une épaisseur de 674 nm après 20 heures de dépôt.

III.3 Comparaison du procédé de croissance à haute et basse températures

Certaines questions demeurent concernant les différences et les similitudes entre les propriétés des films de DNC déposés à faible température de substrat et celles des films de DNC synthétisés dans des cavités résonnantes à plus haute température. En particulier, les caractéristiques des films de DNC, telles que les propriétés thermiques, électriques ou mécaniques, sont liées à la microstructure des couches qui est corrélée aux mécanismes de croissance. Par conséquent, nous avons mené une étude portant sur les mécanismes de croissance des films de DNC en fonction des caractéristiques de décharges micro-ondes de deux types de procédé de dépôt basse et haute température.

Ainsi, dans cette partie, nous comparons le procédé de croissance des films de DNC déposés à l'aide d'un réacteur CVD assisté par plasma micro-onde à cavité résonnante de type

bell jar (BJ) fonctionnant à pression élevée (200 mbar) et haute température de substrat (850 °C) [48] au procédé de dépôt à basse pression (0,35 mbar) et basse température (400 °C) du réacteur Plasmodie.

III.3.1 Conditions expérimentales

Les substrats utilisés pour cette étude sont des wafers de silicium monocristallin orienté (100) de 5 cm de diamètre pour le réacteur BJ et 10 cm de diamètre pour le réacteur Plasmodie. Nous avons utilisé deux prétraitements de substrat différents : pour le réacteur BJ la méthode d'abrasion dans un bain à ultrason a été utilisée ; pour le réacteur Plasmodie, le substrat destiné à un temps de dépôt court a été prétraité par ensemencement par centrifugation avec la solution contenant des nanodiamants de 25 nm de diamètre (chapitre II, paragraphe II,1, solution Van Moppes™) et, pour limiter le phénomène de délamination lorsque le film est plus épais, un deuxième substrat a été prétraité par la méthode d'abrasion ultrasonique. Il convient de rappeler ici que, comme montré dans la partie précédente, la nature du prétraitement (abrasion ultrasonique ou ensemencement) n'affecte pas de manière significative les propriétés et caractéristiques des films déposés dans le réacteur Plasmodie. Dans le réacteur BJ le mélange gazeux Ar/H₂/CH₄ avec un débit total de 250 sccm contenant 96 % d'Ar, 3 % de CH₄ et 1 % de H₂ et une pression de 200 mbar a été utilisé. Pour le réacteur Plasmodie, les conditions de synthèse habituelles ont été utilisées, à savoir une pression de 0,35 mbar, un mélange gazeux contenant 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ et un débit total de 50 sccm. La durée du dépôt pour les échantillons A (réacteur BJ) et B (réacteur Plasmodie) a été choisie pour obtenir des films continus et homogènes pour chacun des procédés, ce qui n'a pas conduit nécessairement à la même épaisseur. L'échantillon C a quant à lui été synthétisé dans le réacteur Plasmodie pendant un temps beaucoup plus long afin d'obtenir une épaisseur de film similaire à celle de l'échantillon A. Le Tableau III-3 résume les conditions de dépôt et donne les épaisseurs et les vitesses de croissance obtenues. Les deux procédés de dépôt conduisent ainsi à des vitesses de croissance très différentes (d'environ un facteur 30), ce qui conduit à différentes épaisseurs finales pour des temps de synthèse comparables. Ainsi, la vitesse de croissance est de 0,95 μm.h⁻¹ dans le réacteur BJ et de 0,035 μm.h⁻¹ pour le réacteur Plasmodie.

L'échantillon C réalisé avec un temps de croissance beaucoup plus long (100 h) à une épaisseur de 3,4 μm comparable à celle de l'échantillon A.

Tableau III-3 : Conditions de synthèse des trois dépôts étudiés pour la comparaison du BJ et de Plasmodie.

Echantillon	Temp. [°C]	Puissance micro-onde [kW]	Prétraitement	Réacteur	Temps de dépôt [h]	Epaisseur [μm]	Vitesse de dépôt [$\mu\text{m.h}^{-1}$]
A	850	0,6	Abrasion	BJ	4	3,8	0,95
B	400	3	Centrifugation	Plasmodie	5	0,177	0,035
C	400	3	Abrasion	Plasmodie	100	3,4	0,034

III.3.2 Caractérisation des films de DNC synthétisés

Les images obtenues par SEM des échantillons A et B sont présentées sur la Figure III-33. Pour les deux systèmes de dépôt, la morphologie de la surface du film est caractéristique de couches de DNC. Quels que soient le réacteur et les conditions de dépôt, la surface est couverte par des agrégats et des grains nanométriques en raison d'un mode de croissance caractérisé par une vitesse de renucléation élevée [168]. Cependant, la morphologie présente des différences notables. Ainsi, l'échantillon A est formé par la coalescence de gros agrégats, ce qui conduit à une surface ondulée et apparemment rugueuse, tandis que les agrégats et les grains de l'échantillon B sont plus petits et forment une interface plus lisse. Il convient également de noter que, malgré la faible vitesse de croissance mesurée pour le réacteur Plasmodie, le film de l'échantillon B est homogène et continu même pour une épaisseur de 0,177 μm .

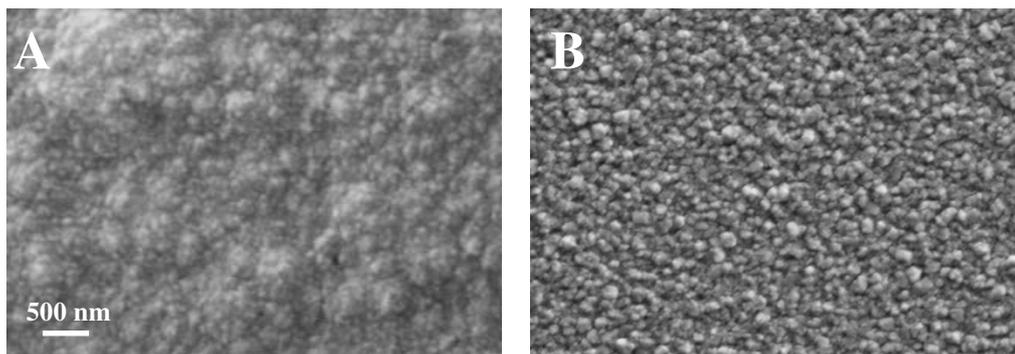


Figure III-33 : Images SEM des films de DNC déposés dans le réacteur BJ (A) et dans Plasmodie (B).

La topographie des échantillons étudiée par AFM sur des surfaces de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Figure III-34) est en accord avec les observations faites par SEM. En effet, elles confirment que l'échantillon A est formé d'agrégats beaucoup plus gros que ceux de l'échantillon B. La rugosité (R_{ms}) de la surface est de 35 nm pour l'échantillon A contre 12 nm pour l'échantillon

B. Cette différence significative est liée à la différence d'épaisseur des films et à la différence de taille des agrégats qui les composent. En fait, pour les deux systèmes de dépôt, il a été montré que les agrégats formant les films de DNC sont composés de grains cristallisés de taille nanométrique. La taille de ces grains est comprise entre 10 et 20 nm pour les conditions de synthèse considérées dans le réacteur Plasmodie et dans le réacteur BJ [67].

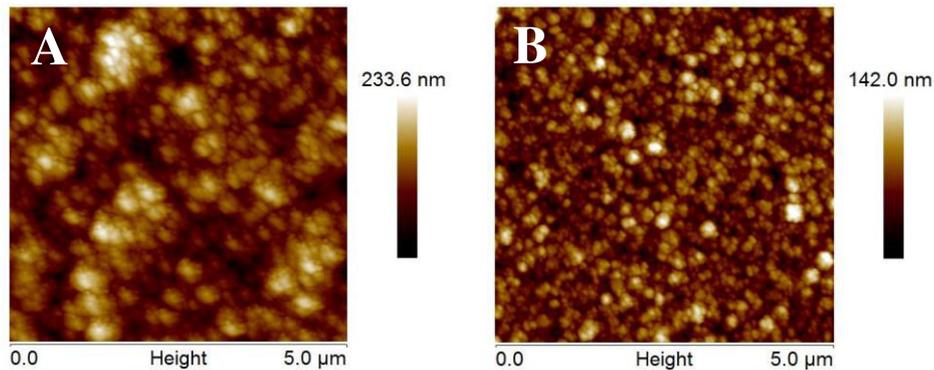


Figure III-34 : Images AFM des films de DNC déposés dans le réacteur BJ (A) et dans le réacteur Plasmodie (B).

Des travaux antérieurs ont montré que les films DNC produits dans le réacteur BJ sont composés de grains globulaires polycristallins (désignés ci-dessus comme agrégats) qui sont des particules de type « ballas-like » [68] comme décrit par Haubner et Lux [156]. Les particules « ballas-like » germent sur les sites de nucléation résultant du prétraitement du substrat et se développent radialement jusqu'à la phase de coalescence. Par conséquent, pour des épaisseurs de quelques μm, la topographie de la surface du film est principalement déterminée par la taille des agrégats, qui dépend fortement de la densité de nucléation. Dans le cas du réacteur Plasmodie, les agrégats sont beaucoup plus petits, ce qui peut être dû à une densité de nucléation plus élevée obtenues par ensemencement, à une épaisseur plus faible ou encore à une vitesse de renucléation plus élevée. En effet, comme nous l'avons confirmé, dans le cas de l'ensemencement par étalement de solution colloïdale de nanodiamants, des densités de nucléation supérieures 10^{11} cm^{-2} peuvent être atteintes [75], alors que la densité de nucléation habituellement obtenue après l'abrasion ultrasonique et le dépôt dans le réacteur BJ est typiquement d'environ 10^{10} cm^{-2} [69].

La Figure III-35 présente les spectres Raman des échantillons A et B. Il existe des similitudes entre les deux procédés de croissance, car les deux spectres sont caractérisés par la présence du pic de diamant à 1332 cm^{-1} , des bandes de graphite D et G à 1350 et 1580 cm^{-1} ,

respectivement, et des bandes de trans-polyacétylène autour de 1140 et 1470 cm^{-1} , respectivement. Cependant, l'intensité du pic du diamant est beaucoup plus faible pour le film de l'échantillon A synthétisé dans le réacteur BJ. De plus, les bandes de graphite et la contribution de trans-polyacétylène à 1470 cm^{-1} sont plus intenses pour cet échantillon que pour la couche obtenue dans le réacteur Plasmodie. Par conséquent, la pureté relative de l'échantillon B semble être meilleure que celle de l'échantillon A.

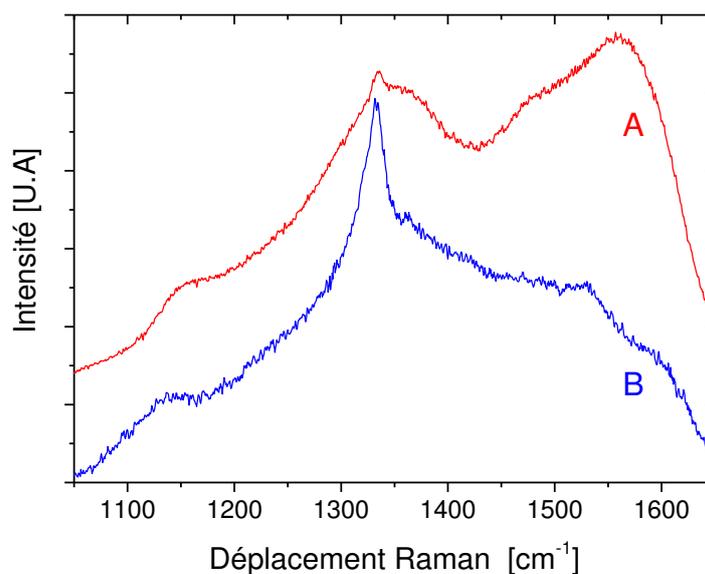


Figure III-35: Spectres Raman des films de DNC déposés dans le réacteur BJ (échantillon A) et dans le réacteur Plasmodie (échantillon B).

Il convient de rappeler ici que les pics de 1140 et 1470 cm^{-1} ont été assignés aux modes ν_1 et ν_3 du trans-polyacétylène (paragraphe II.4.3.2). Le trans-polyacétylène est une chaîne alternée d'atomes de carbone sp^2 , avec un seul hydrogène lié à chaque C, et les modes de vibrations considérés sont liés à la présence d'hydrogène. Cela suggère que l'incorporation de l'hydrogène pourrait être plus faible pour l'échantillon B. Cela pourrait être dû à une abstraction plus efficace des atomes d'hydrogène de surface par l'oxygène atomique créé par la dissociation du CO_2 dans le plasma [101].

En outre, étant donné que les phases sp^2 , en particulier le trans-polyacétylène, sont localisées dans les joints des grains [169], la diminution de ces contributions dans le spectre Raman de l'échantillon B pourrait résulter de différences dans les mécanismes de croissance.

Les spectres de XRD des échantillons A et B sont présentés sur la Figure III-36. Les pics de diffraction des plans (111), (220) et (311) se situant à $2\theta = 43,9^\circ$, $2\theta = 75,3^\circ$ et $2\theta = 91,5^\circ$, respectivement, sont clairement visibles pour les deux échantillons, ce qui est une preuve supplémentaire de la présence de diamant cristallin dans les films quel que soit le procédé de croissance utilisé. Le pic de diffraction de silicium (311) à $2\theta = 56,1^\circ$ associé au substrat est également observé pour le film le plus fin (échantillon B).

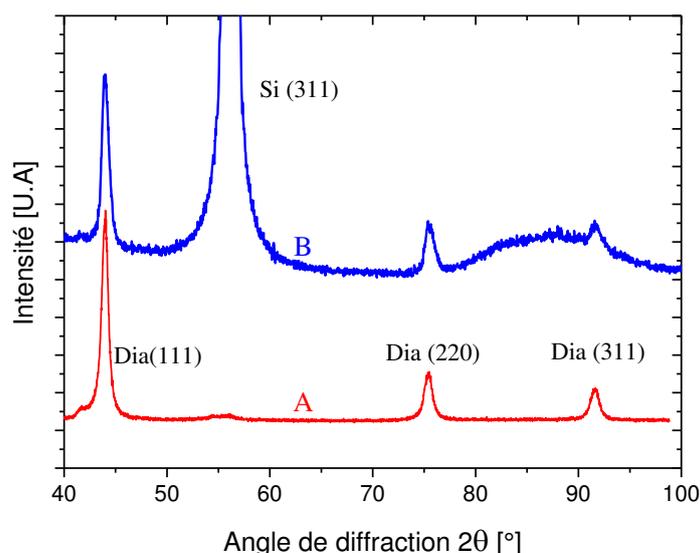


Figure III-36: Spectres de XRD des films de DNC déposés dans le réacteur BJ (échantillon A) et dans le réacteur Plasmodie (échantillon B).

Des tailles de grains de 20 ± 1 nm et 18 ± 1 nm pour les échantillons A et B, respectivement, ont été mesurés à partir de ces spectres. Ces valeurs confirment définitivement la nature nanocristalline des films, mais aussi que les deux systèmes de dépôt produisent des grains de diamant identiques malgré la différence entre le type de couplage micro-onde, la composition du gaz et la température du substrat. C'est un résultat important, car des différences de comportements des films produits par les deux procédés pour certaines applications ne dépendront pas a priori des grains nanométriques de diamant eux-mêmes, mais de la manière dont ils sont agencés dans la couche et des impuretés situées aux joints des grains.

Afin de décrire avec soin l'orientation cristallographique préférentielle des films, nous avons effectué une analyse de la figure de pôle directe obtenue avec un goniomètre quatre cercles sur les échantillons A et C qui possèdent des épaisseurs comparables ($3,8$ et $3,4$ μm ,

respectivement). L'intensité des réflexions (311) et (400) étant très faible, nous avons considéré uniquement les réflexions (111) et (220). Les intensités mesurées ont été corrigées pour tenir compte du bruit de fond et de la défocalisation, puis ont été normalisées.

Tant que les films présentent une désorientation azimutale, un diagramme en coupe radiale par rapport à l'angle polaire χ suffit à décrire l'axe de fibre du film. La Figure III-37 montre les figures de pôles radiales (111) et (220) ainsi obtenues. Malgré leur faible épaisseur (inférieure à 4 μm), les deux échantillons présentent sans ambiguïté une forte texture de fibre selon l'axe $\langle 110 \rangle$, comparable à celle obtenue pour des films de diamant polycristallin de quelques dizaines de μm d'épaisseur [47].

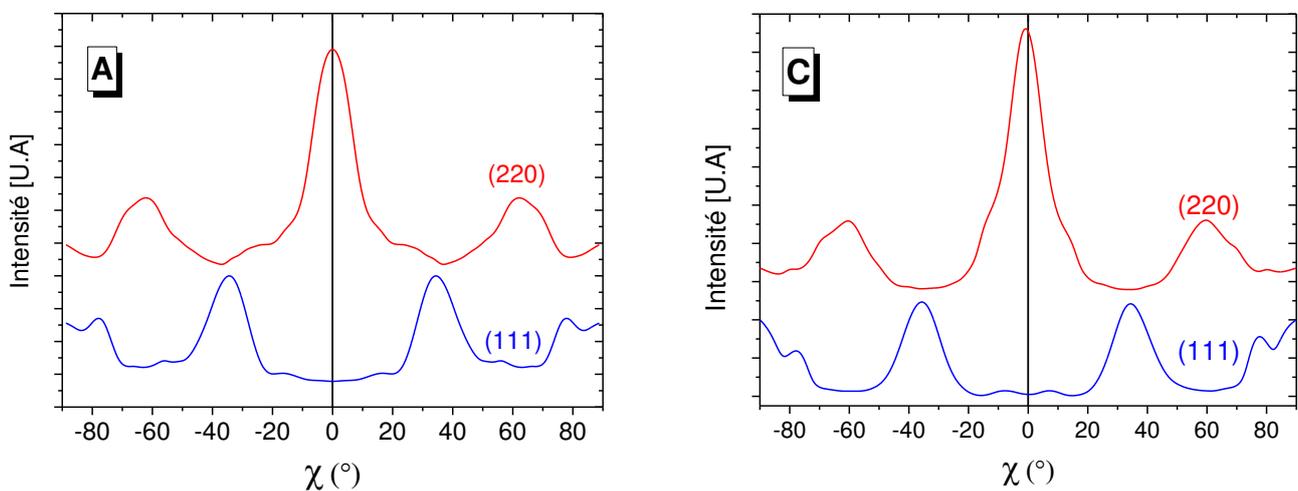


Figure III-37 Figures de pôles en coupe des plans (111) et (220) des films de DNC déposés dans le réacteur BJ (échantillon A) et dans le réacteur Plasmodie (échantillon C).

Pour les films de DPC, la croissance texturée peut être décrite, en l'absence de nucléation secondaire, par le modèle Van der Drift [56] comme nous l'avons décrit au chapitre I, le paramètre principal déterminant la texture du film étant la direction de la croissance la plus rapide correspondant à la plus grande dimension des monocristaux.

Pour les films de DNC produits dans le réacteur BJ, la croissance n'est pas colonnaire. Cependant, la croissance fortement orientée selon l'axe $\langle 110 \rangle$ a été expliquée par un mécanisme de croissance prenant en compte une vitesse de renucléation élevée, le maillage ainsi qu'un modèle d'évolution sélective à l'échelle nanométrique. Le concept principal est le développement de particules type « ballas-like » formées de secteurs de croissance nanométriques allongés le long de l'axe $\langle 110 \rangle$ et orientés radialement [68]. En l'absence de

croissance colonnaire, compte tenu de la vitesse de renucléation élevée et d'une taille de grains nanométrique identique à celle obtenue dans le réacteur BJ, l'axe de fibre <110> observé pour les films minces de DNC déposés dans le réacteur Plasmodie pourrait être dû à des mécanismes de croissance comparables.

Ces résultats montrent que, malgré des conditions de croissance radicalement différentes, les films de DNC élaborés à pression modérée/haute température (réacteur BJ) et basse pression/basse température (réacteur Plasmodie) présentent des caractéristiques comparables notamment une taille de grains d'environ 20 nm et un axe de fibre <110>. Certaines différences concernant les mécanismes de formation des agrégats, qui affectent la composition des films et la nature des joints de grain, peuvent être liées à la vitesse de renucléation et aux processus de croissance associés, ce qui entraîne des différences visibles dans la morphologie, la topographie et la pureté du film.

III.4 Croissance de DNC à très basse température

Dans cette partie nous étudions l'aptitude du réacteur Plasmodie à déposer des films DNC jusqu'à une température de substrat proche de 100°C. Tout d'abord, les effets de la température de dépôt sur les caractéristiques des films synthétisés sont évalués, puis l'influence de la composition du mélange gazeux sur les caractéristiques des films à très basse température de dépôt est examinée.

Au cours de toute cette étude, nous utilisons des substrats de silicium monocristallin de caractéristiques identiques à celles du paragraphe III.1.1, prétraités par ensemencement par centrifugation avec la solution contenant des nanodiamants de 25 nm de diamètre (chapitre II, paragraphe II.1, solution Van Moppes™). Afin de mener une observation directe de la croissance *in situ* par LRI, le substrat est positionné à 95 mm des sources. A cette distance, la vitesse de dépôt la plus élevée à 400 °C est atteinte à une pression de 0,35 mbar. C'est pourquoi, nous travaillerons à cette pression. Les paramètres de dépôt qui ont été variés sont reportés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Conditions expérimentales de croissance des films de DNC à très basse température.

Température [°C]:	Puissance micro-onde [kW]:	Teneur en H ₂ [%]:	Teneur en CH ₄ [%]:	Teneur en CO ₂ [%]:
400	3	96,5	2,5	1

300	3			
230	2			
160	1,6			
130	1,2			
130	1,2	97,5	1,5	1
		98	1	1
		93	5	2
		86	10	4

III.4.1 Effet de la diminution de la température de croissance jusqu'à 130°C

Dans la première partie de cette étude, nous souhaitons étudier l'effet de la température de surface dans un intervalle de 100 à 400 ° C. En l'absence d'un système de refroidissement du porte échantillon, le seul moyen de diminuer de manière significative la température du substrat est d'éteindre le système de chauffage et de diminuer la puissance des micro-ondes injectées. Lorsque le système de chauffage est éteint, des températures de surface comprises entre 130 et 300 °C sont atteintes pour une puissance micro-onde variant entre 1,2 et 3 kW, respectivement. Les puissances micro-ondes et les températures du substrat correspondantes pour la première série d'échantillons réalisée en fonction de la température sont reportées Tableau III-4. Précisons que pour l'échantillon à 3 kW et 400 °C le système de chauffage additionnel est allumé. Cet échantillon, déjà étudié précédemment, servira de référence.

III.4.1.1 Microstructure des films

A partir des diffractogrammes de la Figure III-38, quatre pics de diffractions distincts, relatifs au substrat de silicium et au film de diamant, peuvent être observés. La contribution la plus importante correspond au pic de diffraction (311) du substrat de silicium à $2\theta = 56,1^\circ$. Les trois autres pics clairement visibles pour les échantillons à 400 et 300 °C à $2\theta = 43,9^\circ$, $75,3^\circ$ et $91,5^\circ$ sont relatifs aux plans cristallins (111), (220) et (311) du diamant, respectivement. Les autres échantillons ne présentent que de petits pics de diffraction des plans (111) et (220) du diamant. En outre, une contribution assez large, pour 2θ dans la plage $80^\circ - 95^\circ$, est observée pour les quatre échantillons à 300, 230, 160 et 130 °C, et en particulier pour les échantillons déposés à 160 et 130 °C, qui masque quelque peu la diffraction du plan (311) à $2\theta = 91,5^\circ$ et qui pourrait être un fond diffus lié aux composantes amorphes des films [170],

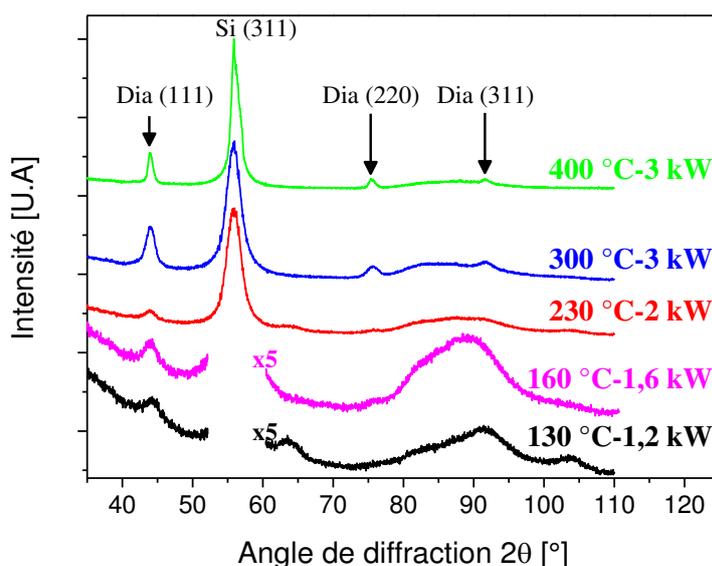


Figure III-38 : Diffractogrammes des films de DNC déposés à 400, 300, 230, 160 et 130 °C.

La présence de diamant cristallin après les synthèses réalisées à des températures comprises entre 130°C et 400 °C est donc bien confirmée.

III.4.1.2 Vitesse de croissance

Les vitesses de croissance des échantillons déposés de 400 °C à 130 °C en faisant varier la puissance micro-onde de 3 à 1,2 kW sont montrées Figure III-39. La vitesse de croissance diminue clairement de 36 à 26 nm.h⁻¹ lorsque la température diminue de 400 à 300 °C en maintenant la puissance micro-onde à 3 kW. Lorsque le couple puissance/température varie de 3 kW et 300 °C à 1,2 kW et 130 °C la vitesse de croissance diminue jusqu'à 5 nm.h⁻¹.

La tendance à la diminution de la vitesse de dépôt est liée aux mécanismes de surface se produisant pendant la croissance et à la cinétique du plasma.

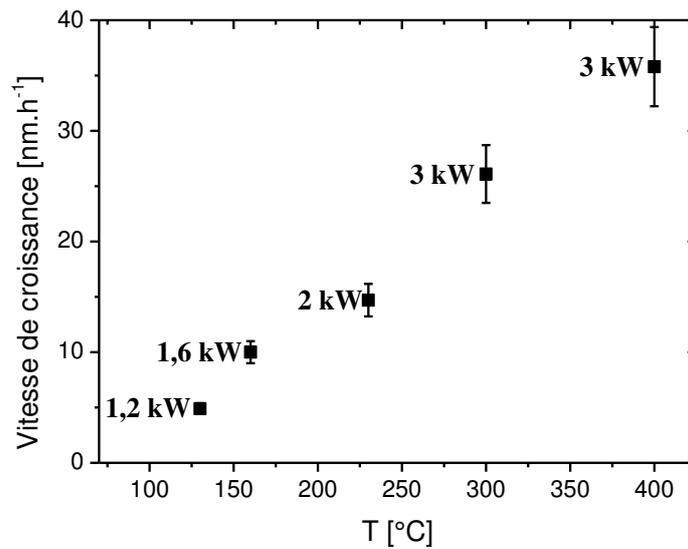


Figure III-39 : Vitesses de croissance des films déposés à 400, 300, 230, 160 et 130 °C.

Tout d'abord, l'un des paramètres déterminant les réactions physiques et chimiques lors du dépôt de diamant est la température du gaz. En effet, les coefficients de collage des espèces de croissance évoluent en fonction de leur énergie cinétique et donc de la température du gaz. Une réduction des coefficients de collage de CH_3 avec l'abaissement de la température du gaz a effectivement été reportée lors de travaux de simulation de dynamique moléculaire sur la synthèse de diamant en utilisant le procédé micro-onde conventionnel H_2/CH_4 [171]. D'autres travaux, portant sur l'influence des espèces CH_x ($x = 0, 1, 2$ et 3) sur la croissance du DNC, ont montré que la vitesse de dépôt est proportionnelle au flux des précurseurs de diamant en phase gazeuse sur le substrat [9, 88]. Le flux des espèces de croissance est quant à lui proportionnel à la vitesse des molécules et donc à la température du gaz. Ainsi, une baisse de la température du gaz conduit à une diminution de la vitesse de croissance du diamant. Or, une diminution de la température du gaz avec la réduction de la puissance injectée a été mesurée dans un réacteur DAA similaire au réacteur Plasmodie et fonctionnant en hydrogène pur [106]. Ainsi, une diminution de la puissance micro-onde de 3 à 1,2 kW pourrait engendrer une chute de la température du gaz qui pourrait expliquer en partie la baisse de la vitesse de croissance.

Un autre paramètre déterminant pour la vitesse de croissance est bien évidemment la température de surface. Ainsi, la fraction des liaisons pendantes à la surface qui agissent comme des sites de croissance, peut être influencée par la température de surface et le rapport

$[H_2]/[H]$. D'après les travaux de Mankelevich et al [172], May *et al* [88] formalisent la fraction de liaisons pendantes R (sites mono-radicalaires) à la surface du diamant lors de la croissance dans un réacteur de CVD plasma à filament chaud, fonctionnant dans un mélange Ar/CH₄/H₂, de la façon suivante :

$$R = \frac{1}{1 + 0,1 \times \exp\left(\frac{3430}{T_s}\right) + 0,3 \times \exp\left(\frac{-4420}{T_s}\right) \times \frac{[H_2]}{[H]}} \quad (\text{III-1})$$

où $[H_2]$ et $[H]$ sont respectivement les concentrations en hydrogène moléculaire et atomique et T_s est la température du substrat.

De plus, un modèle de croissance permettant de rendre compte de la vitesse de dépôt en fonction du type d'espèces de croissance impliquées (CH₃ ou CH_x ($x = 0, 1, 2$)) a été reporté pour des systèmes de dépôt MWPACVD avec des mélanges gazeux Ar/CH₄/H₂ ou H₂/CH₄ [9, 88]. Les vitesses de croissance relatives aux différentes espèces de croissance G_{CH_3} et G_{CH_x} sont proportionnelles à la racine carré de la température du substrat T_s , à la concentration de l'espèce $[X]$ et à la fraction de liaisons pendantes R :

$$G_{CH_3} \propto T_s^{0,5} \times [CH_3] \times R^2 \quad (\text{III-2})$$

et

$$G_{CH_x} \propto T_s^{0,5} \times [CH_x] \times R \quad (\text{III-3})$$

Notons que R^2 peut être assimilé à la fraction de sites biradicalaires présents à la surface.

Par l'équation (III-1), pour un rapport $[H_2]/[H]$ constant, une diminution de la fraction de liaisons pendantes avec l'abaissement de la température de la surface est notée. Une réduction de la vitesse de dépôt, quel que soit le précurseur de croissance, avec la diminution de la température de la surface est également décrite par les équations (III-2) et (III-3).

Il est important de souligner que l'équation (III-1) ne tient compte que des réactions entre l'hydrogène et les sites terminés par des atomes d'hydrogène à la surface du diamant. En ce qui concerne le réacteur Plasmodie, les espèces oxygénées comme CO, OH et O sont aussi présentes dans le plasma. L'oxygène atomique participe à l'abstraction de l'hydrogène à la surface du diamant en croissance et à l'augmentation de l'hydrogène atomique en phase

gazeuse au voisinage de la surface. Il semble donc que la fraction de liaison pendante soit aussi une fonction de la concentration en oxygène atomique [O]. Ainsi, à l'instar de [H], pour une température de surface constante, la fraction de liaisons pendantes pourrait diminuer avec une réduction de [O].

Par conséquent, la diminution du coefficient de collage avec la température du gaz et la réduction de la vitesse de croissance avec l'abaissement de la température de la surface et du gaz pourraient expliquer la baisse de la vitesse de dépôt observée pour les films de DNC déposés entre 3 et 1,2 kW pour les températures de substrat comprises entre 400 et 130 °C.

III.4.1.3 Morphologie

Les images SEM des échantillons sont présentées à la Figure III-40.

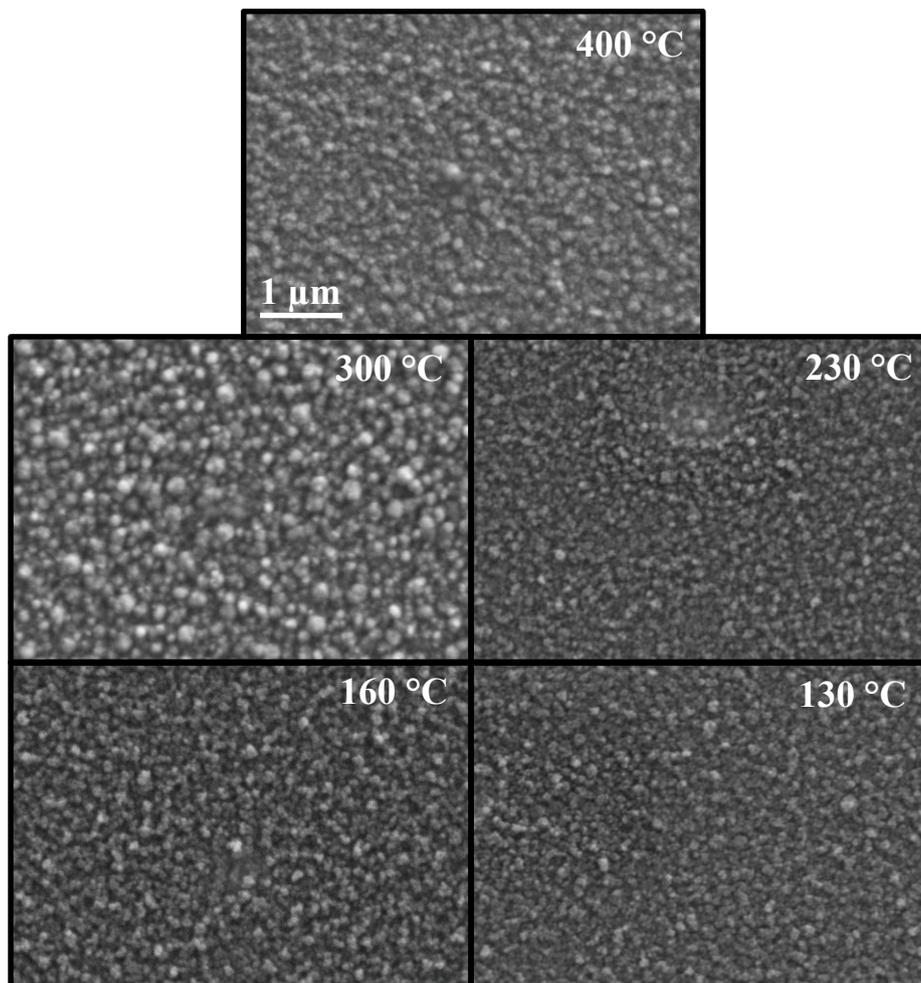


Figure III-40 : Images SEM des films DNC déposés à 400, 300, 230, 160 et 130°C.

Pour tous les films, la morphologie se caractérise par des agrégats plus ou moins gros de type « ballas-like » typiques des films de DNC. La topographie de surface des échantillons est présentée sur la Figure III-41 par les images AFM. Pour tous les échantillons sauf celui synthétisé à 300°C/3 kW, le diamètre moyen des agrégats est de 150 nm, alors que la taille est légèrement supérieure (250 nm) pour ce dernier. Pourtant, la rugosité (Rms) augmente de façon monotone de 11 à 27 nm lorsque la température de surface diminue de 400 à 130 ° C.

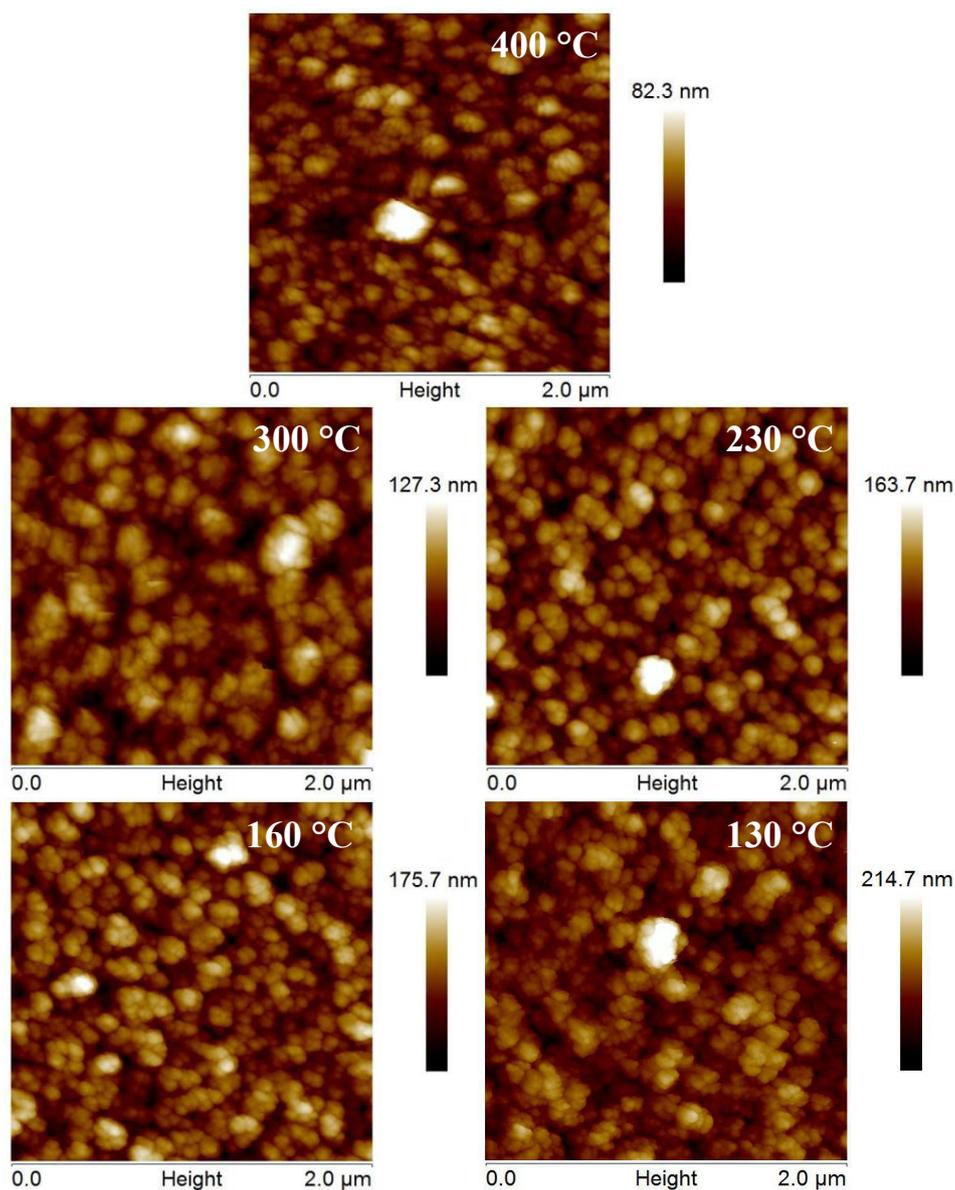


Figure III-41 : Images AFM des films de DNC déposés à 400, 300, 230, 160 et 130°C.

III.4.1.4 Qualité des films

Les spectres Raman des échantillons sont présentés à la Figure III-42 et sont, quelle que soit la température de dépôt, typiques de films de DNC. Néanmoins, les spectres présentent une diminution de l'intensité du pic du diamant à mesure que la température de la surface diminue. Cette décroissance s'accroît pour les films réalisés à 160°C et 130°C. Parallèlement, nous observons une augmentation sensible des bandes de graphite, notamment la bande D, ainsi que du pic du TPA à 1480 cm⁻¹ pour l'échantillon déposé à 230°C, mais ces contributions ne semblent plus augmenter lorsque la température continue à diminuer.

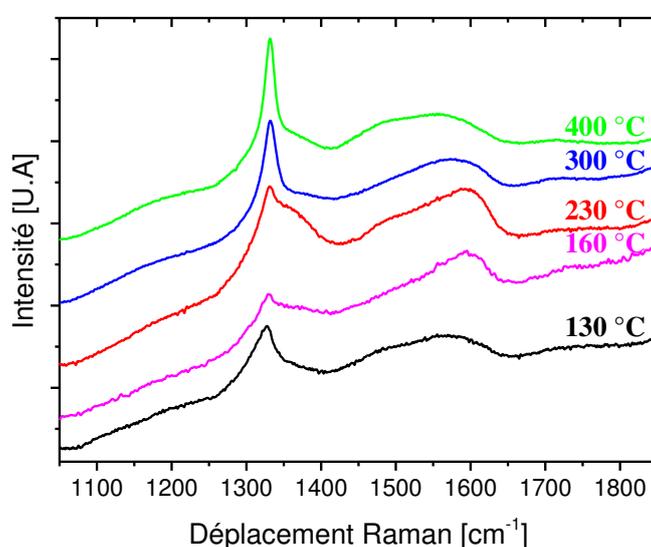


Figure III-42 : Spectres Raman des films de DNC déposés à 400, 300, 230, 160 et 130°C.

La proportion de diamant contenue dans les films ainsi que la FWHM du pic diamant obtenus après déconvolution des spectres sont donnés en Figure III-43. La forte diminution de la quantité de phases sp³ observée pour le film déposé à 230°C confirme les observations faites sur le spectre Raman. Pour les films déposés à 400 et 300 °C à 3kW, la proportion de diamant est comprise entre 80 et 85 %. Elle passe ensuite par un minimum à 230°C avant de revenir autour de 80% à basse température. La FWHM augmente quant à elle de 13 à 26 cm⁻¹ lorsque la température décroît, ce qui pourrait montrer une diminution de la taille des grains.

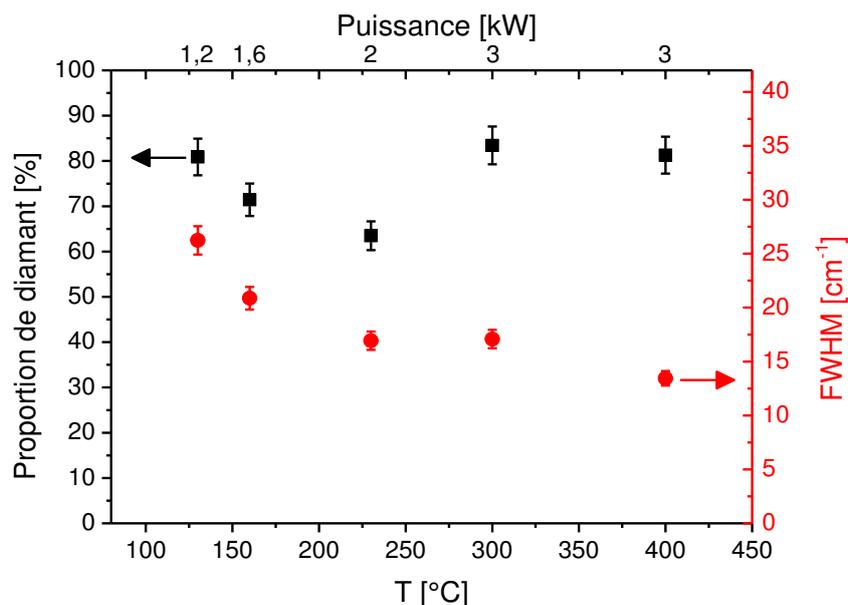


Figure III-43 : Proportion de diamant et FWHM du pic diamant pour les films de DNC déposés en fonction de la température de dépôt.

La diminution de la fraction de phases sp^3 s'explique pour le film à 230 °C par la diminution de la taille des cristallites qui augmente le nombre de joints de grains, eux-mêmes pouvant être le siège de croissance de phases non-diamant [165], comme le montre la forte intensité des bandes D et G. L'élargissement du pic diamant peut être provoqué par plusieurs phénomènes comme la diminution de la taille des grains et l'augmentation du désordre structural au sein même des cristallites [170]. L'abaissement de la proportion de phase sp^2 dans les films à 160 et 130 °C, alors même que la taille des cristallites semble diminuer comme l'indique la tendance de la FWHM, pourrait être lié à une renucléation par maclage. En effet, ce type de germination secondaire ne provoque pas d'interface inter-granulaire formé de phases non-diamant [86], d'où une quantité de phase sp^2 plus faible. De plus, le changement de puissance injecté peut engendrer une modification de la densité des espèces de croissance et de gravure au sein du plasma et à la surface du substrat lors du dépôt.

III.4.1.5 Taille de grains et rugosité

D'après la Figure III-44, nous observons une forte diminution de la taille de grains avec la température du substrat. Ainsi, elle est d'environ 20 nm à 400 °C et diminue drastiquement d'un facteur 4 pour atteindre 4,5 nm à 130 °C. Ceci est en bon accord avec la tendance décrite précédemment pour la FWHM du pic diamant. Cette décroissance de la taille des cristallites est provoquée par une augmentation de la vitesse de renucléation. Comme expliqué au

paragraphe III.1.3.4, suivant sa nature, un site de renucléation peut-être le siège de la croissance de phases non-diamant telles que le graphite ou le TPA, ou dans le cas du maillage, siège d'une nouvelle cristallite de diamant sans présence d'un autre matériau à l'interface intergranulaire.

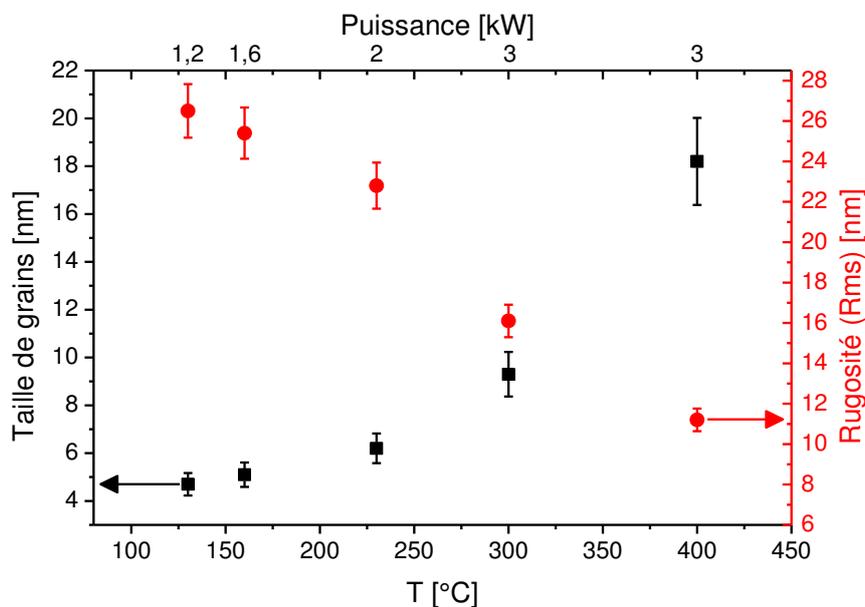


Figure III-44 : Taille de grains et rugosité de surface des films de DNC en fonction de la température de dépôt.

La Figure III-44 montre également l'évolution de la rugosité de surface (Rms) en fonction de la température du substrat. Nous observons une tendance inverse par rapport à la taille des grains avec une augmentation de plus d'un facteur 2 alors que la température du substrat diminue de 400 ° C à 130 ° C. Il convient de rappeler ici que les films DNC sont formés d'agrégats, dont la forme et la taille régissent la rugosité de la surface. La diminution de la taille des grains avec la température de dépôt résulte de l'augmentation de la vitesse de renucléation et de la densité de défauts, comme décrit précédemment. Ces défauts agissent comme des sites de nucléation pour la croissance de nouveaux grains de diamant nanocristallin, mais aussi de nouveaux agrégats. Ainsi, un taux de renucléation élevé, c'est-à-dire une température de substrat très faible et une faible puissance micro-onde, conduit à une augmentation des joints de macle et/ou des interfaces intergranulaires graphitiques. La façon dont les agrégats s'organisent en est modifiée ce qui pourrait conduire à la formation de vide entre eux et participerait à la diminution de la densité du matériau. Par conséquent, une augmentation du taux de renucléation pourrait mener à une augmentation de la porosité et de la rugosité des films.

Dans cette partie nous avons montré la faisabilité de la synthèse de films DNC à très basse température dans le réacteur Plasmodie. Ainsi, la diminution de la température de dépôt est suivie d'une augmentation du taux de renucléation conduisant à une réduction de la taille de grains et à une augmentation de la rugosité. Le taux de renucléation pourrait être limité en limitant la quantité de CH₄ dans la phase gazeuse [88], ce qui permettrait éventuellement de contenir l'augmentation de la rugosité. Nous avons donc cherché à étudier l'effet de la teneur en CH₄ à 130 °C.

III.4.2 Influence du taux de méthane à 130°C

L'échantillon élaboré à 130 °C et 1,2 kW est utilisé comme référence et des films ont été déposés avec une teneur en CH₄ de 2,5, 1,5 et 1 % (Tableau III-4).

III.4.2.1 Morphologie

La morphologie de la surface observée par SEM pour les échantillons déposés en fonction de la teneur en CH₄ est présentée Figure III-45.

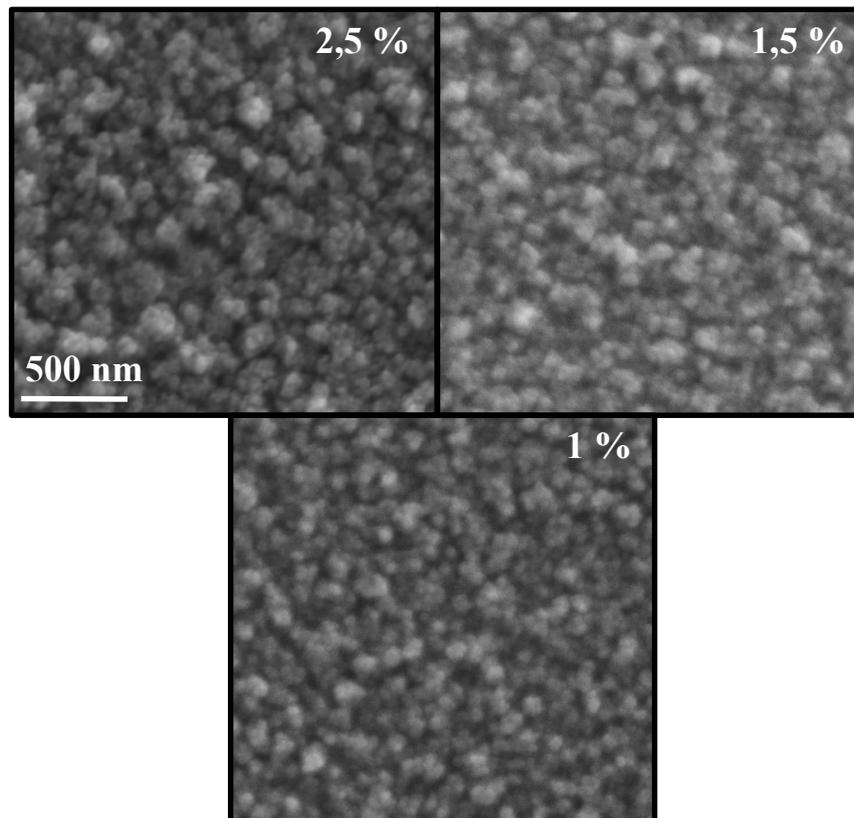


Figure III-45 : Images SEM des films de DNC déposés avec 2,5, 1,5 et 1 % de CH₄.

Les films sont continus et leur aspect est comparable, avec des agrégats couvrant toute la surface. Néanmoins, la taille des agglomérats décroît de 150 à 70 nm avec la diminution du taux de CH_4 de 2,5 à 1 %. De plus, les films deviennent plus denses avec l'abaissement de la concentration de CH_4 dans le mélange gazeux car nous observons moins de vide entre les agrégats. Une baisse de la teneur en CH_4 pourrait augmenter la proportion d'espèces de gravure et conduire à une modification du type de site de germination secondaire favorisant plus la nucléation d'un agrégat que celle d'une cristallite.

III.4.2.2 Taille de grains et rugosité

Une décroissance de la rugosité (Rms) de la surface de 27 à 12 nm est observée Figure III-46. Celle-ci pourrait conduire à une diminution de la porosité du film. Dans le même temps, la taille de grains estimée par XRD augmente de 4,5 à 9 nm.

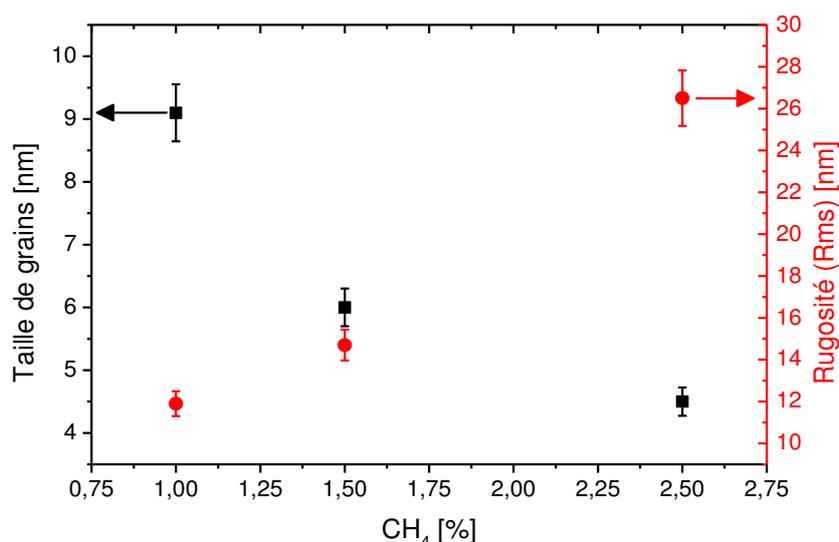


Figure III-46 : Taille de grains et rugosité des films de DNC déposés avec 2,5, 1,5 et 1 % de CH_4 .

Comme attendu, la diminution de la concentration de CH_4 provoque l'élévation de la taille de grains, comme l'ont rapporté d'autres travaux [173], en raison d'un taux de renucléation plus faible. Les modifications de la vitesse de germination et de la nature des sites de renucléation conduisent alors à un meilleur agencement des agrégats et par conséquent à une diminution de la rugosité de surface. Ce comportement est une conséquence du double processus de croissance et de renucléation lors de la synthèse des films de DNC [88].

III.4.2.3 Qualité et vitesse de croissance

Les spectres Raman des films de DNC déposés en fonction de la teneur en CH_4 sont présentés Figure III-47. Nous notons la présence des différents pics caractéristiques du DNC. Il est nécessaire d'effectuer une déconvolution de ces spectres pour obtenir plus d'informations.

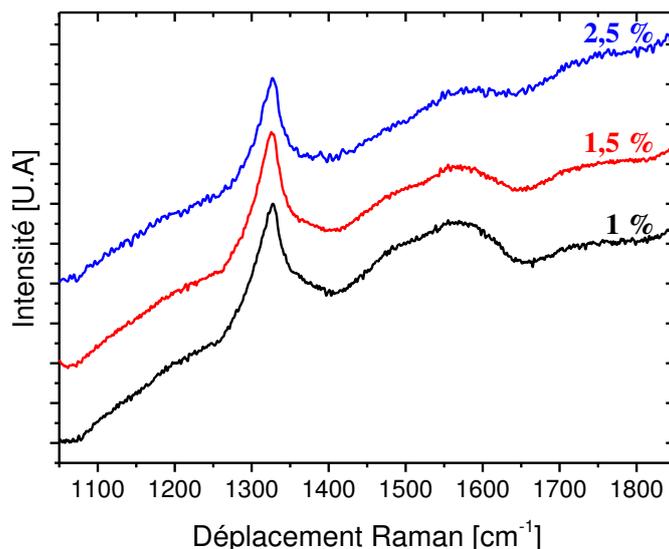


Figure III-47 : Spectres Raman des films de DNC déposés avec 2,5, 1,5 et 1 % de CH_4 .

La fraction de phases sp^3 montre une augmentation de 80 à près de 87 % lorsque la teneur en CH_4 diminue de 2,5 à 1 % (Figure III-48). La diminution de la contribution des phases non diamantées contenues dans les joints de grains peut être directement liée à l'évolution de la taille des grains avec la chute de la concentration de CH_4 . En termes de composition de la phase plasma, la diminution du pourcentage de CH_4 provoque à la fois une diminution des précurseurs contenant du carbone et une augmentation de la teneur en H_2 dans le mélange gazeux.

A la fois H_2 et CO_2 peuvent être dissociées pour générer des atomes de H et d'autres espèces contenant de l'oxygène, comme O ou CO, qui pourraient améliorer la stabilisation de la surface de diamant croissante et la gravure des phases non diamant [58, 100, 101, 103]. Ces deux phénomènes couplés, plus faible quantité d'espèces carbonées et plus forte quantité d'espèces de gravure, conduisent à une diminution de la vitesse de croissance d'un facteur 2, de 5 à 2,5 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, comme observé Figure III-49.

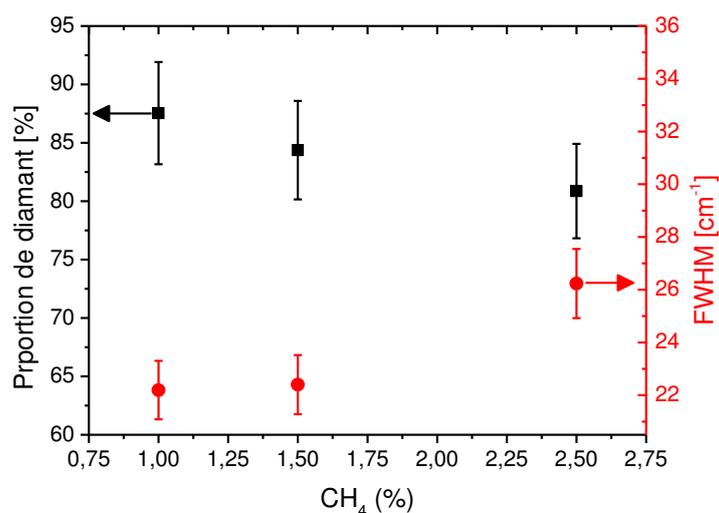


Figure III-48: Proportion de diamant et FWHM du pic diamant des films de DNC déposés avec 2,5, 1,5 et 1 % de CH₄.

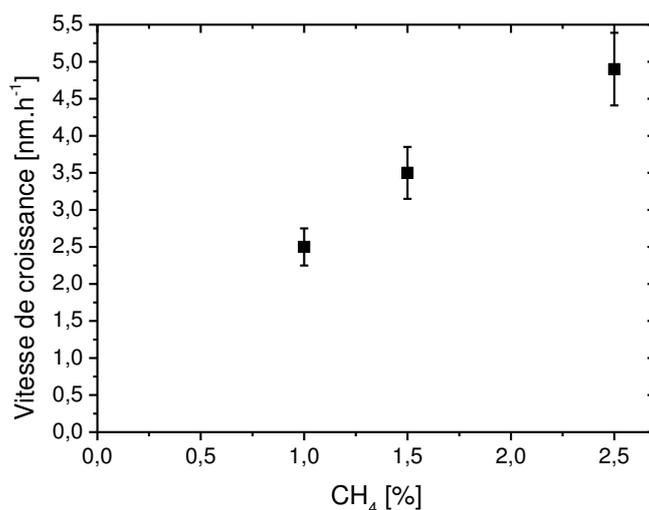


Figure III-49 : Vitesse de croissance des films de DNC déposés avec 2,5, 1,5 et 1 % de CH₄.

La diminution du pourcentage de CH₄ permet donc de réduire la rugosité de la surface des films de DNC déposés à une température de surface de 130°C de presque un facteur 3 et d'améliorer leur pureté. Cependant, cela provoque une baisse très importante de la vitesse de croissance.

De manière à améliorer encore la qualité des films déposés à 130°C en conservant une concentration de méthane de 2,5 %, nous avons réalisé des dépôts en augmentant la teneur en CO₂ afin d'avoir plus d'espèces de gravure. Malheureusement, dès 2% de CO₂ les expériences

de synthèses ne conduisent à aucune croissance. Nous avons donc choisi par la suite de faire varier simultanément les teneurs en CH_4 et en CO_2 .

III.4.3 Influence conjuguée du méthane et du dioxyde de carbone

Comme pour la série précédente, le film à $130\text{ }^\circ\text{C}$ et $1,2\text{ kW}$ sert de référence. Pour cette séquence nous conservons le rapport entre le débit de CH_4 et le débit de CO_2 constant et égal à 2,5 et nous nous intéressons à l'effet de ce rapport sur les caractéristiques des films synthétisés.

III.4.3.1 Microstructure et pureté des films

Les spectres Raman de ces films sont reportés sur la Figure III-50 et sont typiques de films de DNC.

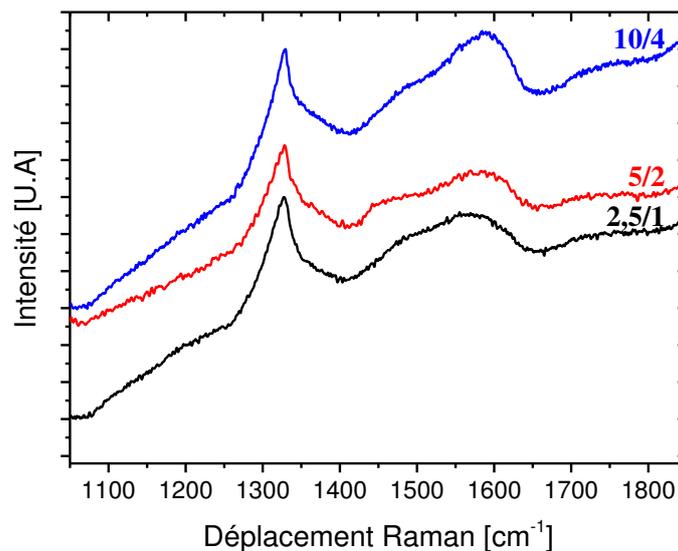


Figure III-50: Spectres Raman des films de DNC en fonction du rapport entre les taux de CH_4 et de CO_2

La FWHM du pic diamant ainsi que la proportion de phases sp^3 des films déposés en fonction du rapport des teneurs CH_4/CO_2 sont reportés sur la Figure III-51. Une diminution de la FWHM de 26 à 14 cm^{-1} est observée lors de l'augmentation des taux de CH_4 et CO_2 . Celle-ci s'accompagne de la baisse de la quantité de phase diamantée dans le film de 80 à 62% .

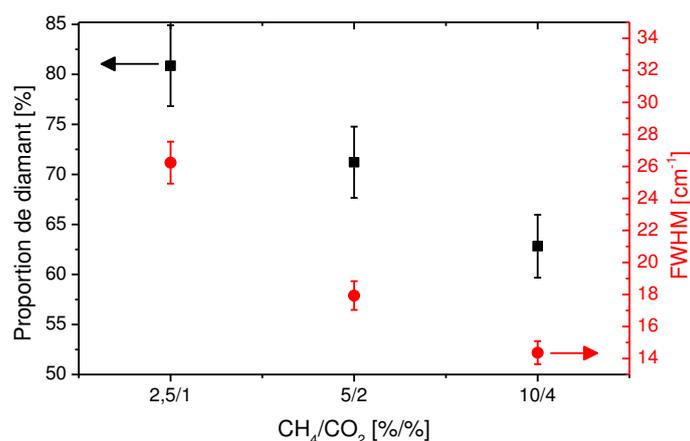


Figure III-51: Proportion de diamant et FWHM du pic diamant des films de DNC en fonction du rapport entre les taux de CH₄ et de CO₂

La largeur du pic diamant rend compte de la qualité de la structure cristalline des grains de diamant et pas de ce qui les entoure comme les matériaux graphitiques parfois présents aux joints de grains. Par conséquent, la diminution de la FWHM indique la diminution des défauts au sein des grains de diamant, ce qui pourrait laisser penser que la vitesse de renucléation diminue. Pourtant, nous observons dans le même temps la diminution de la quantité de phases sp³ qui semble indiquer une augmentation des interfaces intergranulaires graphitiques. La nucléation par maclage provoque des défauts au sein de grains de diamant mais conduit à des interfaces assez pures. Ainsi, l'augmentation conjointe du taux de CH₄ et de CO₂ pourrait limiter la renucléation par maclage, conduisant à des grains de diamant possédant moins de défauts et donc à la diminution de la FWHM. Un autre phénomène de germination non épitaxiale de grains de diamant sur des phase graphitiques dont la croissance est favorisée sur les faces (111) du diamant [84] pourrait aussi se produire et dégrader considérablement la qualité des films. Par conséquent, l'augmentation conjuguée de CH₄ et CO₂ conduirait à la diminution de la nucléation par maclage et à l'augmentation des interfaces intergranulaires graphitiques menant à la diminution de la pureté des films.

III.4.3.2 Morphologie

Les films élaborés avec des teneurs CH₄/CO₂ de 5%/2% et 10%/4% présentent une morphologie assez similaire à celle des films de DNC obtenus précédemment à très basse température du substrat (Figure III-52). Notons que les agrégats semblent moins sphérulitiques et que leur forme s'éloigne de la forme caractéristique type « ballas-like ». Des tailles d'agrégats de 150, 80 et 100 nm sont obtenues pour les films déposés avec les rapports

de teneur en CH_4 et CO_2 de 2,5%/1%, 5%/2% et 10%/4%, respectivement. Sur les images AFM (Figure III-53), le changement de morphologie est confirmé avec une diminution de la taille des agrégats probablement provoquée par une variation de la vitesse de renucléation.

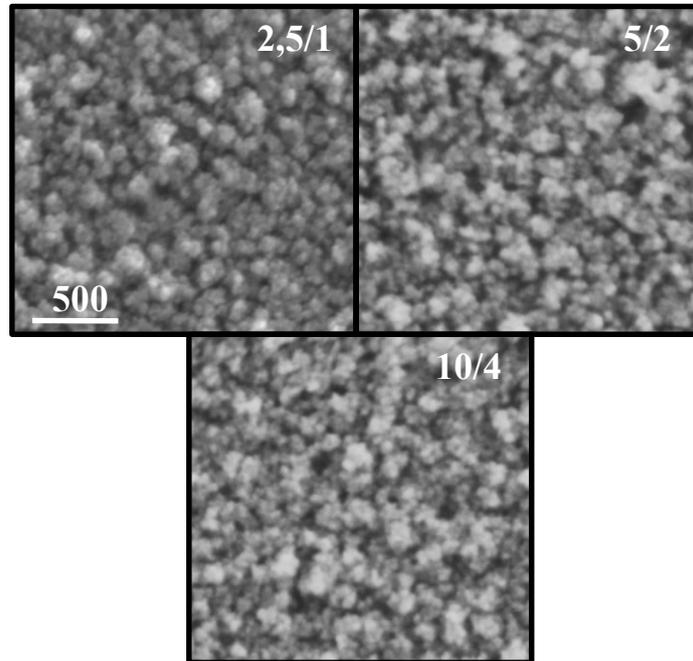


Figure III-52 : Images obtenus par SEM des films de DNC en fonction du rapport entre les taux de CH_4 et de CO_2

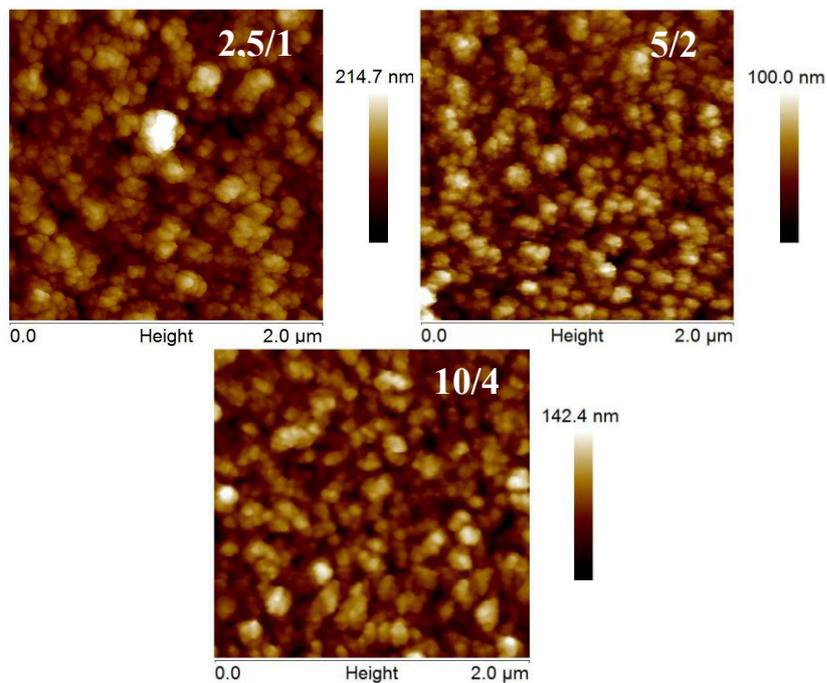


Figure III-53 : Images $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ obtenues par AFM des films de DNC en fonction du rapport entre les taux de CH_4 et de CO_2

III.4.3.3 Taille de grains et rugosité

Sur la Figure III-54, sont reportées la taille des grains et la rugosité de surface des films en fonction du rapport entre les taux de CH_4 et de CO_2 . Ces deux paramètres passent par un minimum lorsque le rapport $\% \text{CH}_4 / \% \text{CO}_2$ est de 5/2.

Néanmoins, l'évolution de la taille de grains reste très modérée et les valeurs restent de l'ordre de 4-5 nm quel que soit le rapport $\% \text{CH}_4 / \% \text{CO}_2$, ce qui semble indiquer que la vitesse de renucléation reste à peu près constante. La quantité d'espèces oxygénées amenées par le CO_2 contribuant à la gravure des phases sp^2 et à la stabilisation de la surface en croissance, pourrait donc s'équilibrer avec la quantité d'espèces carbonées précurseur de la croissance amenée par le CH_4 . Des rugosités comprises entre 26 et 13 nm sont mesurées. Les mécanismes menant à une organisation et une taille différentes des agrégats semblent donc modifiés par la variation conjointe des taux de CH_4 et CO_2 . Notons également que dans les conditions de croissance étudiées les films obtenus s'apparentent aux couches de diamant ultra-nanocristallins tels que décrits dans la littérature eu égard à la taille de grains mesurée [153].

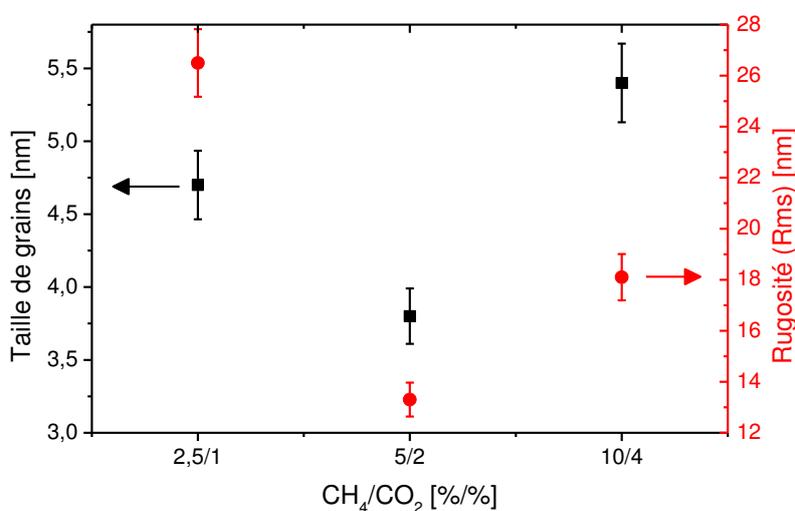


Figure III-54: Taille de grains et rugosité de surface des films de DNC en fonction du rapport entre les taux de CH_4 et de CO_2 .

III.4.3.4 Vitesse de croissance

Lorsque les taux de CH_4 et CO_2 augmentent, la vitesse de croissance décroît de presque un facteur 2 en passant de 5 à 2,75 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$ (Figure III-55).

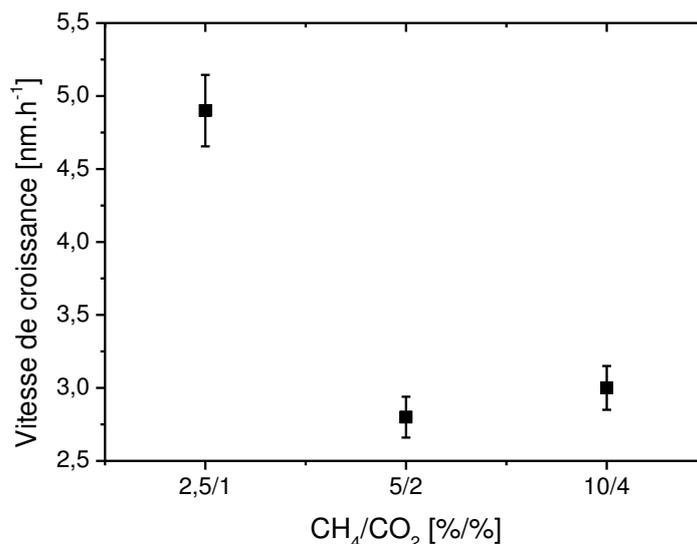


Figure III-55 : Vitesse de croissance des films en fonction des taux de CH₄ et de CO₂.

Conclusions

Dans cette partie, nous avons montré les possibilités du réacteur Plasmodie pour le dépôt de films de DNC à des températures de substrat aussi faibles que 130 ° C, en utilisant un plasma de mélange H₂/CH₄/CO₂ à 0,35 mbar.

La diminution de la température de dépôt entraîne une modification significative de la microstructure du film. À une température de substrat très faible, la taille de grains mesurée est de 4,5 nm, mais la rugosité de surface augmente jusqu'à 27 nm en raison de l'élévation du taux de renucléation et de la porosité du film résultant de l'arrangement des agglomérats type « ballas-like ». En outre, les variations de proportion de diamant entre 85 et 65 % ont été expliquées par les différents phénomènes de nucléation secondaire pouvant intervenir lors de la croissance de film de DNC. La diminution de la vitesse de croissance de 36 à 5 nm.h⁻¹ a été discutée en termes de phénomènes se déroulant à la surface du diamant, de liaisons pendantes, et de coefficients de collage de certaines espèces carbonées telles que le CH₃.

À 130 ° C, la diminution du pourcentage de CH₄ dans le mélange gazeux, de 2,5 à 1%, permet d'améliorer la pureté du film en raison de la diminution du taux de renucléation conduisant à un meilleur arrangement des agrégats ainsi qu'à une augmentation de la taille des grains et limitant les joints des grains et l'incorporation de phases non-diamant. Une diminution de la rugosité jusqu'à 12 nm a ainsi été obtenue. De plus, la fraction de phase sp³ passe de 80 à 87%. Néanmoins, cela s'accompagne d'une diminution drastique de la vitesse de croissance jusqu'à 2,5 nm.h⁻¹.

L'augmentation conjointe des taux de CH₄ et de CO₂ a quant à elle conduit au dépôt de films de DNC de qualité bien moindre avec une proportion de diamant de 65% et à des vitesses plus faibles de l'ordre de 3 nm.h⁻¹. Toutefois les plus forts débits de CH₄ et CO₂ permettent de limiter les défauts intrinsèques au vu de la faible FWHM de 14 cm⁻¹ obtenue.

III.5 Aspect énergétique et cinétique de croissance

Cette étude vise à quantifier d'un point de vue énergétique le procédé de croissance de films de DNC dans le réacteur Plasmodie. Le paramètre caractéristique qui peut fournir des informations significatives en ce qui concerne la cinétique des mécanismes physico-chimiques se produisant à la surface durant la croissance est l'énergie d'activation E_a . Elle représente la quantité d'énergie nécessaire pour amorcer la réaction de croissance. D'après la théorie de l'état de transition (Figure III-56), l'énergie d'activation est l'énergie nécessaire pour former un complexe activé lors de la collision entre les réactifs, les produits finaux étant ensuite formés à partir de ce complexe.

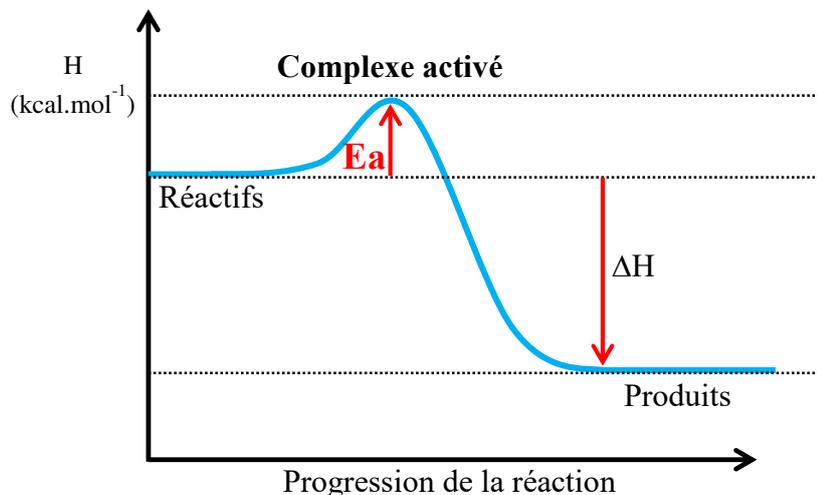


Figure III-56 Schéma de principe de la théorie de l'état de transition d'un point de vue énergétique.

Comme les réactions physico-chimiques se produisant à la surface lors de la croissance sont dépendantes de la température de surface, la vitesse de croissance est une fonction de la température de surface qui fait intervenir l'énergie d'activation selon la loi d'Arrhenius formalisée par l'équation (III-4) :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III-4})$$

où G est la vitesse de croissance, G_0 est une constante indépendante de la température, R est la constante des gaz parfaits ($1,989 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T est la température du substrat. Par ailleurs, il convient de souligner qu'une seule énergie d'activation devrait être idéalement liée à la réaction menant au processus de croissance si celle-ci se déroule en une seule étape. Pour les conditions expérimentales que nous utilisons avec le mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$, aucun schéma réactionnel décrivant tous les mécanismes de croissance qui peuvent être impliqués n'a été proposé à ce jour. Il n'est alors pas possible de mettre en évidence une réaction dominante qui serait caractérisée par une seule énergie d'activation. Ainsi, l'énergie d'activation considérée ici est liée à l'ensemble des processus de croissance, notamment les mécanismes tels que l'addition et l'abstraction des espèces sur les sites de surface, la déshydrogénation des radicaux adsorbés contenant du carbone, etc... L'énergie d'activation estimée dans cette partie doit être entendue comme une énergie d'activation « apparente » qui permet de comparer différentes conditions de croissance et différents procédés d'élaboration en termes d'efficacité.

Pour mener à bien cette étude nous avons synthétisé des films de DNC à une distance des sources de 95 mm, à une pression de 0,35 mbar. Trois séries de dépôts ont été réalisés : la première pour une puissance micro-onde de 3 kW à des températures comprises entre 300 et 600 °C ; une seconde à 2kW pour des températures entre 230 et 600 °C ; la dernière à 1,2kW avec des températures de surface allant de 130 à 400°C. Les diagrammes d'Arrhenius correspondants sont montrés sur la Figure III-57.

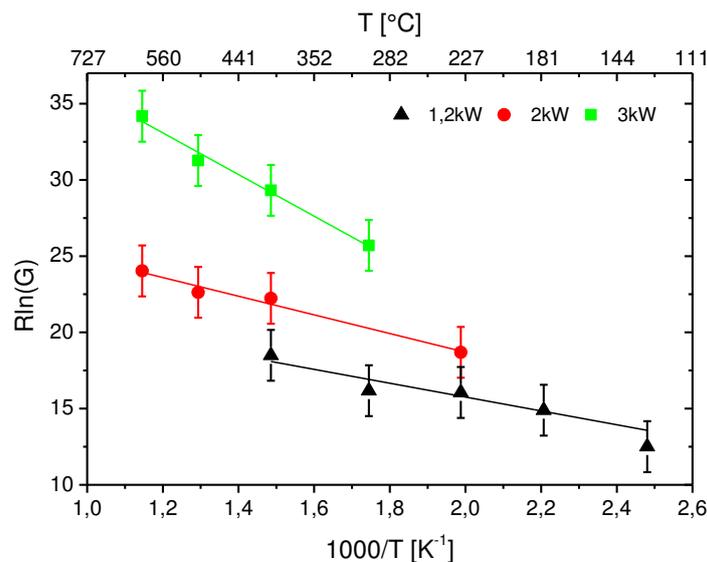


Figure III-57 : Représentation d'Arrhenius de la vitesse de croissance des films de DNC déposés à 3, 2 et 1,2 kW pour les gammes de température de 300-600°C, 230-600°C et 130-400°C, respectivement.

Selon l'équation (III-4), les énergies d'activation obtenues en calculant la pente de chaque droite correspondant à l'ajustement des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés sont $E_a^{1,2 kW} = 1,3 \pm 0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $E_a^{2 kW} = 1,46 \pm 0,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $E_a^{3 kW} = 3,2 \pm 0,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Pour une plage de température élevée couramment utilisée pour la croissance de DNC par un procédé MWPACVD en utilisant des mélanges de gaz Ar/H₂/CH₄ ou H₂/CH₄, typiquement entre 500 et 900°C, l'énergie d'activation rapportée dans la littérature se situe entre 6 et 9 kcal.mol⁻¹ [89, 174, 175]. Pour la puissance micro-onde la plus élevée considérée ici et une température de substrat entre 300 et 600 ° C, l'énergie d'activation est de 3,2 kcal.mol⁻¹, ce qui est inférieur d'un facteur deux. Cette énergie d'activation diminue encore lorsque la puissance micro-ondes et la température sont abaissées. Cela souligne l'influence de la température de surface et de la puissance micro-onde sur la vitesse de croissance, ces deux paramètres pouvant avoir un effet sur les espèces de croissance et de gravure. Par ailleurs, l'efficacité de fragmentation des précurseurs contenus dans le plasma pourrait avoir un impact. En effet, nous verrons au chapitre V que l'efficacité de fragmentation plus élevée pour CH₄, CO₂ et H₂ est obtenue à 2 kW plutôt qu'à 3kW, ce qui signifie que plus de précurseurs sont dissociés par unité d'énergie.

Une énergie d'activation de 1,3 kcal.mol⁻¹ est estimée pour la plus faible puissance micro-onde et pour une plage de température de 130 à 400°C. Celle-ci est légèrement inférieure aux énergies d'activation reportées entre 1,6 et 2 kcal.mol⁻¹ pour des procédés de croissance basse température [13, 96]. D'autres travaux ont également montré qu'une plus faible énergie d'activation pourrait être due à une densité de défauts plus élevée, favorisée par un taux de renucléation plus important [165]. Néanmoins, malgré la faible énergie d'activation calculée pour les films élaborés à la puissance de 1,2 kW, la pureté des films demeure assez élevée avec une proportion de phase sp³ supérieure à 80 % à la température de 130 °C (paragraphe III.4.1.4). Par conséquent, la conception particulière du réacteur Plasmodie convient à l'amélioration de l'efficacité du procédé de dépôt à basse température de film de DNC sur de grande surface.

III.6 Exploration d'autres substrats que le silicium

III.6.1 Nitrure de silicium

Le nitrure de silicium (Si_3N_4) est une céramique bien connue en raison de sa haute dureté, de sa stabilité chimique et de sa résistance à l'usure [176, 177]. Ces propriétés permettent d'envisager son utilisation dans diverses applications industrielles, telles que les outils de coupe, les joints mécaniques, ou des composants de turbines [178]. Le dépôt de films de DNC sur de tels substrats devrait permettre d'améliorer son comportement tribologique en raison d'une taille de grain nanométrique combinée à d'excellentes propriétés mécaniques : dureté élevée, faible coefficient de frottement et résistance à l'usure élevée [17].

La synthèse de films de DNC sur des substrats en Si_3N_4 a été démontrée par le passé en utilisant des procédés CVD assistés par filament chaud (HFCVD) et par plasma micro-ondes (MWPACVD) [179, 180]. Ce dernier procédé est d'un intérêt majeur pour produire des films de DNC avec des puretés élevées sur des substrats de Si_3N_4 avec une vitesse de croissance élevée (quelques $\mu\text{m.h}^{-1}$) en utilisant notamment un mélange gazeux $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ [180]. Cependant, un tel procédé est généralement conçu à l'aide de systèmes micro-ondes à cavité résonnante. Dans cette configuration, il est souvent difficile de maintenir une température de surface modérée pendant la croissance des films de DNC à la fois en raison de la faible conductivité thermique de la céramique Si_3N_4 et de la pénétration des substrats présentant une géométrie complexe dans la décharge micro-onde. La surchauffe résultante est alors responsable de la graphitisation du film et de la perte des performances tribologiques [67].

Dans cette partie, nous étudions la faisabilité de la synthèse de films de DNC sur des substrats de Si_3N_4 dans le réacteur Plasmodie Afin d'examiner les performances de Plasmodie pour le management thermique du substrat durant la croissance, nous diminuons la température de dépôt de 400 à 250°C. Cette gamme de température est radicalement inférieure à celle habituellement utilisée pour le dépôt de DNC sur Si_3N_4 dans des systèmes MWPACVD à cavité, qui est généralement autour de 850°C. L'influence du prétraitement du substrat sera également étudiée.

III.6.1.1 Conditions expérimentales

Les substrats en céramique denses de Si_3N_4 d'une épaisseur de 1 mm ont été produits par frittage à haute pression (30 MPa) sous atmosphère d'azote à 1750 °C pendant 2 h, suivi d'un polissage par rodage avec une suspension de diamant de 1 μm . Des informations complémentaires sur la préparation du substrat peuvent être trouvées dans les références [181, 182].

Les substrats de Si_3N_4 nous ont été fournis dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Rui Ramos Ferreira e Silva de l'institut des Matériaux d'Aveiro (CICECO, Aveiro Institute of Materials) de l'université d'Aveiro au Portugal.

Dans la suite, les échantillons réalisés sont indexés de la manière suivante : M-T où M indique la méthode de prétraitement et T indique la température de synthèse en degré Celsius, par exemple M1-400, M2-400, M3-300 etc. Les substrats de Si_3N_4 ont été nettoyés dans de l'acétone et rincés dans l'éthanol avant de subir différents prétraitements *ex situ* favorisant la nucléation du diamant et qui ont été décrits précédemment dans la partie II.1.2. Les échantillons M2-400, M3-400, et M4-400 ont étéensemencés via étalement par centrifugation et l'échantillon M1-400 a été prétraité par abrasion dans un bain à ultrasons. Tous les films de DNC ont été élaborés dans un mélange gazeux contenant 96,5 % de H_2 , 2,5 % de CH_4 et 1% de CO_2 , avec un débit total de 50 sccm, à la pression de 0,35 mbar, une puissance de 3 kW et une distance entre le porte substrat et les sources plasma de 95 mm. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Méthode de prétraitement, température et temps de dépôt des films de DNC déposés sur Si_3N_4 .

Référence:	Temps [h] :	Température [°C]:	Taille de poudre:	Solvant:	Additif:	Potentiel Zeta:
M1-400	5	400	40 μm	Ethanol		
M2-400			4,2 nm	Eau		Très +
M3-400			25 nm	Eau	PVA	Très -
M4-400			4-6 nm	Eau	PVA	Très -
M3-300	7	300	25 nm	Eau	PVA	Très -
M3-250	7	250	25 nm	Eau	PVA	Très -

III.6.1.2 Influence de la méthode de prétraitement

Les images prises par SEM des films déposés sur les échantillons M1-400, M2-400, M3-400 et M4-400 sont représentés sur la Figure III-58. La morphologie des films se caractérise par une surface granulaire où aucune cristallite facettée n'est observée. Ceci est

comparable aux films obtenus dans Plasmodie sur des substrats de Si dans des conditions expérimentales identiques, qui sont formés d'agrégats globulaires polycristallins de 50 à 200 nm en fonction des conditions de croissance. Nous n'observons aucune différence significative de morphologie en fonction des prétraitements utilisés, mais la taille des agrégats à la surface du film varie. Des tailles d'environ 60 nm pour les traitements M1, M2 et M4 sont obtenues tandis qu'une taille de 100 nm pour la méthode M3 est observée, comportement déjà observé pour les films déposés sur silicium (paragraphe III.2). Tous les films synthétisés sur les substrats de Si_3N_4 sont continus et couvrent toute la surface des substrats, sauf l'échantillon M1-400 qui présente quelques trous et discontinuités.

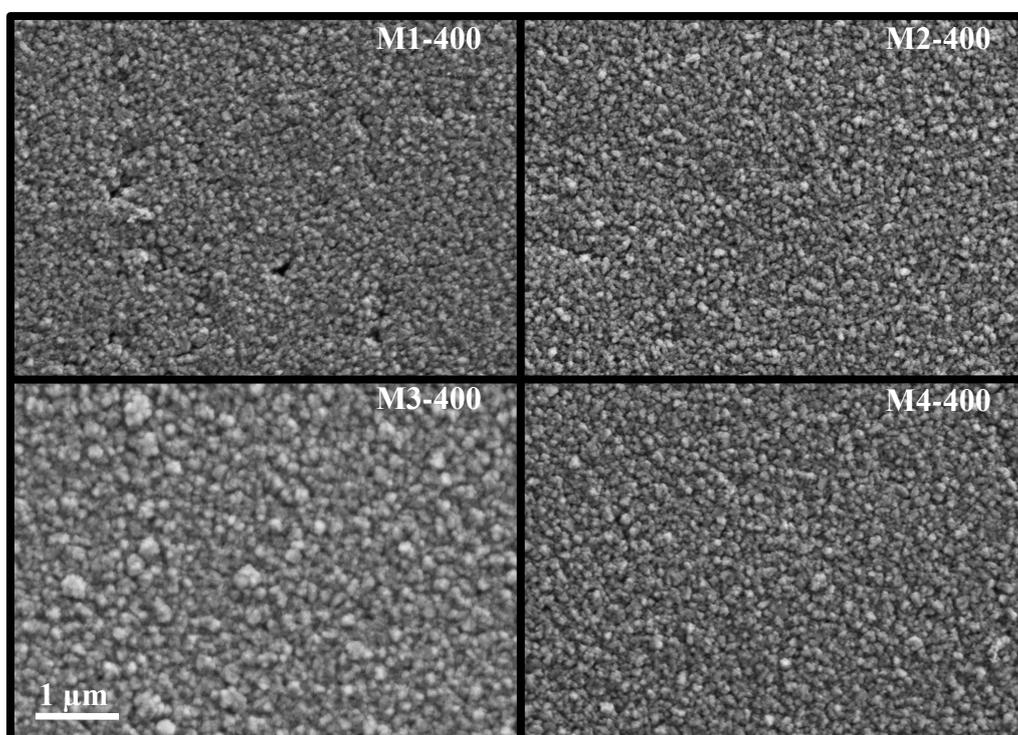


Figure III-58: Images SEM des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

La Figure III-59 présente la topographie des échantillons M1-400, M2-400, M3-400 et M4-400 sondée par AFM sur des surfaces de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ qui confirme les observations effectuées par SEM.

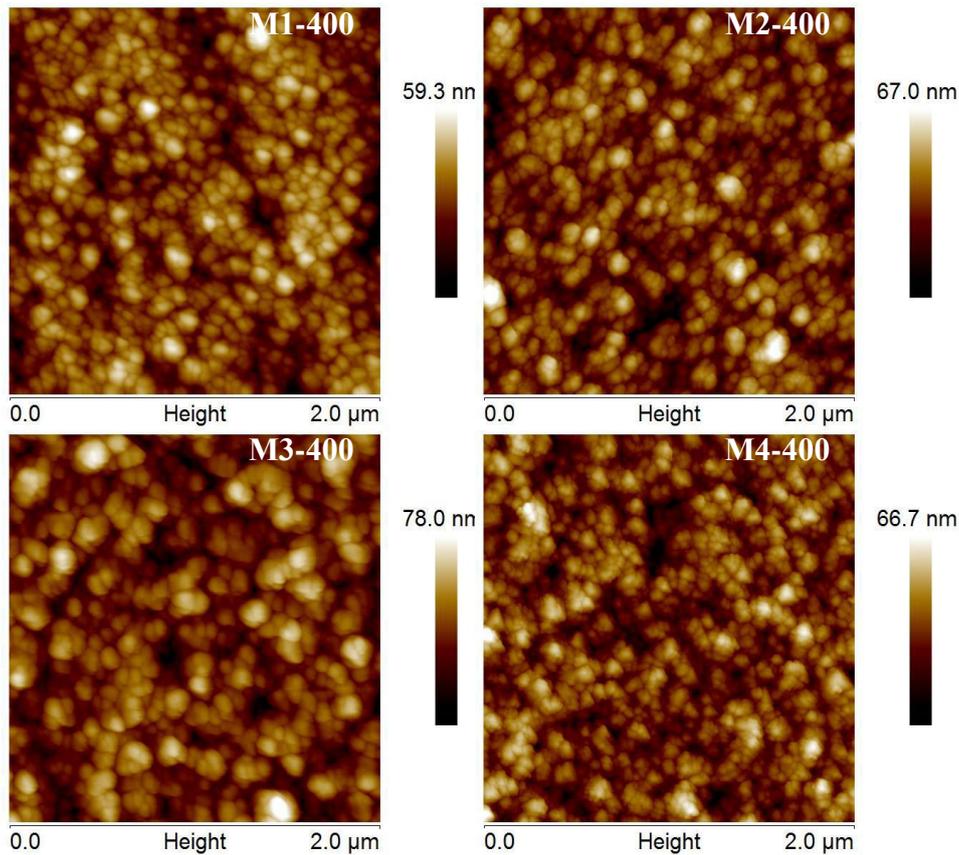


Figure III-59: Images AFM des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

La rugosité (Rms) des films, mesurée par AFM (Figure III-60), est de 13,9, 9,4, 11,5 et 9,6 nm, pour les échantillons M1-400, M2-400, M3-400 et M4-400, respectivement. Ainsi, le procédé de prétraitement favorisant la nucléation du diamant sur les substrats de Si_3N_4 n'influence pas significativement la topographie du film déposé. Une rugosité un peu plus élevée est tout de même observée pour l'échantillon prétraité par la méthode M1. Cela est probablement lié à la densité de nucléation plus faible générée par la méthode de prétraitement M1, comme discuté dans la partie III.2. Notons également que la nature du substrat n'affecte pas clairement la rugosité de la couche lorsque les mêmes prétraitements *ex situ* sont utilisés, puisque nous avons obtenu une rugosité comprise entre 8 et 16 nm pour les films déposés sur des substrats de Si prétraités avec les méthodes M1, M2, M3 et M4.

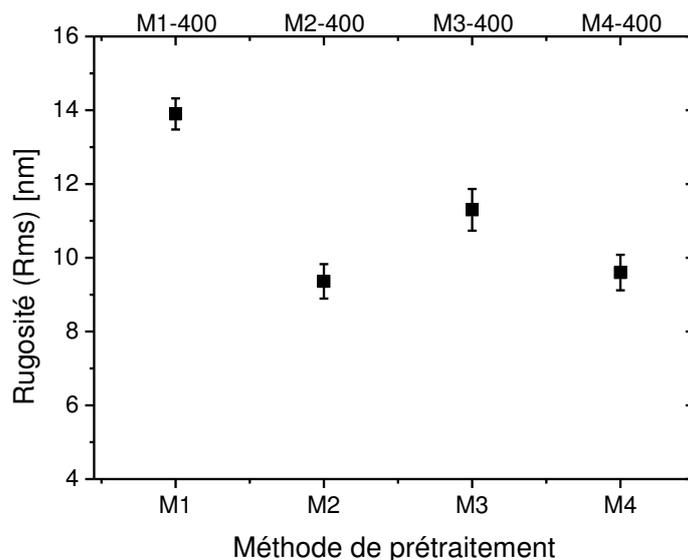


Figure III-60 : Rugosité (Rms) des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si₃N₄ prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Les spectres de XRD obtenus sur les films de DNC en fonction du prétraitement *ex situ* du substrat Si₃N₄ sont présentés à la Figure III-61. Un diffractogramme du substrat de Si₃N₄ avant dépôt du film de diamant est également présenté.

Les nombreux pics observés sur le spectre de diffraction du substrat avant dépôt sont caractéristiques de la phase β -Si₃N₄ [183]. En ce qui concerne les films de DNC déposés sur ce type de substrat, le pic de diffraction (311) à $2\theta = 91,58^\circ$ n'est pas observable car il est très proche d'un pic de diffraction de β -Si₃N₄. Le pic (220) à $2\theta = 75,38^\circ$ est visible mais il est recouvert par des pics de diffraction de la phase β -Si₃N₄. Le pic de diffraction (111) à $2\theta = 43,98^\circ$, angle 2θ où le substrat ne diffracte pas, est quant à lui bien visible quel que soit le processus de prétraitement. Ces diffractogrammes sont donc une preuve que les films déposés à 400°C sur substrat de Si₃N₄ contiennent bien du diamant.

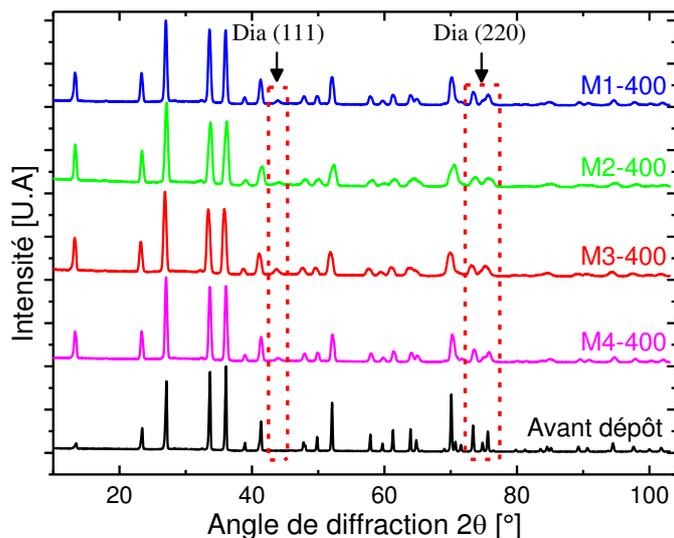


Figure III-61 : Diffractogrammes d'un substrat de Si_3N_4 avant dépôt et des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

La taille des grains de diamant qui composent ces films de DNC estimée par DRX est reportée Figure III-62. Il est à noter que la difficulté pour distinguer les pics de diffraction des plans (220) et (311) du diamant par XRD engendre une erreur beaucoup plus grande sur le calcul de la taille de grains sur les substrats de Si_3N_4 par rapport au Si. L'erreur est ainsi de $\pm 15\%$ sur Si_3N_4 alors qu'elle est de $\pm 5\%$ sur Si. Nous mesurons tout de même une taille de grain comprise entre 19 et 23 nm pour les films synthétisés sur Si_3N_4 et prétraités avec les méthodes M1, M3, et M4, alors qu'une taille de 12 nm est estimée pour le prétraitement M2 (Figure III-62). Ces résultats sont en accord avec la tendance déjà observée sur les substrats de silicium.

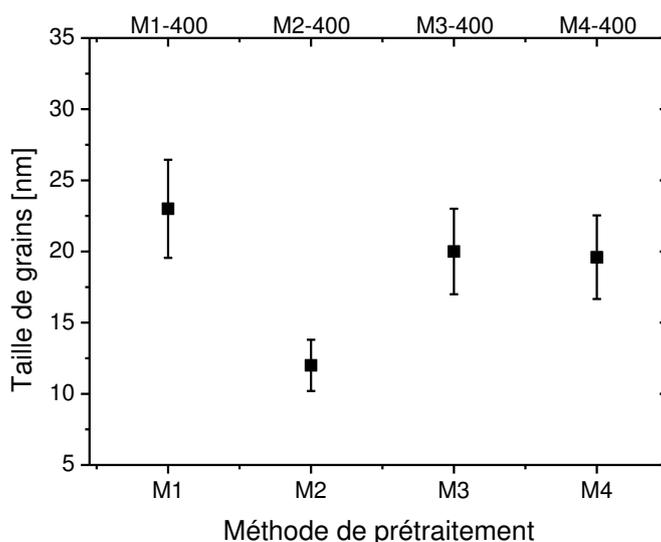


Figure III-62: Taille des grains des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Les spectres Raman des échantillons considérés sont donnés à la Figure III-63. Tous les spectres sont similaires, quelle que soit la méthode de nucléation. Ils présentent les contributions Raman caractéristiques du DNC. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic diamant se situe entre 15 et 20 cm^{-1} montrant que la microstructure des films est identique quelle que soit la méthode de prétraitement utilisée.

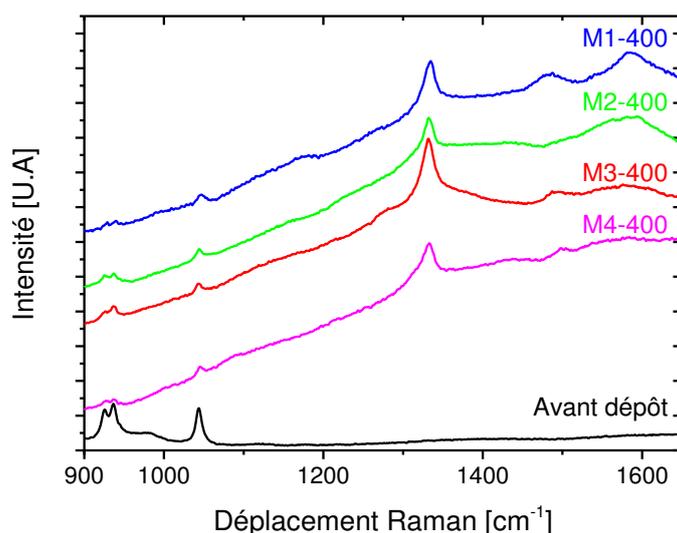


Figure III-63 : Spectres Raman d'un substrat de Si_3N_4 avant dépôt et des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

La Figure III-64 présente la vitesse de croissance des films de DNC M1-400 à M4-400. Nous remarquons que les vitesses de dépôt sont comprises entre 30 et 36 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les quatre prétraitements de substrat. En conséquence, comme pour les films déposés sur du Si, l'influence du prétraitement du substrat sur la vitesse de croissance des couches est très faible.

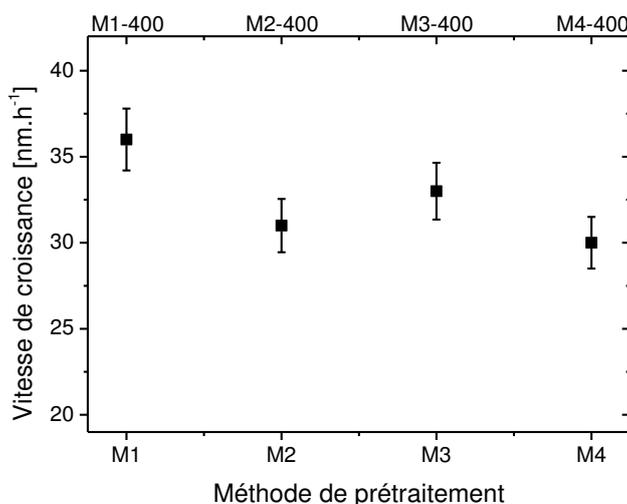


Figure III-64 : Vitesse de croissance des films de DNC déposés à 400°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par les méthodes M1, M2, M3 et M4.

Nous constatons donc, d'une part la très faible influence de la technique de prétraitement *ex situ* sur la morphologie, la composition, la taille de grains et la vitesse de croissance des films déposés sur Si_3N_4 , et, d'autre part la faible influence de la nature du substrat sur la croissance de film de DNC.

III.6.1.3 Influence de la température de dépôt

Des films de DNC ont également été synthétisés sur des substrats de Si_3N_4 en diminuant la température de dépôt jusqu'à 300°C (échantillon M3-300) et 250°C (échantillon M3-250). L'ensemble des autres paramètres de croissance a été maintenu constant (Tableau III-5). Les substrats concernés ont été ensemencés par centrifugation avec une solution de nanodiamant de 25 nm (méthode M3).

Les micrographies SEM présentées aux Figure III-65, montrent que la morphologie des agrégats à la surface des films n'est pas affectée par la diminution de la température de croissance. La taille des agrégats de ces échantillons est d'environ 100 nm.

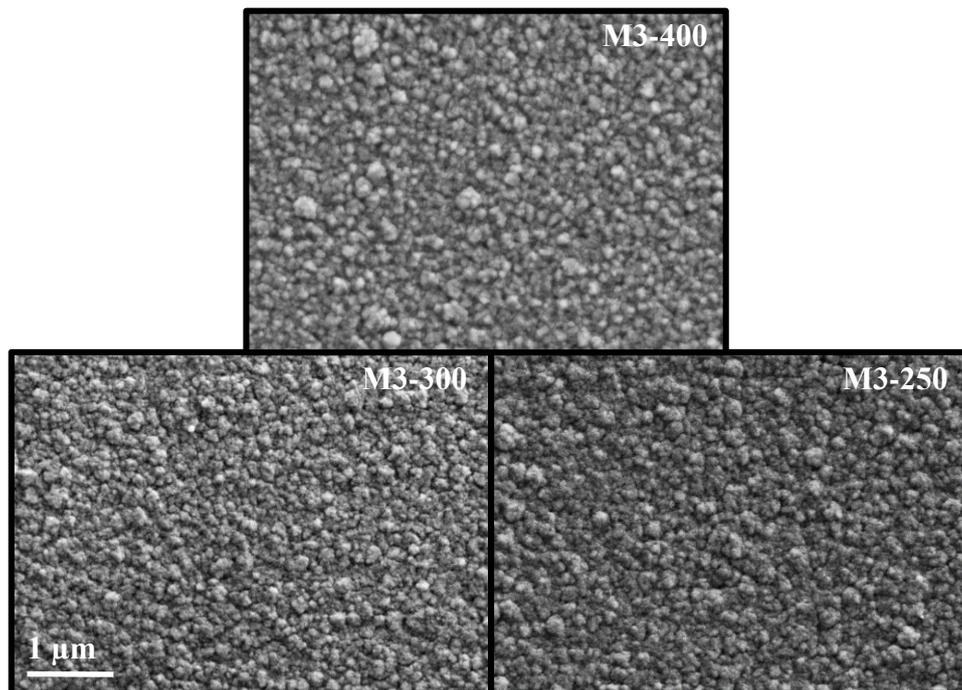


Figure III-65: Images SEM des films de DNC déposés à une température de surface de 400, 300 et 250°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par la méthode M3.

La rugosité R_{ms} des films en fonction de la température de dépôt est donnée Figure III-66. Une rugosité de 11,3, 10,2 et 11,9 nm est mesurée pour les échantillons M3-400, M3-300 et M3-250, respectivement, ce qui est comparable à la rugosité obtenue à 400°C.

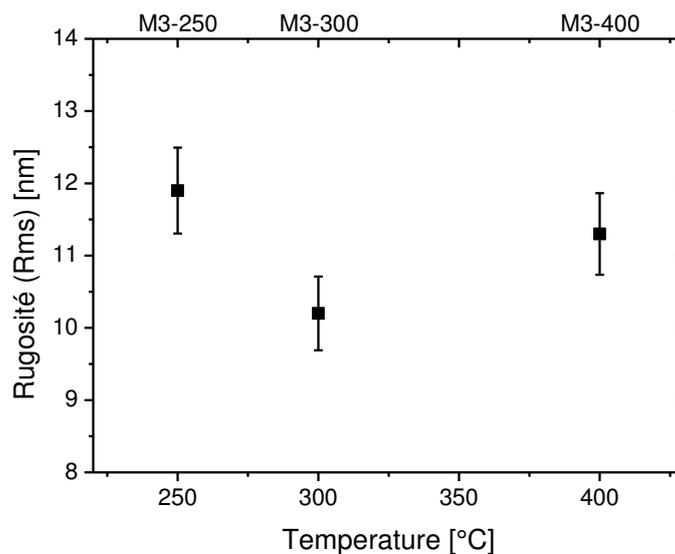


Figure III-66: Rugosité des films de DNC déposés à une température de surface de 400, 300 et 250°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par la méthode M3.

Les spectres Raman présentés à la Figure III-67 ont l'allure typique de ceux obtenus pour des films de DNC. Nous pouvons cependant observer une légère augmentation des contributions des phases non-diamant quand la température de surface diminue. Par ailleurs, la FWHM du pic diamant à 1332 cm^{-1} augmente faiblement de 17 à 20 cm^{-1} lorsque la température du substrat décroît, ce qui indique une probable, mais limitée, modification de la microstructure avec la température de dépôt.

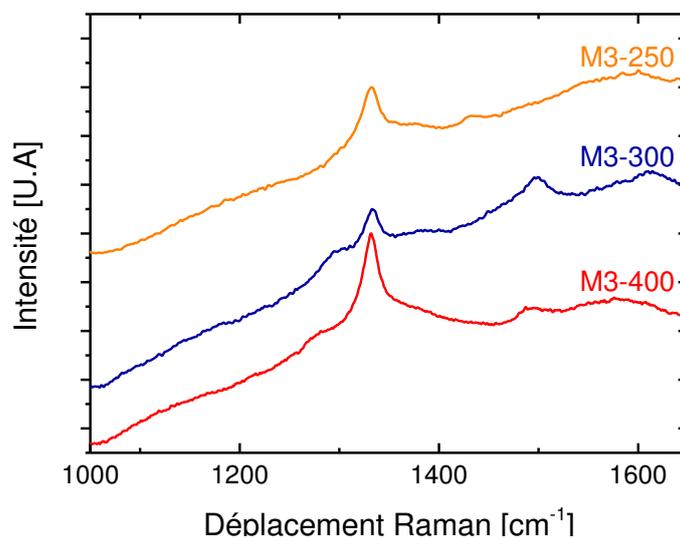


Figure III-67 : Spectres Raman des films de DNC déposés à une température de surface de 400, 300 et 250°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par la méthode M3.

L'évolution de la taille des grains de ces films obtenue par XRD est présentée sur la Figure III-68. Elle est de 20, 16 et 13 nm pour les films élaborés à 400, 300 et 250 °C,

respectivement. La diminution de la taille de grain avec l'abaissement de la température de croissance peut être corrélée à une augmentation de la vitesse de renucléation, ce qui semble cohérent avec la légère dégradation de la pureté constatée.

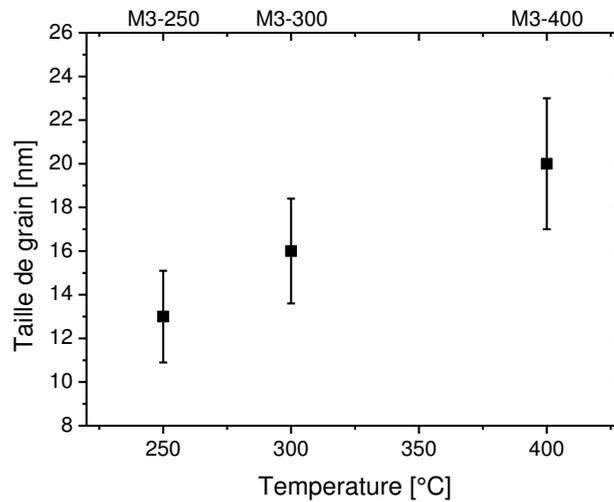


Figure III-68 : Taille de grains des films de DNC déposés à une température de surface de 400, 300 et 250°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par la méthode M3.

La vitesse de croissance de ces échantillons évolue de 33, 19 et 15 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, lorsque la température diminue (Figure III-69).

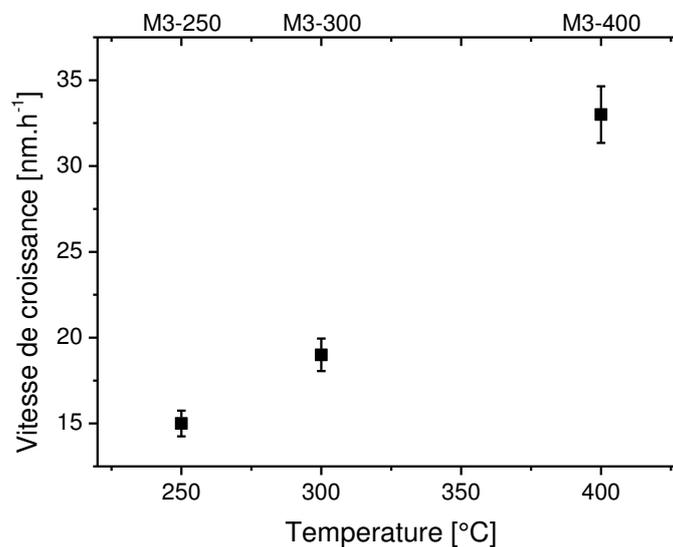


Figure III-69 : Vitesse de croissance des films de DNC déposés à une température de surface de 400, 300 et 250°C sur des substrats de Si_3N_4 prétraités par la méthode M3.

Une décroissance comparable de la vitesse de dépôt avait déjà été notée et discutée pour des films de DNC synthétisés sur des substrats de silicium prétraité avec la même méthode M3.

L'ensemble des résultats obtenus montrent que la croissance des films de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie sur le Si_3N_4 et le Si sont comparables.

III.6.2 Acier inoxydable

Au-delà des applications usuelles des films de DNC visant à bénéficier de leurs propriétés thermiques, électriques et mécaniques, les films de diamant peuvent aussi être employés pour leur caractère décoratif. En effet, les films minces de DNC de quelques centaines de nanomètres allient transparence et très faible rugosité ce qui confèrent aux matériaux revêtus une apparence esthétique certaine. C'est dans cette optique de diversification de l'utilisations des films de DNC et de l'illustration de l'adaptabilité du réacteur Plasmodie pour déposer des films sur une grande diversité de substrats que nous avons collaboré avec l'entreprise NeoCoat® pour réaliser des dépôts de DNC sur de l'acier inoxydable (inox), utilisé notamment pour l'horlogerie.

La synthèse de films de diamant sur des matériaux métalliques, composé d'éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel, par des procédés MWPACVD à haute température est généralement problématique, car cela a pour effet de promouvoir la formation de phases graphitiques [94]. De plus, la différence de coefficient de dilatation thermique entre l'acier inoxydable et le diamant génère, lors du refroidissement, de fortes contraintes. Lorsque l'énergie par unité de volume due à ces contraintes devient supérieure à l'énergie de fracture, le film se délamine [184]. Deux stratégies sont alors possibles pour remédier à ces deux problématiques. L'une vise à limiter la température du substrat lors du dépôt afin de diminuer la solubilité du carbone dans le métal et de limiter les contraintes thermiques. L'autre concerne la synthèse d'une couche barrière à la solubilisation du carbone dans le métal et permettant une meilleure adhérence.

III.6.2.1 Adhérence des films

Pour cette série d'expériences les substrats en inox sont tous identiques et ont été préalablement revêtus d'une couche barrière de chrome sans aucun autre traitement thermique post-dépôt. Ces substrats ont étéensemencés par « trempage » afin d'obtenir une bonne densité de nucléation. La composition exacte de cet acier, l'épaisseur de la couche de chrome, et la méthode d'ensemencement utilisée sont confidentielles.

III.6.2.1.1 Synthèse n°1

Compte tenu des conditions expérimentales explorées lors des études précédentes, une condition de croissance pour le dépôt de DNC à 400 °C sur le silicium, optimisée en termes de vitesse de croissance et d'homogénéité des films, a été utilisée pour cette première synthèse. En raison de la mauvaise conductivité thermique de l'inox, une température de consigne de 450°C a été imposée. Les conditions de dépôt sont reportées Tableau III-6.

Tableau III-6: Conditions de synthèse de l'échantillon Inox-1 dans le réacteur Plasmodie.

Echantillon:	Température de consigne [°C]:	Distance aux sources [mm]	Composition gazeuse [%]:			Pression [mbar]:	Puissance micro-onde [kW]:	Temps de synthèse [h]:
			H ₂	CH ₄	CO ₂			
Inox-1	450	85	96,5	2,5	1	0,35	3	5

Le film de DNC élaboré dans ces conditions a intégralement délaminé au sein du réacteur lors du refroidissement de l'échantillon montrant clairement que les contraintes mécaniques provoquées par la différence de coefficient de dilatation thermique sont trop intenses. La température de surface de cet échantillon était probablement bien au-dessus de celle mesurée par le thermocouple.

III.6.2.1.2 Synthèse n°2

Afin de mieux contrôler la température de la surface du substrat, un pyromètre bichromatique permettant une mesure directe de la température de la surface sur une plage de mesure de 400 à 750°C a été utilisé. Par ailleurs, de manière à diminuer potentiellement la température de surface du substrat, l'échantillon a été éloigné à une distance de 95 mm. (Tableau III-7). La durée de dépôt a également été ramenée à 4h.

Tableau III-7: Conditions de synthèse de l'échantillon Inox-2 dans le réacteur Plasmodie.

Echantillon:	Température de consigne [°C]:	Distance aux sources [mm]	Composition gazeuse [%]:			Pression [mbar]:	Puissance micro-onde [kW]:	Temps de synthèse [h]:
			H ₂	CH ₄	CO ₂			
Inox-2	450	95	96,5	2,5	1	0,35	3	4

Malgré l'éloignement du porte substrat, la température mesurée par le pyromètre était de 530°C alors que la température de consigne du porte substrat imposée était de 450°C. Ces conditions expérimentales ont également conduit à la délamination du film de DNC mais ont tout de même permis de montrer que la chaleur apportée par le plasma n'était pas négligeable,

de même que le gradient thermique entre la surface des échantillons et la face inférieure du chapeau en molybdène du porte substrat.

III.6.2.1.3 Synthèse n°3

Pour l'essai suivant, deux modifications ont donc été apportées : le dispositif de chauffage du porte substrat a été coupé et la puissance micro-onde a été diminuée pour être fixée à 2kW (Tableau III-8).

Tableau III-8: Conditions de synthèse de l'échantillon Inox-3 dans le réacteur Plasmodie.

Echantillon:	Température de consigne [°C]:	Distance aux sources [mm]	Composition gazeuse [%]:			Pression [mbar]:	Puissance micro-onde [kW]:	Temps de synthèse [h]:
			H ₂	CH ₄	CO ₂			
Inox-3	–	95	96,5	2,5	1	0,35	2	4,5

L'objectif de diminuer la température de la surface de l'échantillon, par l'abaissement de la puissance micro-onde injectée a été atteint. En effet, au cours de la croissance aucune température n'a pu être mesurée par le pyromètre montrant ainsi que la surface se trouvait à une température inférieure à 400 °C. De plus, la température mesurée par le thermocouple était de 170 °C. Cependant, le film a également délaminé pendant la synthèse ce qui semble montrer que les contraintes mécaniques engendrées par la différence de coefficient de dilatation thermique des deux matériaux ne sont pas seules responsables de la mauvaise adhérence du film. Une nouvelle stratégie a donc été envisagée.

III.6.2.1.4 Synthèse n°4

Un prétraitement *in situ* de l'échantillon sous un plasma sans CO₂ afin de saturer la surface de l'échantillon en carbone et améliorer l'adhérence du film sur le substrat a été réalisée. À la suite de ce prétraitement, l'échantillon a été soumis à un plasma de dépôt plus riche en CH₄ pendant 6h. Les conditions expérimentales des deux phases de traitement sont reportées Tableau III-9. Notons que dans le but de dissocier l'effet de la température de la surface et du prétraitement *in situ* sur l'adhérence du film, une puissance micro-onde de 3 kW a été utilisée. De plus, la pression de 0,5 mbar et la teneur en CH₄ plus élevée ont été adoptées afin d'élaborer des films avec une taille des grains de diamant plus petite. En effet, les travaux de Chen *et al* [94] ont montré que l'effet de la différence des coefficients de dilatation thermique sur la délamination du film pourrait être réduit par une plus faible taille de grains.

Tableau III-9: Conditions de synthèse de l'échantillon Inox-4 dans le réacteur Plasmodie.

Echantillon:	Température de consigne [°C]:	Distance aux sources [mm]	Composition gazeuse [%]:			Pression [mbar]:	Puissance micro-onde [kW]:	Temps de synthèse [h]:	
			H ₂	CH ₄	CO ₂				
Inox-4	-	95	Prétraitement <i>in situ</i>						
			97,5	2,5	-	0,5	3	1,5	
			Dépôt						
			94	5	1	0,5	3	6	

Cet essai fut satisfaisant. En effet, malgré une température de surface de 530 °C mesurée au cours de la synthèse avec le pyromètre, la proportion de film délaminé a diminué significativement montrant ainsi la pertinence du prétraitement et de l'utilisation d'une phase plasma plus riche en méthane. Cependant, l'objectif n'est pas encore atteint car l'échantillon n'est toujours pas revêtu par un film de DNC sur l'ensemble de sa surface.

III.6.2.1.5 Synthèse n°5

Pour cet essai, les mêmes conditions opératoires ont été utilisées mais en imposant une puissance de 2,5kW de manière à réduire la température du substrat et une étape de prétraitement plus longue (Tableau III-10).

Tableau III-10: Conditions de synthèse de l'échantillon Inox-5 dans le réacteur Plasmodie.

Echantillon:	Température de consigne [°C]:	Distance aux sources [mm]	Composition gazeuse [%]:			Pression [mbar]:	Puissance micro-onde [kW]:	Temps de synthèse [h]:	
			H ₂	CH ₄	CO ₂				
Inox-5	-	95	Prétraitement <i>in situ</i>						
			97,5	2,5	-	0,5	2,5	2,5	
			Dépôt						
			94	5	1	0,5	2,5	6	

Dans ces conditions, le film déposé sur le substrat en inox n'a pas délaminé. La température de la surface n'a pas pu être mesurée par le pyromètre ce qui indique qu'elle a été inférieure à 400 °C et la température mesurée par le thermocouple était de 200 °C. L'effet combiné de l'augmentation de la durée du prétraitement et de la diminution de la température de la surface a permis de renforcer l'adhérence du film. Une vitesse de croissance de 16,5 nm.h⁻¹ a été mesurée pour une épaisseur déposée de 100 nm.

Une image SEM et le spectre Raman correspondant sont présentés Figure III-70. Un film continu composé d'agrégats de type « ballas-like » typique des films de DNC est observé. Les cinq contributions Raman caractéristiques du DNC sont également observées.

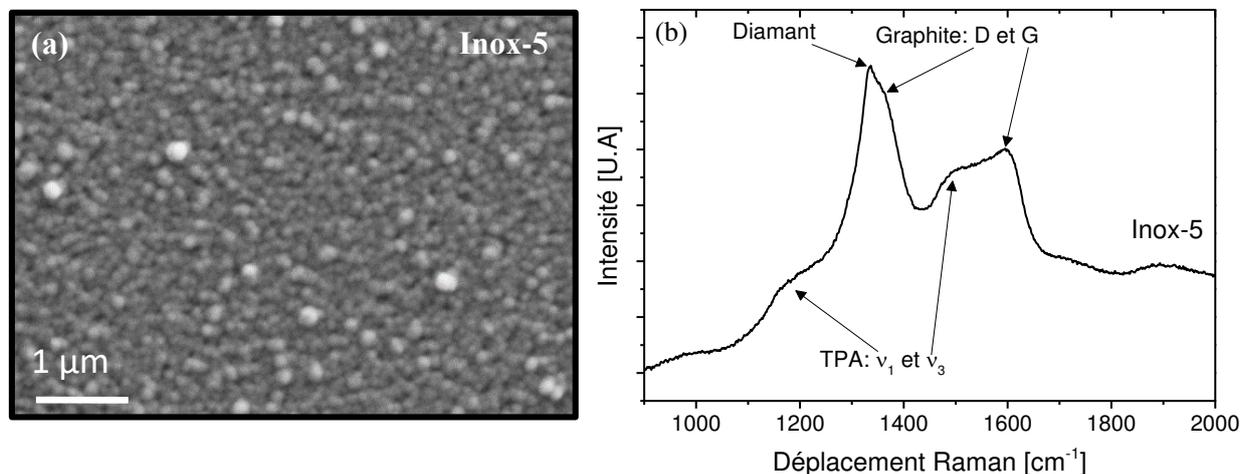


Figure III-70: (a) Image SEM et (b) spectre Raman du film de DNC Inox-5 déposé sur de l'acier inoxydable dans le réacteur Plasmodie.

Cette condition expérimentale de dépôt permet donc de déposer du DNC sur les échantillons d'inox qui sont revêtus d'une couche de chrome n'ayant subi aucun traitement thermique.

III.6.2.2 Effet de la couche de chrome

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés plus spécifiquement à l'influence de la couche barrière de chrome et à son éventuel traitement thermique avant dépôt. Pour cette étude, les conditions de croissance optimisées pour l'échantillon Inox-5 ont été utilisées et une synthèse a été effectuée sur un substrat d'inox dépourvu de couche de chrome. Les images SEM de cet échantillon (Inox6) comparées à celle de l'échantillon Inox-5 sont présentées Figure III-71. Des films continus composés d'agrégats type « ballas-like » peuvent être observés.

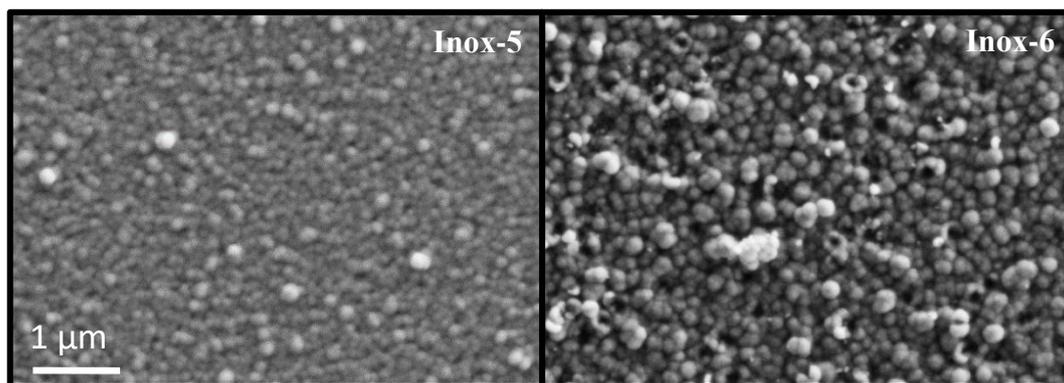


Figure III-71: Images SEM après la synthèse dans les conditions de dépôt Inox-5 sur des substrats en inox avec couche de chrome Inox-5 et sans couche de chrome Inox-6.

Néanmoins, de fortes contributions des bandes D et G du graphite ainsi qu'un très faible pic du diamant sont observés sur le spectre Raman du film de DNC de l'échantillon Inox-6 (Figure III-72) montrant ainsi que la présence d'une couche barrière permettant de limiter la solubilisation du carbone dans l'inox est favorable à la croissance d'un film de meilleur qualité.

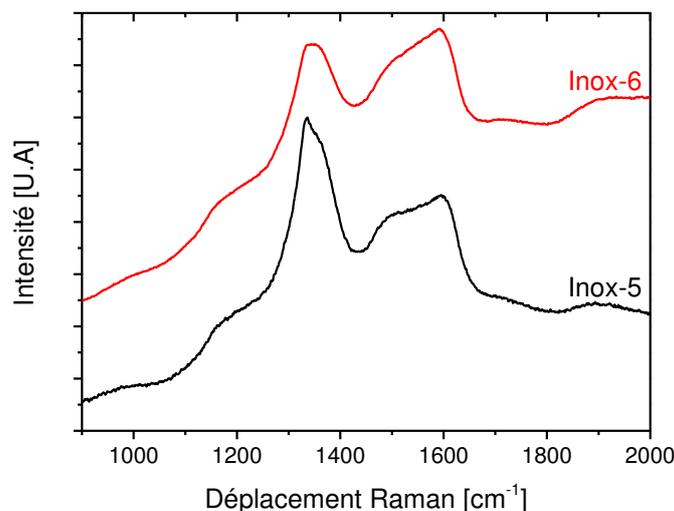


Figure III-72 : Spectres Raman des films déposés dans les conditions de dépôt Inox-5 sur des substrats en inox avec couche de chrome Inox-5 et sans couche de chrome Inox-6.

III.6.2.3 Effet du traitement thermique *ex situ* de la couche de chrome

Des synthèses plus longues, d'une durée de 13,5 h, ont également été réalisées sur deux substrats en inox revêtus par une couche de chrome, l'un ayant subi en plus un traitement thermique (Inox-7) qui, toujours pour des raisons de confidentialité, ne peut être décrit. Le film déposé sur le substrat sans traitement thermique a délaminé, alors qu'aucune délamination n'a été observée sur Inox-7. L'observation du spectre Raman correspondant à

cet échantillon (Figure III-73 (b)) montre que le matériau déposé présente une très forte proportion de phase graphitique. De plus, la topographie de la surface, observée par SEM (Figure III-73 (a)), est très irrégulière et similaire aux films graphitisés élaborés à plus haute pression loin des sources sur du silicium (partie III.1.3.1).

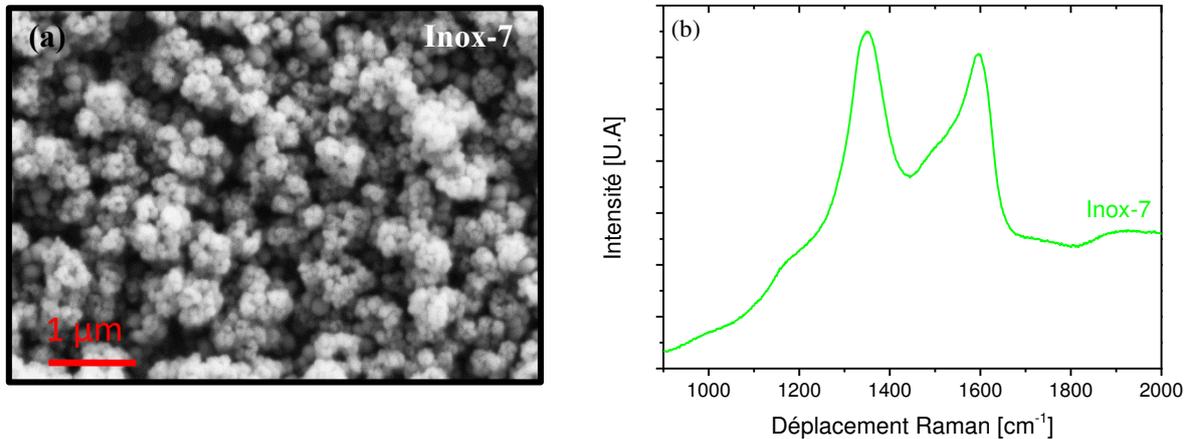


Figure III-73: (a) Image SEM et (b) spectre Raman du film de l'échantillon Inox-7 déposé sur un substrat en inox revêtu d'une couche de chrome ayant subi un traitement thermique dans les conditions de synthèse Inox-5 pour une durée de 13,5 h.

Il semble donc que ce traitement thermique conduise à une dégradation de la qualité du film mais présente l'avantage d'en améliorer l'adhérence.

A travers cette étude, nous avons montré la potentialité du réacteur Plasmodie pour la synthèse de films de DNC sur des pièces en Inox en associant des faibles températures de surface au dépôt d'une couche barrière de chrome qui permet, si elle est recuite, d'améliorer l'adhérence.

III.6.3 Matériau polymère

Les résultats prometteurs obtenus quant à la croissance de film de DNC à la température de 130°C (paragraphe III.4) nous ont permis d'envisager le dépôt sur des substrats thermosensibles. En effet, certaines applications nécessitent l'utilisation de matériaux ayant une très faible température de fusion. C'est le cas du polytétrafluoroéthylène (PTFE) dont la température de fusion est de 330°C. Ce matériau est de plus en plus utilisé pour les applications biomédicales telles que la régénération osseuse ou l'ingénierie cardiovasculaire [91, 185]. En effet, les stimulateurs cardiaques pourtant élaborés à partir de métaux biocompatibles peuvent être altérés par le contact avec des fluides corporels. Le PTFE peut ainsi être utilisé pour par exemple, protéger des pacemakers [91]. Cependant, les irrégularités

de surface favorisent l'adhérence microbienne et engendre une augmentation des infections. Par conséquent, compte tenu du caractère biocompatible du diamant nanocristallin [89], combiné à sa très faible rugosité, le revêtement du PTFE par un film de DNC pourrait permettre de diminuer les risques d'infection.

Nous nous sommes donc intéressés dans cette partie, au dépôt de DNC sur un substrat de PTFE dans des conditions de croissance à très basse température.

Avant le dépôt, l'échantillon a été nettoyé avec de l'éthanol et ensemencé par centrifugation avec la solution contenant des nanodiamant de 25 nm (chapitre II, paragraphe II.1, solution Van Moppes™). Puis, le film de diamant a été déposé en utilisant la condition de croissance à 130°C qui présente la vitesse de croissance la plus élevée sur silicium (partie III.4.1.2). Les conditions expérimentales utilisées pour cette synthèse sont reportées Tableau III-11.

Tableau III-11 : Condition de croissance du film de DNC sur substrat en PTFE.

Temp. [°C]:	Puissance micro-onde [kW]:	Teneur en H ₂ [%]:	Teneur en CH ₄ [%]:	Teneur en CO ₂ [%]:	Distance entre le substrat et les sources [mm]:	Pressions [mbar]:
130	1,2	96,5	2,5	1	95	0,35

La caractérisation par spectroscopie Raman a été effectuée sur le substrat de PTFE avant et après la croissance afin de distinguer les différentes contributions incluant le diamant, les phases non-diamant, mais aussi les réponses du PTFE (Figure III-74). Le spectre Raman du substrat nu en PTFE présente trois pics distincts à 1216, 1300 et 1381 cm⁻¹ comme reporté dans la littérature [186]. Le spectre Raman après la croissance révèle un pic intense de diamant à 1332 cm⁻¹, ce qui constitue la preuve du dépôt de diamant même si la contribution du PTFE à travers ses trois pics caractéristiques est encore présente, en particulier la raie la plus intense à 1381 cm⁻¹. La bande large entre 1070 et 1250 cm⁻¹ est a priori due à la convolution entre la bande de trans-polyacétyleène de 1140 cm⁻¹ et le pic de PTFE de 1216 cm⁻¹. Enfin, la base du pic de diamant est légèrement agrandie en raison de la convolution avec le pic de PTFE à 1300 cm⁻¹.

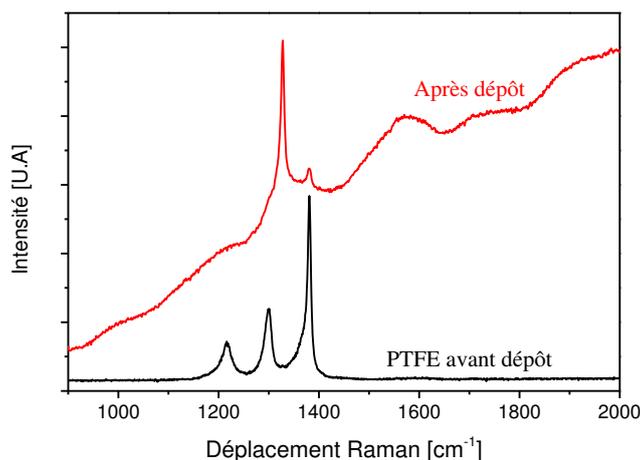


Figure III-74 : Spectres Raman du substrat de PTFE avant et après croissance du film de DNC.

Une photographie de l'échantillon après croissance est présentée Figure III-75 (a). A l'échelle macroscopique, le substrat ne semble pas avoir été dégradé. Toutefois, sur l'image SEM de la surface du PTFE après dépôt (Figure III-75 (b)), une très forte inhomogénéité et une topographie de surface inhabituelle sont observées. Des réactions chimiques entre les espèces très réactives présentes dans le plasma et le PTFE pourraient être à l'origine de la détérioration de la surface.

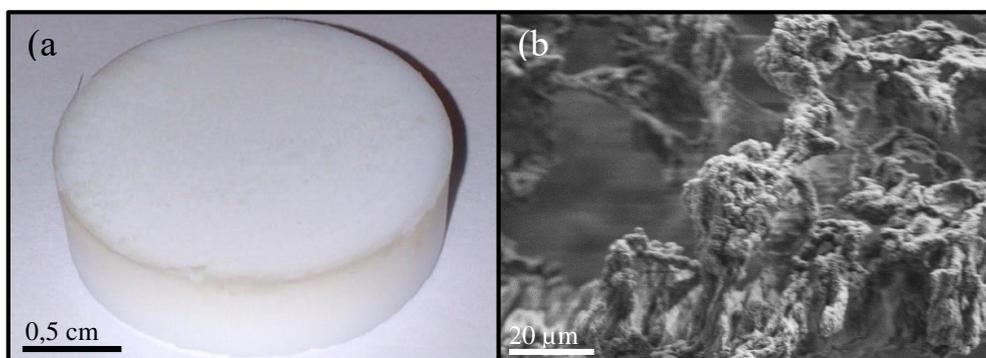


Figure III-75: (a) Photographie et (b) image SEM de la surface de l'échantillon en PTFE après la synthèse à 130 °C.

Par conséquent, la température de surface du matériau sur lequel est réalisé le dépôt n'est pas le seul critère à prendre en compte afin de synthétiser des films de DNC sur des substrats polymères comme le PTFE. Il apparaît ainsi nécessaire de protéger la surface, par exemple par le biais d'une couche déposée par un procédé moins éprouvant pour le matériau afin de prévenir toute détérioration. De plus, l'adhérence des films de DNC sur ce type de substrat polymère nécessite encore une phase d'optimisation, notamment en utilisant des prétraitements *ex situ* adéquats.

Conclusions

La première étude exposée dans ce chapitre a concerné l'examen de l'influence de la pression et de la position du porte échantillon sur les caractéristiques des films de DNC déposés à 400 °C. Nous avons montré que dans ce type de plasma de diffusion, il était possible d'élaborer du DNC avec différentes morphologies, microstructures et vitesses de croissance en modifiant les paramètres d'entrée du réacteur tels que la pression ou la distance entre le substrat et les sources. Cela a mis en évidence l'existence d'une compétition entre la quantité d'espèces de croissance et de gravure disponibles, plus élevée à forte pression, et leurs capacités à diffuser, limitées par les fortes pressions. De plus, il semblerait que l'équilibre entre l'hydrogène atomique et les espèces de gravure oxygénées influence le type de mécanisme de germination secondaire conduisant à un agencement différent des nano-grains de diamant menant à la formation de différentes morphologies d'agrégats. Les investigations menées sur les propriétés électriques des films ont montré que l'augmentation de la résistance électrique des films pouvait être corrélée à une augmentation de la taille des grains de diamant et au changement de morphologie des agrégats.

L'étude de l'influence des méthodes de prétraitement des substrats a révélé que les films de DNC élaborés sur des substrats de silicium prétraités suivant différentes méthodes ont des caractéristiques (vitesse de croissance, pureté, tailles de grains) similaires. En outre, la technique de la LRI, combinée à un modèle optique prenant en compte l'inhomogénéité de la couche au travers de la théorie des milieux effectifs dans les premiers instants de la croissance, s'est avérée être une méthode fiable pour estimer la densité de nucléation et ainsi permettre de comparer quatre méthodes de prétraitement. La LRI a également permis de mettre en évidence des modifications anormales du signal de réflectance et détecter en temps réel la délamination du film.

Nous avons par ailleurs démontré que, malgré des conditions de croissance radicalement différentes, les films de DNC élaborés à pression modérée/haute température (réacteur BJ à cavité résonnante) et basse pression/basse température (réacteur Plasmodie) présentent des caractéristiques comparables notamment une taille de grains similaire et un axe de fibre <110>.

Nous avons également montré la faisabilité de la synthèse de films DNC à très basse température (130 °C) dans le réacteur Plasmodie. La diminution de la température de dépôt s'accompagne d'une augmentation du taux de renucléation conduisant à une réduction de la taille des grains et à une augmentation de la rugosité des films. A 130 ° C, une diminution du pourcentage de CH₄ dans le mélange gazeux a permis une amélioration de la pureté des films en raison de la diminution du taux de renucléation conduisant à une augmentation de la taille des grains et limitant les joints des grains et l'incorporation de phases non-diamant. Une dégradation de la qualité des films à quant à elle été observée lors de l'augmentation conjointe des taux de CH₄ et de CO₂. Toutefois les plus forts débits de CH₄ et CO₂ ont permis de limiter les défauts intrinsèques des nano-grains.

L'étude mise en œuvre sur les aspects énergétiques et cinétiques de la croissance a montré que la conception particulière du réacteur Plasmodie permet d'améliorer l'efficacité du procédé de dépôt à basse température de film de DNC sur de grande surface.

Nous avons également montré que des films de DNC peuvent être déposés sur des substrats autres que le Si.

En particulier, des dépôts ont été réalisés avec succès sur du Si₃N₄, avec une qualité comparable à celle obtenue sur du Si. Des dépôts de films de DNC ont été obtenus avec succès sur de l'inox en associant l'utilisation d'une couche barrière de chrome et des conditions de croissance particulières en 2 étapes : une première sans présence de CO₂ suivie par une étape avec CO₂ mais avec une phase riche en CH₄, en veillant tout au long de la croissance à ce que la température n'excède pas 400°C.

Enfin, la faisabilité de dépôt de films de DNC sur un substrat thermosensible comme le PTFE a été démontrée. Néanmoins, la croissance sur ce type de matériau n'est pas optimisée et semble nécessiter la mise en œuvre d'une couche de protection de la surface ainsi que le développement d'une méthode d'ensemencement spécifique à ce type de substrat.

**PARTIE B : ETUDE DU PLASMA
MICRO-ONDE DISTRIBUE À BASSE
PRESSION**

Chapitre IV : Diagnostics plasma mis en œuvre pour l'étude des décharges H₂/CH₄/CO₂

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la spectroscopie optique d'émission (SOE) mise en œuvre pour sonder l'hydrogène atomique H et moléculaire H₂. Le principe de cette méthode sera donné, puis le montage expérimental mis en place sur le réacteur Plasmodie et la méthodologie d'acquisition des spectres d'émission de plusieurs raies de H et de H₂ seront présentés. Enfin, les théories permettant la détermination de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H₂ par le biais des différentes intensités de raies détectées seront détaillées.

Dans la seconde partie, nous nous intéresserons à la spectroscopie d'absorption (SA) dans le domaine de l'infrarouge (IR). Le principe d'une expérience d'absorption ainsi que le montage expérimental général mis en œuvre sur le réacteur Plasmodie pour la SA seront donnés. Dans le cadre de ces travaux deux types de sources IR ont été utilisées afin de détecter plusieurs espèces carbonées. Le dispositif employé pour la spectroscopie d'absorption infrarouge (SA-IR) par diode laser accordable en longueur d'onde (TDL pour « Tunable Diode Laser ») ainsi qu'une brève description du fonctionnement d'une TDL seront présentés. Ensuite, le montage optique et le laser à cascade quantique à cavité externe (EC-QCL pour « external quantum cascade laser ») utilisés pour la SA-IR seront décrits. Les méthodes d'identifications et le choix des raies d'absorption des espèces analysées seront donnés. Enfin, les méthodes ainsi que les principes théoriques permettant la détermination des températures, des concentrations ainsi que des efficacités de fragmentation et de conversion des espèces sondées seront exposées.

Les diagnostics de SOE et de SA-IR ont été effectués en collaboration avec le groupe de J. Röpcke de l'Institut des plasmas hors équilibre de Greifswald (Institute für Niedertemperatur-Plasmaphysik, INP-Greifswald, Allemagne), dans le cadre d'un programme PROCOPE.

V.1 Spectroscopie optique d'émission

IV.1.1 Principe

Les radiations électromagnétiques (UV, lumière visible, infrarouge) émises par un plasma proviennent de la désexcitation radiative d'espèces excitées. L'excitation résulte généralement d'une collision électronique qui peut s'accompagner ou non d'une dissociation pour les molécules (excitation dissociative). L'espèce excitée se désexcite alors vers un état d'énergie plus faible, éventuellement l'état fondamental, en émettant une radiation, qui est la raie d'émission caractéristique de la transition. L'ensemble des raies d'émission connues des atomes et des ions est donné dans des tables où sont portées toutes les caractéristiques comme l'énergie seuil, l'intensité relative des raies, les niveaux quantiques des états excités, et la probabilité de transition. Pour y avoir accès facilement, il suffit de consulter le site du National Institute of Standards and Technologies [187]. Pour les molécules, nous observons non pas des raies mais des bandes dues aux transitions vibrationnelles et rotationnelles permises entre deux niveaux électroniques.

La spectroscopie optique d'émission (SOE) consiste à analyser l'intensité du rayonnement émis lors de la désexcitation radiative des espèces présentes dans le plasma. Cette méthode permet de connaître la nature de ces espèces (ions, molécules, radicaux). En outre, moyennant certaines hypothèses, la température, les densités ou le taux de dissociation peuvent être mesurés [188-190].

IV.1.2 Montage expérimental et conditions étudiées pour la SOE

Le schéma du montage expérimental de SOE mis en œuvre pour l'étude du réacteur Plasmodie est présenté Figure IV-1.

Un spectromètre Acton 500 avec une distance focale de 0,5 m a été utilisé. Il dispose de deux réseaux de 600 et 2400 trait.mm⁻¹ permettant d'obtenir une résolution spectrale de 0,12 et 0,03 nm, respectivement. Une caméra ICCD (pour « Intensified Charge-Coupled Device ») permet de collecter le rayonnement émis par le plasma. Le spectromètre est couplé au réacteur Plasmodie via une fibre optique en quartz devant laquelle est placé une lentille de focale 15 cm et un diaphragme, Figure IV-2.

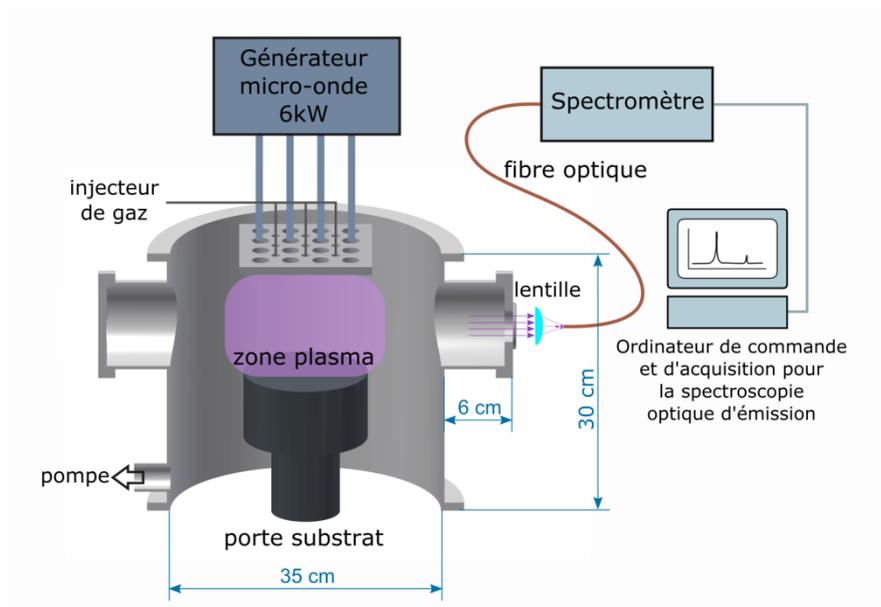


Figure IV-1: Schéma du montage expérimental permettant la réalisation de la spectroscopie optique d'émission dans le réacteur Plasmodie.

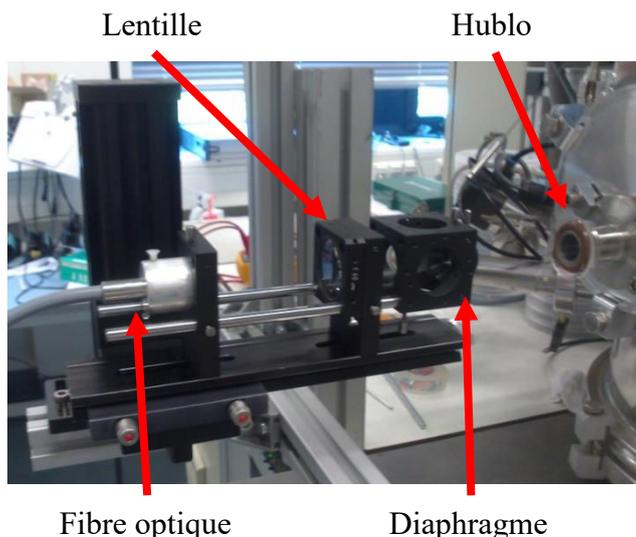


Figure IV-2 : Montage optique pour la SOE.

Notons que ce type de montage optique ne permet pas d'avoir une bonne résolution spatiale car tous les photons émis par les espèces contenues dans un cylindre d'environ 1,5 cm de diamètre parviennent jusqu'à l'entrée de la fibre.

Un étalonnage de la sensibilité du spectromètre sur la gamme de longueur d'onde 300-900 nm a été effectué à l'aide d'une lampe à filament en tungstène dont l'intensité en fonction de la longueur d'onde d'émission est connue. De plus, afin de réaliser une calibration précise

de l'appareil, le même hublot que celui utilisé pour les mesures sur Plasmodie, a été placé entre la lampe et la fibre lors de l'étalonnage.

Au cours de cette étude des pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar ainsi que des puissances micro-onde de 2, 2,2, 2,4, 2,6, 2,8 et 3kW ont été examinées. Un mélange gazeux contenant 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ pour un débit total de 50 sccm a été utilisé. Nous appelons condition standard (CS) le mélange gazeux précédent dans la suite du chapitre. Enfin, une distance de 97 mm des sources plasma a été choisie pour réaliser les mesures. Ces conditions opératoires ont été adoptées car elles correspondent aux conditions de croissances optimales pour les films de DNC (paragraphe III-1).

IV.1.3 Acquisition des spectres d'émission de plusieurs raies atomiques et moléculaires de l'hydrogène

Deux séries d'acquisitions ont été effectuées en utilisant les deux réseaux du spectromètre. Afin d'obtenir un spectre du rayonnement du plasma dans la gamme de longueur d'onde 300-900 nm permettant la détection des différentes espèces émettant dans le visible, des mesures ont été effectuées avec le réseau 600 traits.mm⁻¹(Figure IV-3). Ces spectres n'ont pas une bonne résolution spectrale et servent uniquement à une analyse qualitative du plasma. Ainsi, les raies d'émission H_α, H_β et H_γ de la série de balmer, de nombreuses raies d'émission de H₂ mais aussi une bande d'émission de CH peuvent y être observées (Figure IV-3).

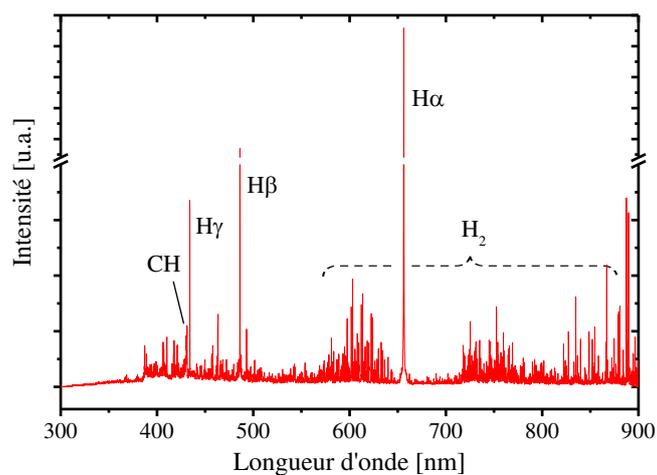


Figure IV-3 : Spectre d'émission du plasma créé dans les CS, à une pression de 0,55 mbar, une puissance micro-onde de 3 kW pour une gamme de longueur d'onde de 300-900 nm.

Pour effectuer une étude quantitative des intensités d'émission des transitions Q(2-2) du système Fulcher- α de H₂ et des raies d'émission H α et H β de l'atome d'hydrogène, des spectres ont ensuite été acquis à plus haute résolution avec le réseau 2400 traits.mm⁻¹. Un exemple d'émission des raies Q1 à Q5 de la transition (2-2) du système Fulcher- α de H₂ est montré sur la Figure IV-4. Les mesures de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H₂ seront réalisées à partir de ces spectres haute résolution.

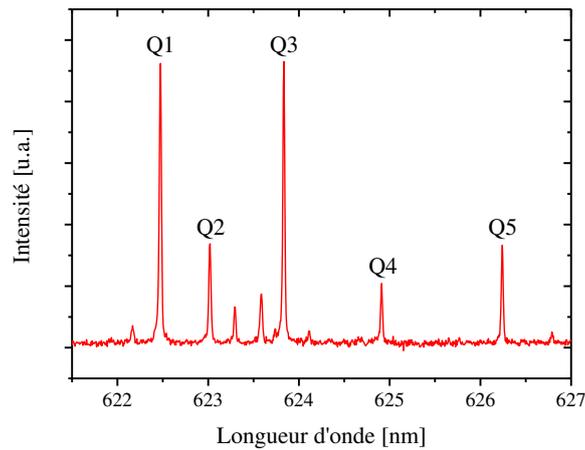


Figure IV-4 : Spectre d'émission optique dans la gamme 622-627 nm de cinq raies de la transition Q(2-2) du système Fulcher- α de H₂ dans le plasma en CS à une pression de 0,55 mbar et une puissance micro-onde de 3 kW.

IV.1.4 Mesures de températures et densités

IV.1.4.1 Mesure de la température rotationnelle de H₂ à partir du système Fulcher- α Q(2-2)

La mesure de la température du gaz par des méthodes spectroscopiques utilisant la distribution d'intensité des raies des bandes d'émission de H₂ a été largement développée et utilisée depuis plusieurs décennies [188, 189, 191-198]. De nos jours, la détermination de la température du gaz à travers les bandes d'émissions de H₂ peut être considérée comme bien maîtrisée, fournissant des résultats fiables pour les plasmas d'hydrogène à basse pression et ses mélanges avec des gaz rares ou moléculaires dans une large gamme de conditions plasma. La pertinence de ces méthodes a été prouvée et confirmée par des comparaisons de valeurs de températures de gaz obtenues à partir de l'état vibrationnel électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+, \nu = 0$ avec des valeurs de températures de translation et de rotation déterminées (i) à partir de l'élargissement Doppler d'espèces moléculaires ou atomiques [188, 192, 196], (ii) à

partir du systèmes Fulcher- α de H₂ et de différents isotopomères comme HD et D₂ [193, 199] ou encore (iii) à partir d'une grande variété de bandes d'émissions de H₂ [188, 191, 199, 200].

Notons que l'émission spontanée provient de la transition d'une espèce à partir d'un état radiatif qui a une certaine durée de vie τ corrélée à sa probabilité de transition. Ainsi, la température rotationnelle ne peut être représentative de la température du gaz, T_g , que si le nombre de collisions entre les espèces, pendant le temps τ , est suffisant pour assurer la thermalisation. Des travaux effectués dans un plasma micro-onde en H₂ pur ont par exemple montré, que la température rotationnelle déterminée à partir de la branche Q du système Fulcher- α de la transition $d^3\Pi_u^-(v' = 1) \rightarrow a^3\Sigma_g^+(v'' = 1)$ ne pouvait pas être assimilée à T_g à la pression de 0,07 mbar, alors qu'à la pression de 1,33 mbar les collisions étaient suffisantes pour que T_g soit égal à T_{rot} [201]. Par conséquent, nous ne considérerons pas dans un premier temps que $T_g = T_{rot}$, mais nous comparerons les valeurs de T_{rot} obtenues pour H₂ avec la température du gaz estimée par d'autres méthodes dans la suite du chapitre.

Dans le cas du plasma basse pression créé dans le réacteur Plasmodie, la détermination de la température rotationnelle de H₂ par la distribution d'intensité des cinq premières raies d'émissions ($N = 1-5$) de la branche Q du niveau vibrationnel $v = 2$ du système Fulcher- α , $d^3\Pi_u^-(v' = 2) \rightarrow a^3\Sigma_g^+(v'' = 2)$, en fonction de l'énergie de l'état final de chaque transition s'avère appropriée. La théorie reportée par Astashkevich *et al* [188], permet en effet de relier l'intensité d'une raie d'émission spontanée avec l'énergie du niveau final de la transition considérée.

Considérons tout d'abord l'intensité d'une émission spontanée, exprimée en nombre de photons émis par unité de volume par seconde ($\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) dans toutes les directions de l'espace. L'intensité de la raie d'émission spectrale engendrée par la transition rovibronique (rotationnelle-vibrationnelle-électronique) $n', v', N' \rightarrow n'', v'', N''$ s'écrit :

$$I_{n''v''N''}^{n'v'N'} = N_{n'v'N'} A_{n''v''N''}^{n'v'N'} \quad (\text{IV-1})$$

où n est le nombre quantique décrivant l'état électronique de la molécule, v et N sont les nombres quantiques de vibration et de rotation, respectivement, $I_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ est l'intensité de l'émission spontanée, $N_{n'v'N'}$ est la densité de population en cm^{-3} de l'état rovibronique initial et $A_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ est la probabilité de transition (ou coefficient d'Einstein) de l'émission

spontanée en s^{-1} . Si la distribution de population des niveaux rotationnels excités dans l'état vibronique n', v' suit une loi de distribution de Boltzmann, la température rotationnelle $T_{rot}(n', v')$ pour cet état peut être introduite de la façon suivante :

$$N_{n'v'N'} = g_{a,s}(2N' + 1) \exp\left(\frac{-E_{n'v'N'}}{T_{rot}(n', v')}\right) \quad (IV-2)$$

où $g_{a,s}$ est la dégénérescence du niveau $n'v'N'$ relié au spin nucléaire et $E_{n'v'N'}$ est l'énergie du niveau rovibronique $n'v'N'$ en K.

Comme la probabilité de transition entre les niveaux ortho et para de H_2 est très faible, l'excitation par impact d'électrons des niveaux rovibroniques $d^3\Pi_u^-, 2, N$ à partir des niveaux fondamentaux $X^1\Sigma_g^+, 0, N$ se produit principalement sans changement du moment angulaire ($\Delta N = 0$). De plus, les niveaux rovibroniques $d^3\Pi_u^-, 2, N$ sont principalement peuplés à partir des niveaux fondamentaux $X^1\Sigma_g^+, 0, N$ [188]. Un schéma de transition des 5 premières raies de la branche Q(2-2) du système Fulcher- α de H_2 est montré Figure IV-5.

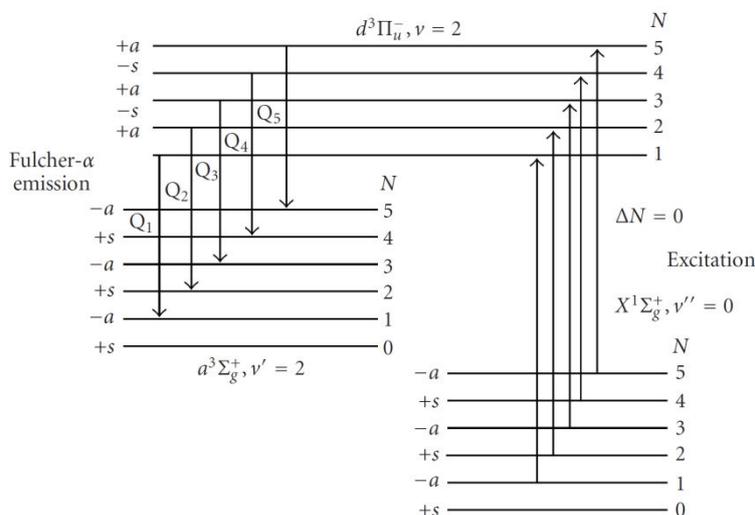


Figure IV-5: Schéma de transition des 5 premières raies de la branche Q(2-2) du système Fulcher- α de H_2 [190].

Par conséquent, l'intensité des raies Q(2-2) du système Fulcher- α de la molécule H_2 peut être reliée à la densité de population du niveau rovibronique considéré $N_{n'v'N'}$, à l'énergie de rotation de l'état fondamentale $E_{X0N'}$ et à la température rotationnelle de H_2 T_{rot} de la façon suivante :

$$\frac{N_{n'v'N'}}{g_{a,s} \times (2N' + 1)} \propto \frac{I_{n''v''N''}^{n'v'N'}}{(v_{n''v''N''}^{n'v'N'})^3 \times g_{a,s} \times (2N' + 1)} \propto \exp\left(\frac{-E_{X0N'}}{T_{rot}}\right) \quad (\text{IV-3})$$

où $I_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ est l'intensité de la transition considérée mesurée expérimentalement par unité de volume pendant un temps t (cm^{-3}), $v_{n''v''N''}^{n'v'N'}$ la position spectrale de l'émission de la transition radiative exprimée en nombre d'onde (cm^{-1}) et N le nombre quantique de rotation. Les valeurs d'énergies des niveaux fondamentaux $E_{X0N'}$, les valeurs de dégénérescence des niveaux rovibroniques $n'v'N'$ ainsi que les positions spectrales des cinq raies d'émission radiative de la transition Q(2-2) du système Fulcher- α examinées pour mesurer la température rotationnelle de H₂ dans le réacteur Plasmodie sont données dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Paramètres des transitions pour les cinq premières raies d'émissions de la branche Q(2-2) du système Fulcher- α de H₂ [196, 197, 202].

Raie	$E_{X0N'}$ [K]	N'	$g_{a,s}$	λ [nm]	ν [cm^{-1}]
Q ₁	170,50	1	3	622,4815	16064,73445
Q ₂	509,80	2	1	623,0258	16050,69967
Q ₃	1015,10	3	3	623,8391	16029,77434
Q ₄	1681,60	4	1	624,9150	16002,1763
Q ₅	2503,80	5	3	626,2495	15968,07662

Par conséquent, en traçant $\ln\left(\frac{I_{n''v''N''}^{n'v'N'}}{(v_{n''v''N''}^{n'v'N'})^3 \times g_{a,s} \times (2N' + 1)}\right)$ en fonction de $E_{X0N'}$, la température rotationnelle est obtenue par d'une régression linéaire dont la pente est $-\frac{1}{T_{rot}}$, comme illustré sur la Figure IV-6 pour laquelle le tracé conduit à $T_{rot} = 950 \pm 100$ K.

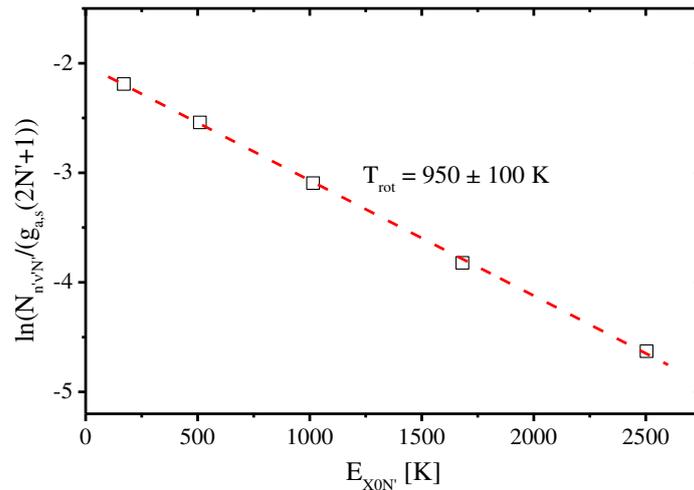


Figure IV-6 : Tracé logarithmique de la densité de population des états rotationnels en fonction de l'énergie de l'état fondamental vibronique $E_{X0N'}$ dans les conditions standard de mélange de gaz, à une pression de 0,55 mbar et à une puissance de 3kW.

IV.1.4.2 Calcul du coefficient de dissociation de H₂ au moyen de raies d'émission moléculaire et atomique de l'hydrogène

La détermination du coefficient de dissociation de l'hydrogène moléculaire dans les plasmas basse température hors équilibre est basée sur la structure fine de la série de Balmer ainsi que sur les processus menant à l'émission de la raie Q₁ de la branche Q(2-2) du système Fulcher- α de H₂. Un modèle théorique simple d'excitation et de désexcitation de l'hydrogène atomique développé par Lavrov *et al* [189], puis vérifié expérimentalement [195], est exposé ci-après.

IV.1.4.2.1 Structure fine

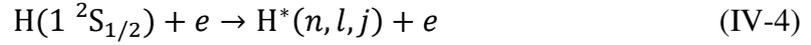
Une configuration électronique correspond à un état énergétique. Si le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte, l'état énergétique est symbolisé par ^{2s+1}X , où s est le moment angulaire total de spin et X indique la valeur du nombre quantique angulaire orbital l . Cependant, par effet de l'interaction spin-orbite, ce terme se sépare en autant de niveaux qu'il y a de valeurs possibles du nombre quantique du moment angulaire total j . Cette séparation est appelée structure fine et décrit le dédoublement de raies spectrales d'une espèce.

IV.1.4.2.2 Excitation des raies de Balmer

La série de Balmer est la série de raies spectrales de l'atome d'hydrogène correspondant à une transition électronique d'un état quantique de nombre principal $n > 2$ vers l'état de niveau 2.

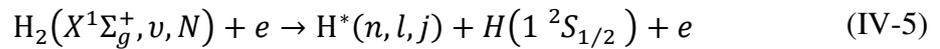
Il existe deux voies possibles pour l'excitation de la série de Balmer.

(i) L'excitation directe par impact d'électrons



où les états initiaux et finaux sont entre parenthèse (n , l , et j sont les nombres quantiques du moment angulaire principale, orbital et total).

(ii) La dissociation et excitation par impact d'électrons



où $X^1\Sigma_g^+, v, N$ est l'état rovibronique fondamental de la molécule d'hydrogène.

Les processus (IV-4) et (IV-5) peuplent avec différentes probabilités les sous niveaux n , l de la structure fine qui ont des temps de vie radiatifs et des probabilités de transition différents. Néanmoins, la somme de l'intensité des émissions de toutes les composantes de la structure fine dont les transitions sont autorisées est l'intensité totale des raies de Balmer correspondant à une transition $n \rightarrow 2$. L'intensité mesurée dans les expériences peut être présentée de la façon suivante [203] :

$$I_{n \rightarrow 2} = \sum I_{2lj}^{nlj} = [H]n_e K_{dir}^{em}(F(\varepsilon)|n \rightarrow 2) + [H_2]n_e K_{dis}^{em}(F(\varepsilon)|n \rightarrow 2) \quad (\text{IV-6})$$

où $[H]$, $[H_2]$ et n_e sont les densités d'hydrogène atomique, d'hydrogène moléculaire et d'électrons, respectivement, $F(\varepsilon)$ est la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF pour « Electron Energy Distribution Function »), $K_{dir}^{em}(F(\varepsilon)|n \rightarrow 2)$ et $K_{dis}^{em}(F(\varepsilon)|n \rightarrow 2)$ sont les constantes de vitesse d'émission directe et dissociative, respectivement.

La prise en compte de la structure fine pour l'émission des raies de Balmer intervient dans le calcul des constantes de vitesse d'émission directe et dissociative. En effet, la redistribution des densités de population entre les niveaux de la structure fine, sans changement de n , influence l'émission des raies de Balmer. Le mélange des sous-niveaux peut être dominé par différents processus comme des interactions avec un champ électromagnétique extérieur et/ou des collisions élastiques entre des atomes excités et des

électrons, des ions, des atomes ou encore avec des molécules. Cependant, à l'heure actuelle, la connaissance des processus élémentaires ne suffit pas pour des calculs rigoureux et/ou pour de la modélisation. Ainsi, dans les travaux de Lavrov *et al* [189] les constantes de vitesse d'émission directe et dissociative pour les transitions (3 → 2) et (4 → 2) ont été calculées, avec une EEDF Maxwellienne pour une température électronique T_e comprise entre 0 et 100 eV, pour deux cas limites : (i) quand le mélange des densités de population des sous-niveaux est très faible et peut être négligé ; (ii) quand le processus de mélange domine et tend vers la formation d'une distribution de Boltzmann des densités de populations parmi les différents sous-niveaux de la structure fine.

Une description détaillée des deux cas limites ainsi que l'analyse de toutes les sections efficaces, des constantes de vitesses des processus (IV-4) et (IV-5), mais aussi un examen des données numériques des constantes de vitesses basé sur une fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) Maxwellienne dans la gamme de température électronique T_e comprise entre 0,5 et 10 eV a été reportée par Lavrov *et al* [203].

IV.1.4.2.3 Excitation de la raie (2-2)Q₁ du système Fulcher- α

Pour décrire l'émission de la raie moléculaire unique (2-2)Q₁ du système Fulcher- α nous utilisons un modèle simple d'excitation-désexcitation. Ce modèle, comme pour le cas de la série de Balmer, tient compte seulement de l'excitation par impact électronique et de l'émission spontanée.

Lorsque la densité des molécules excitées dans leur mode de vibrations est négligeable, l'excitation vers le niveau $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$ ne peut se faire qu'à partir du niveau $a^3\Sigma_g^+, v'' = 2, N'' = 1$ [189]. Dans ce cas l'intensité de la raie (2-2)Q₁ s'écrit :

$$I_{2-2Q_1} = [H_2]_{X01} n_e A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{mol}^{ex}(F(\epsilon) | d^-21 \leftarrow X01) \quad (IV-7)$$

où $[H_2]_{X01}$ est la densité de population de l'état rovibronique $X^1\Sigma_g^+, v = 0, N = 1$, τ_{d-21} la durée de vie radiative de l'état $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$, A_{a21}^{d-21} la probabilité de transition radiative de la transition $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1 \rightarrow a^3\Sigma_g^+, v'' = 2, N'' = 1$ et $K_{mol}^{ex}(F(\epsilon) | d^-21 \leftarrow X01)$ représente la constante de vitesse d'excitation par impact d'électrons de l'état $d^3\Pi_u^-, v' = 2, N' = 1$. Les valeurs utilisées concernant le produit de la probabilité de transition radiative A_{a21}^{d-21} par la constante de vitesse d'excitation par impact

d'électron $K_{mol}^{ex}(F(\varepsilon)|d^{-21} \leftarrow X01)$ de la transition considérée sont reportées dans les travaux [189].

Comme le para- et l'ortho-hydrogène se comportent comme des gaz différents, nous devons tenir compte de la proportion de chacun dans le calcul de l'intensité de la raie (2-2)Q₁. De plus, afin d'exprimer l'intensité de la raie d'émission (2-2)Q₁ du système Fulcher- α en fonction de la concentration total des molécules d'hydrogène ($[H_2]$) nous devons d'abord considérer le ratio $[H_2]_{X01} / [H_2]$.

Dans les travaux [193], il a été montré que, en admettant que le gaz est à l'équilibre thermodynamique, et en considérant une loi de Boltzmann, le ratio des densités de para- et d'ortho-hydrogène est égal à 3 dès lors que la température du gaz T_g est supérieur à 300 K.

$$x_0(T_g) \equiv \frac{[H_2]_{ortho}}{[H_2]_{para}} = 3, (T_g > 300 \text{ K}) \quad (\text{IV-8})$$

où $[H_2]_{ortho}$ et $[H_2]_{para}$ sont respectivement les densités de l'ortho- et du para-hydrogène. Puis, comme la distribution de population sur les niveaux rotationnels est contrôlée par les collisions intermoléculaires au sein du plasma, une loi de type Boltzmann en fonction de la température du gaz T_g décrit cette distribution. Ainsi, la densité totale en ortho-hydrogène s'écrit :

$$[H_2]_{ortho} = [H_2]_{X01} \sum_{N=1,3,5\dots} \frac{2N+1}{3} \exp\left(-\frac{E_{N''} - E_1}{T_g}\right) \quad (\text{IV-9})$$

où $E_{N''}$ est l'énergie du niveau rotationnel N'' de l'état rovibronique $a^3\Sigma_g^+, v'' = 2, N'' = 1$.

La densité totale en hydrogène moléculaire est la somme de ses composantes ortho- et para- :

$$[H_2] = [H_2]_{para} + [H_2]_{ortho} \quad (\text{IV-10})$$

Ainsi à partir des équations (IV-8), (IV-9) et (IV-10), le ratio $[H_2]_{X01} / [H_2]$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{[H_2]_{X01}}{[H_2]} \equiv \eta(T_g) = \frac{9}{4 \sum_{N''=1,3,5\dots} (2N'' + 1) \exp(-(E_{N''} - E_1)/T_g)} \quad (\text{IV-11})$$

Enfin, considérant l'équation (IV-11), l'équation (IV-7) décrivant l'intensité de la raie (2-2)Q₁ devient :

$$I_{2-2Q1} = [H_2]\eta(T_g)n_e A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{mol}^{ex}(F(\varepsilon)|d-21 \leftarrow X01) \quad (IV-12)$$

Remarquons que l'intensité de la raie rovibronique moléculaire ne dépend pas uniquement de la densité de population de l'état électronique fondamental. Elle est aussi liée à la température du gaz, à l'EEDF, à la densité d'électron et aux différentes propriétés moléculaire. Afin de calculer la fonction $\eta(T_g)$ nous avons considéré la température rotationnelle de l'hydrogène comme étant égale à la température du gaz pour ces calculs.

IV.1.4.2.4 Relation entre le rapport des intensités des raies et les paramètres du plasma

Nous avons besoin de connaître l'EEDF afin de réaliser une interprétation correcte du ratio d'intensités des raies. Du fait de la difficulté des mesures de l'EEDF par sonde de Langmuir dans les plasmas, les constantes de vitesse des processus d'excitation directs et dissociatifs ainsi que les constantes de vitesse d'émission seront calculées en considérant une EEDF Maxwellienne. L'approximation Maxwellienne de la température est traitée ici avec un paramètre effectif T_e^{eff} , celui-ci n'étant en aucun cas relié à l'énergie moyenne des électrons dans le plasma. Dans le cas d'une décroissance monotone de l'EEDF, le paramètre T_e^{eff} peut être considéré comme une caractéristique décrivant approximativement l'EEDF dans une zone seuil où l'énergie dépend des sections efficaces d'excitation. Dans ce cas, les constantes de vitesse des équations (IV-6) et (IV-12) deviennent des fonctions d'un seul paramètre T_e^{eff} .

Le ratio d'intensités des raies atomiques de la série de Balmer, H_α ($I_{3 \rightarrow 2} = I_{H_\alpha}$), H_β ($I_{4 \rightarrow 2} = I_{H_\beta}$) peut alors s'écrire en fonction des paramètres du plasma, $[H]/[H_2]$, T_e^{eff} à partir de l'équation (IV-6) :

$$\frac{I_{3 \rightarrow 2}}{I_{4 \rightarrow 2}} = \frac{I_{H_\alpha}}{I_{H_\beta}} = \frac{([H]/[H_2])K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2) + K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)}{([H]/[H_2])K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2) + K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \quad (IV-13)$$

La détermination du rapport $[H]/[H_2]$ par le biais d'un seul rapport d'intensité de raies atomique et/ou moléculaire nécessite de connaître avec précision l'EEDF. Or, dans les conditions plasma du réacteur Plasmodie, elle n'était pas connue au moment de la réalisation de ces travaux. Par conséquent, nous avons donc utilisé une méthode prenant en compte

plusieurs ratio d'intensités de raies d'émissions de l'hydrogène atomique et/ou moléculaire pour obtenir le degré de dissociation de H₂ sans connaître l'EEDF [189, 195]. Les trois équations permettant de corréliser les rapports d'intensités $I_{H\alpha}/I_{H\beta}$, $I_{H\alpha}/I_{(2-2)Q1}$ et $I_{H\beta}/I_{(2-2)Q1}$ avec le ratio d'hydrogène atomique et moléculaire sont obtenues à partir des équations (IV-13); (IV-12) et (IV-6) pour $n = 3$; et (IV-12) et (IV-6) pour $n = 4$, respectivement, et peuvent être écrites de la façon suivante :

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2) - \left(\frac{I_{H\alpha}}{I_{H\beta}}\right) K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)}{\left(\frac{I_{H\alpha}}{I_{H\beta}}\right) K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2) - K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \quad (IV-14)$$

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{I_{H\alpha}}{I_{2-2Q1}} \frac{A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{mol}^{ex}(T_e^{eff}|d-21 \leftarrow X01)}{K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \eta(T_g) - \frac{K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)}{K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|3 \rightarrow 2)} \quad (IV-15)$$

$$\frac{[H]}{[H_2]} = \frac{I_{H\beta}}{I_{2-2Q1}} \frac{A_{a21}^{d-21} \tau_{d-21} K_{mol}^{ex}(T_e^{eff}|d-21 \leftarrow X01)}{K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \eta(T_g) - \frac{K_{dis}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)}{K_{dir}^{em}(T_e^{eff}|4 \rightarrow 2)} \quad (IV-16)$$

La solution du système d'équations (IV-14) -

(IV-16) doit être obtenue graphiquement, comme décrit par Lavrov *et al* [195] à partir de l'intersection des courbes correspondantes. Un exemple de tracé de ces courbes est donné Figure IV-7. Deux solutions possibles peuvent être observées : la première pour une valeur faible de T_e^{eff} (≈ 1 eV) et la deuxième pour une valeur élevée de T_e^{eff} (≈ 45 eV). Celles-ci mènent à des valeurs de $\frac{[H]}{[H_2]}$ qui diffèrent de presque un facteur 3. Selon l'argumentation de Lavrov *et al* [189] la solution pour la forte valeur de T_e^{eff} est plus fiable car pour les faibles valeurs de T_e^{eff} la solution est très dépendante de l'allure des sections efficaces des différents processus dans la région seuil qui est inconnue.

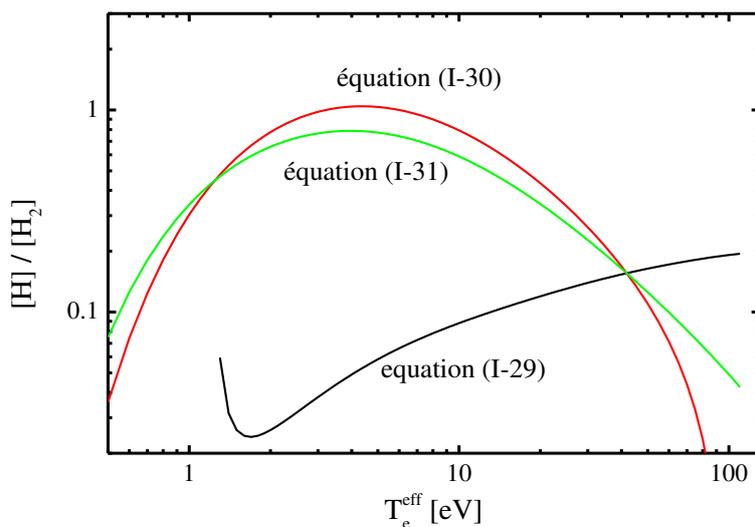


Figure IV-7 : Exemple de rapport de concentration déduit à partir du ratio d'intensité des raies d'émission pour $p = 0,55$ mbar, $P_{mw} = 3$ kW dans les conditions standard (CS).

Ensuite comme le coefficient de dissociation de H₂ s'écrit en fonction de la concentration initiale en H₂, $[H_2]_0$, de la façon suivante :

$$K_D [\%] = \frac{[H]}{2[H_2]_0} \quad (\text{IV-17})$$

Enfin le coefficient de dissociation de H₂ en fonction de $\frac{[H]}{[H_2]}$ est donné par :

$$K_D [\%] = \frac{\frac{[H]}{[H_2]}}{\frac{[H]}{[H_2]} + 2} 100 \quad (\text{IV-18})$$

avec

$$[H_2]_0 = [H_2] + 0,5[H] \quad (\text{IV-19})$$

Nous sommes à présent en mesure de calculer le coefficient de dissociation de H₂ à partir des équations (IV-14),

(IV-15) et

(IV-16) par de l'intensité des raies d'émissions H_α , H_β et (2-2)Q₁ pour les différentes conditions expérimentales que nous utiliserons. Puis, à partir du calcul de la concentration initiale de H₂ dans le réacteur, en considérant le gaz comme parfait à une certaine pression et une certaine température, nous calculons la concentration en hydrogène atomique à l'aide de

l'équation (IV-17). Enfin, la concentration en hydrogène moléculaire est obtenue par l'équation (IV-19).

IV.2 Spectroscopie d'absorption

La plupart des espèces poly-atomiques et diatomiques hétéro-nucléaires sont actives dans l'IR. Les hydrocarbures nous intéressant absorbent dans l'IR moyen, soit typiquement dans la gamme 500 à 3300 cm⁻¹ (3-20 μm).

Nous avons utilisé comme sources infrarouges des diodes laser accordables en longueur d'onde et un laser à cascade quantique à cavité externe pour l'étude de nos décharges H₂/CH₄/CO₂. En effet, la combinaison de ces deux types de sources lumineuses est bien adaptée à la détection d'hydrocarbures poly-atomiques possédant de nombreux degrés de libertés (CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₆) et d'espèces oxygénées (CO₂, CO).

IV.2.1 Principe

La spectroscopie d'absorption présente l'avantage, par rapport à la spectroscopie d'émission, de donner accès aux températures et concentrations d'espèces majoritaires dans le plasma dans leurs états fondamentaux. Une grande variété de sources lumineuses, d'éléments de dispersion, de détecteurs et de méthodes d'acquisition peut être utilisée

Une expérience d'absorption est fondée sur la mesure de la décroissance de l'intensité I_0 émise par une source lumineuse au travers d'un milieu absorbant. Elle est généralement bien décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I_T(\nu)}{I_0} = 10^{(-k(\nu) \times [X] \times L)} \quad (\text{IV-20})$$

où $I_T(\nu)$ est l'intensité lumineuse transmise, ν le nombre d'onde, $k(\nu)$ est le coefficient d'absorption, $[X]$ est la concentration de l'espèce X et L est la longueur d'absorption du milieu supposé homogène.

La loi de Beer-Lambert peut aussi s'exprimer en termes d'absorbance de la façon suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I_T(\nu)}{I_0}\right) = k(\nu) \times [X] \times L \quad (\text{IV-21})$$

La lumière sondant le milieu d'étude ne doit pas être trop intense pour ne pas perturber la zone sondée et éviter les effets de saturation optique [204]. La position spectrale des raies analysées, leur intensité et leur profil fournissent des informations sur la nature des espèces, leur concentration et leur température.

Le principal intérêt de la spectroscopie d'absorption est que la mesure de la variation relative d'intensité lumineuse de la source, entre l'entrée et la sortie du milieu absorbant, suffit à remonter à la concentration absolue de l'espèce diagnostiquée.

Dans le cas d'une absorption faible, l'équation de Beer-Lambert peut s'exprimer sous la forme d'un développement limité :

$$\frac{I_T(\nu)}{I_0} = 1 - k(\nu) \times [X] \times L \quad (\text{IV-22})$$

L'intensité absorbée I_{abs} s'exprimant sous la forme $I_{abs} = I_0 - I_T$, nous pouvons écrire :

$$\frac{I_{abs}}{I_0} = k(\nu) \times [X] \times L \quad (\text{IV-23})$$

Le coefficient d'absorption $k(\nu)$ peut s'exprimer pour une raie unique comme le produit de la force de raie S de la transition considérée par un profil de raie normalisé $f(\nu - \nu_0)$:

$$k(\nu) = S(T) \times f(\nu - \nu_0) \quad (\text{IV-24})$$

avec

$$\int_{raie} f(\nu - \nu_0) = 1 \quad (\text{IV-25})$$

Les forces de raie S sont prises dans la littérature lorsqu'elles sont disponibles, ou bien calculées. Les profils de raie $f(\nu - \nu_0)$ dépendent de différentes sources d'élargissement, notamment :

- (i) L'élargissement naturel, de type lorentzien (de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1}) ;
- (ii) L'élargissement Doppler, de type gaussien, qui est dû au mouvement thermique des espèces qui peut être important dans nos plasmas ;

- (iii) L'élargissement de pression, de type lorentzien ;
- (iv) L'élargissement dû à l'appareillage.

Le calcul des concentrations requiert donc de tenir compte de l'ensemble de ces sources d'élargissement. L'élargissement naturel a été négligé dans notre cas car il est très faible devant les valeurs d'élargissement Doppler. En effet, à 300 K l'élargissement Doppler des raies d'absorption des transitions considérées est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} ce qui est supérieur de quatre ordres de grandeur à l'élargissement naturel. Dans nos conditions opératoires, l'élargissement de pression peut être également négligé car la pression est typiquement inférieure à 10 mbar [205, 206].

Dans ces travaux, nous nous intéressons plus particulièrement à la spectroscopie d'absorption rotationnelle-vibrationnelle (rovibrationnelle) dans le domaine de l'infrarouge. Cela permet de distinguer les transitions rotationnelles se produisant dans le même temps qu'une transition de vibration. Ainsi, chaque transition rovibrationnelle sondée est caractérisée par les niveaux d'énergies de rotation initiale et finale associés aux niveaux d'énergies de vibration initiale et finale. Les niveaux de rotation et de vibration sont donnés par le nombre quantique de rotation et de vibration N et ν , respectivement. Cette transition peut avoir lieu avec ou sans variation de N . Nous distinguons les branches Q, P et R pour lesquelles ΔN est égal à 0, -1 et +1, respectivement.

IV.2.2 Montage expérimental absorption et conditions étudiées pour la SA-IR

Le schéma du montage expérimental mis en œuvre autour du réacteur Plasmodie pour la SA-IR est présenté Figure IV-8.

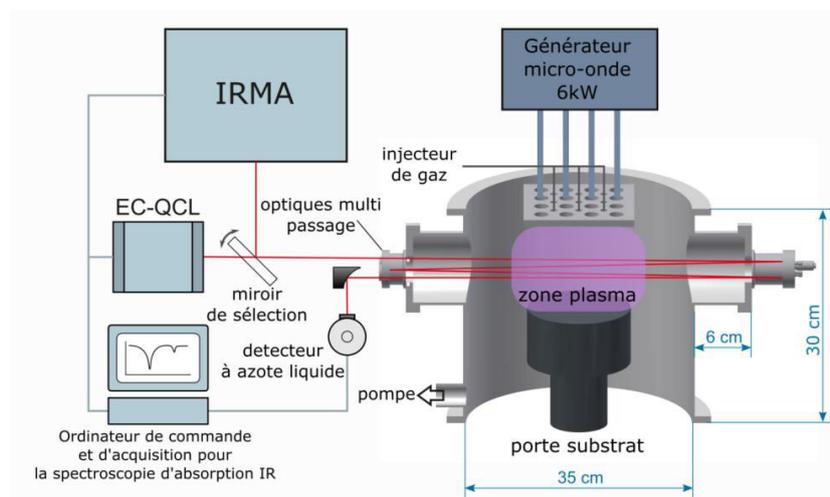


Figure IV-8: Schéma du montage expérimental permettant la réalisation de la spectroscopie d'absorption infrarouge dans le réacteur Plasmodie.

Les diodes du système IRMA (pour « InfraRed Multicomponent Acquisition System ») et l'EC-QCL sont les sources de rayonnement. Une description de leur fonctionnement respectif est donnée par la suite. Les deux sources laser sont optiquement combinées et un miroir permet de sélectionner le faisceau qui pénètre dans l'enceinte du réacteur. Des cellules multi-passages sont disposées de part et d'autre du réacteur Plasmodie. Les fenêtres optiques d'entrée et de sortie de la cellule sont en KBr, qui est transparent dans l'IR. Les cellules multi-passages sont munies de quatre miroirs mobiles. Un revêtement en or est nécessaire pour maximiser la réflexion du rayonnement IR. Ce jeu de miroirs permet de multiplier le nombre de passages du laser traversant le plasma, et ainsi d'avoir une longueur d'absorption beaucoup plus importante (10,4 m pour 20 passages par exemple). Un détecteur IR composé de HgCdTe et refroidi par azote liquide est placé à la sortie de la cellule multi-passages. Un ordinateur permet l'acquisition du signal envoyé par le détecteur mais également de commander les différents lasers.

Les TDLs utilisées avec le dispositif IRMA sont, à l'heure actuelle, les seules sources de rayonnement IR possédant la stabilité et la résolution spectrale permettant de sonder les transitions rovibrationnelles se situant autour de 600 cm^{-1} . Néanmoins, à la différence des TDLs pour lesquels des sauts de modes sont présents sur leur gamme de longueurs d'ondes, les EC-QCLs ont une résolution spectrale supérieure et sont modulable en longueur d'onde sur 100 cm^{-1} sans saut de mode, offrant ainsi la possibilité d'examiner les transitions pour les nombres d'onde plus élevés plus rapidement et avec une grande précision.

Au cours de cette étude nous avons exploré les mêmes conditions opératoires que l'étude par spectroscopie optique d'émission.

IV.2.3 Spectroscopie d'absorption infrarouge par diodes laser accordables en longueurs d'ondes

Dans le cadre de cette étude, les TDLs du système IRMA ont été utilisées afin de réaliser des mesures de raies d'absorption des transitions rovibrationnelles des espèces CH₃, CH₄, C₂H₂, CO₂ et C₂H₆. Ces mesures ont été réalisées afin d'estimer la concentration de chaque espèce, la température cinétique de CH₄ et la température rotationnelle de CH₃. Des détails sur les transitions sondées sont donnés à la fin de cette partie dans le Tableau IV-2.

IV.2.3.1 Description d'une diode laser

Le principe de fonctionnement d'une diode laser a été démontré pour la première fois en 1962 [207-209]. Ces lasers pionniers à semi-conducteurs étaient des diodes émettant une lumière cohérente par émission stimulée. Ils consistaient en une jonction P-N, composée des éléments III-V semi-conducteurs de type AsGa (Arséniure de Gallium) dont les dimensions étaient généralement inférieures à 1 mm et dont la bande interdite était directe.

Pour qu'une diode fonctionne elle a besoin de trois éléments :

(i) Un matériau actif qui est cette jonction P-N. Lorsque cette diode est polarisée en directe, des électrons, injectés par le côté N, et des trous injectés par le côté P se recombinent et libèrent de l'énergie sous forme de photons. La puissance d'émission est une fonction de la densité de courant, elle-même liée à la tension de polarisation.

(i) La cavité laser (résonateur) est formée par deux miroirs plans parallèles (un miroir à réflexion totale (99,9 %) et un miroir à réflexion partielle (de 1-10 %), à la longueur d'onde d'émission) qui piègent les photons émis par la jonction et les obligent à circuler dans la cavité.

(ii) La source d'excitation, qui est un contrôleur de courant pour l'alimentation de la diode.

Dans notre gamme de longueurs d'onde, les diodes ne sont pas composées d'éléments III-V mais sont composées de sels de plombs ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ou $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$) de quelques millimètres de dimension, reliés à des contacts électriques autorisant le passage de courant dans la diode (quelques centaines de milliampères dans notre cas). Un faisceau IR très divergent est alors obtenu dans la zone active. Un montage optique adapté permet de focaliser le faisceau IR (de diamètre 1 cm environ).

La longueur d'onde émise par les diodes laser peut être accordée en jouant sur le couple courant/température des semi-conducteurs. Les diodes émettant dans l'infrarouge sont refroidies à beaucoup plus basse température, entre 20 et 120 K, à l'aide d'un circuit d'hélium pressurisé. La puissance typique d'une diode est de l'ordre de 25 mW.

La sélectivité des diodes lasers est importante, typiquement 10^{-4} cm^{-1} . Afin de pouvoir balayer un domaine spectral de quelques nombres d'ondes et ainsi résoudre les raies rovibrationnelles, le courant traversant la diode est modulé (sous forme de rampes

triangulaires) à des fréquences élevées (jusqu'au GHz) en maintenant une température constante (régulée au milliKelvin). Une diode est capable d'émettre sur une plage de nombres d'ondes de typiquement 100 cm^{-1} . Une vingtaine de diodes est donc nécessaire pour couvrir le domaine de 500 à 3300 cm^{-1} .

IV.2.3.2 Description du système IRMA

Une description détaillée de ce système a été publiée [210], nous ne rappelons ici que les principales caractéristiques de cet appareil.

IRMA a été conçu pour pouvoir être facilement déplacé sur des réacteurs plasmas industriels. Une tête refroidie par Hélium pressurisé peut contenir jusqu'à quatre diodes indépendantes, ce qui autorise la détection d'au moins quatre espèces différentes *quasi*-simultanément. Un schéma de la table optique ($110 \times 60 \text{ cm}^2$) est présenté sur la Figure IV-9.

IRMA peut être utilisé en simple ou multi-passages, suivant la position du détecteur et l'utilisation des miroirs. Une cellule de Herriot multi-passages peut être remplie pour détecter des traces d'espèces stables.

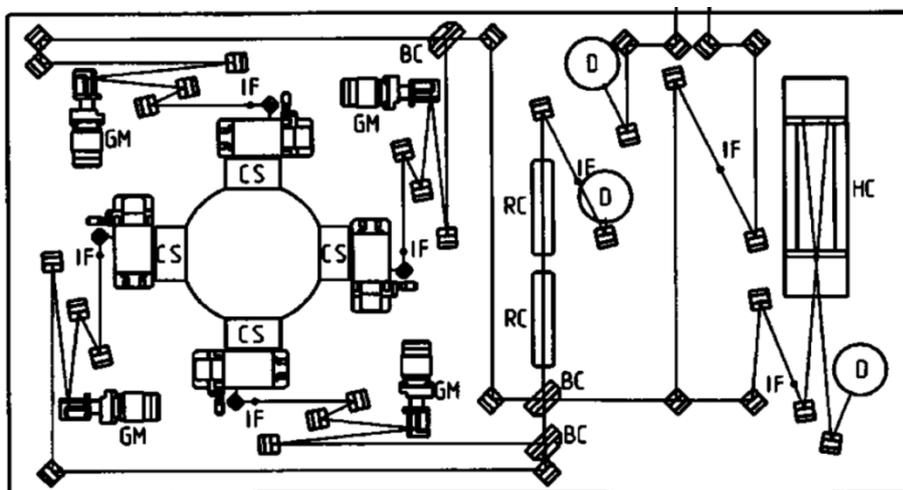


Figure IV-9 : Schéma du système IRMA [210], (BC) sommateur de faisceau, (CS) station froide, (D) détecteur, (HC) cellule de Herriot, (IF) point focal, (GM) réseau des monochromateurs, (RC) cellule de références.

Les détecteurs IR sont composés de HgCdTe, et sont refroidis à l'azote liquide.

Les diodes lasers installées sur le système IRMA sont contrôlées à l'aide d'un logiciel développé par *Aerodyne Research, Inc*, nommé TDL Wintel® sous environnement Windows

[211, 212]. En plus des commandes des diodes, le logiciel gère également l'acquisition du signal issu du détecteur IR et peut aussi réaliser l'analyse des spectres d'absorption. De plus, la calibration relative ou l'établissement d'une échelle en fréquence peut être obtenue en utilisant les pics de transmission d'un étalon Fabry-Pérot (F.P.) dont les franges d'interférences sont régulières (0,048 cm⁻¹). Un exemple de spectre d'absorption des raies de CH₄ et C₂H₆, ainsi qu'un spectre étalon mesuré dans Plasmodie avec des TDLs et le système IRMA sont présentés Figure IV-10. L'absorption par l'eau contenue dans l'atmosphère peut aussi être observée (Figure IV-10).

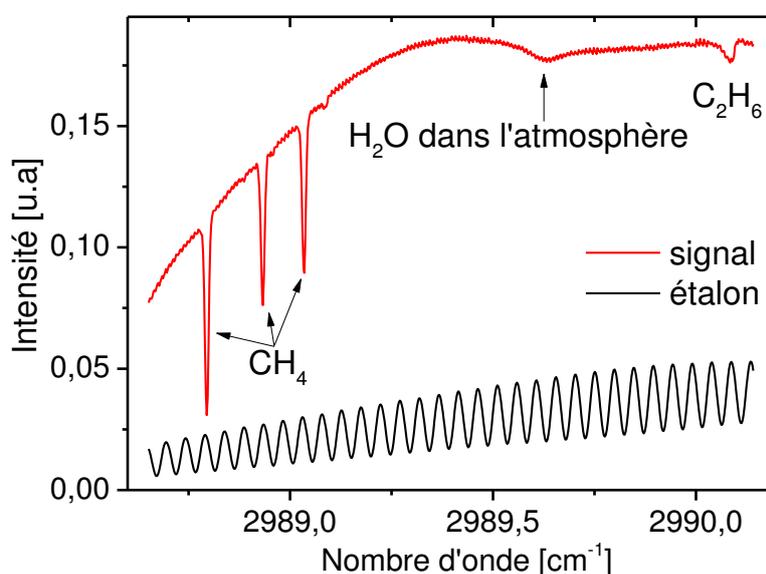


Figure IV-10 : Exemple d'un spectre d'absorption (en rouge) des raies de CH₄ et de C₂H₆, ainsi qu'un spectre étalon mesuré dans Plasmodie en CS, à la pression de 0,55 mbar et une puissance de 2 kW.

IV.2.4 Spectroscopie d'absorption IR par laser à cascade quantique à cavité externe

Dans le cadre de ces travaux, un laser à cascade quantique à cavité externe a été utilisé pour effectuer des mesures de raies d'absorption de 44 transitions rovibrationnelles du CO. Des calculs de température cinétique, rotationnelle et vibrationnelle ainsi que des mesures de concentrations ont ainsi pu être réalisés.

IV.2.4.1 Principe de fonctionnement d'un laser à cascade quantique

Le laser à cascade quantique (QCL) est un laser à semi-conducteur qui peut émettre de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain (800 à 2900 cm⁻¹). Le principe d'émission par cascade quantique a été initialement proposé par Kazarinov et Suris en 1971 [213]. Cependant

il n'a été mis en œuvre pour la première fois qu'en 1994 par Faist *et al* [214]. À la différence des autres lasers à semi-conducteur, de type diode laser, les QCL sont unipolaires. L'émission laser est obtenue par transition inter-sous-bandes d'une structure à puits quantique. Cette architecture est composée d'une multitude d'hétérostructures. Ce confinement quantique est créé à l'intérieur de la structure des sous-bandes d'énergie. Un électron (arrivant par la gauche) « tombe » dans un puits quantique où il subit une relaxation entre deux sous-bandes, émettant un photon. Il passe ensuite au puits suivant par effet tunnel, où il subira une nouvelle relaxation et ainsi de suite, Figure IV-11.

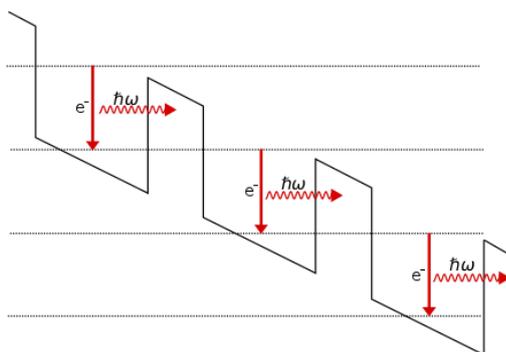


Figure IV-11 : Structure de bande d'un laser à cascade quantique sous tension [215].

Dans un QCL, le premier mode de cavité à avoir suffisamment de gain pour égaler les pertes est, en théorie, le seul à entrer en régime d'émission laser. Un laser est donc censé être monomode. Dans les faits, une compétition s'opère entre les modes de cavité, sous l'effet de mécanismes tels que le « spatial hole burning ». Néanmoins, les lasers multimodes ne sont pas utilisables en spectroscopie. Une solution pour se débarrasser des modes non désirés est d'équiper le laser d'un filtre spectral très sélectif. Les filtres spectraux les plus couramment utilisés sur les QCLs sont constitués d'un réseau de diffraction en cavité externe [216] ou d'un réseau DFB (pour « Distributed FeedBack ») intégré sur le ruban laser [217].

Bien que plusieurs types de filtres spectraux en cavité externe existent, nous présentons ici la configuration en cavité externe Littrow à double extrémité mise en œuvre dans l'EC-QCL utilisé dans nos travaux (Figure IV-12). La puce QCL utilisée comme source et milieu amplificateur émet un faisceau très divergent. La lumière collimatée par la lentille de diffraction (à droite) est réfléchiée sélectivement par le réseau de diffraction vers la puce QCL. La position du réseau de diffraction permet d'accorder la longueur d'onde sur la courbe de gain du milieu amplificateur. Ainsi, la lumière renvoyée, oblige la puce QCL à émettre à une longueur d'onde bien précise et permet d'affiner la raie spectrale du laser. Cette configuration

permet à l'EC-QCL d'être accordable en longueur d'onde sans saut de mode sur plus de 120 cm⁻¹.

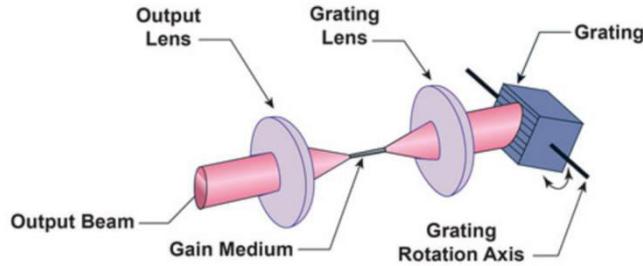


Figure IV-12: Schéma de la cavité externe Littrow à double extrémité d'un QCL [218].

Afin de réaliser un diagnostic par spectroscopie d'absorption, il est nécessaire que les lasers aient un spectre d'émission très fin, monochromatique et à une longueur d'onde bien précise. En effet, dans le cas contraire des transitions d'autres molécules pourraient également absorber et ainsi rendre l'analyse complexe.

IV.2.4.2 Description du montage expérimental de l'EC-QCL

Une photographie du montage optique est présentée Figure IV-13.

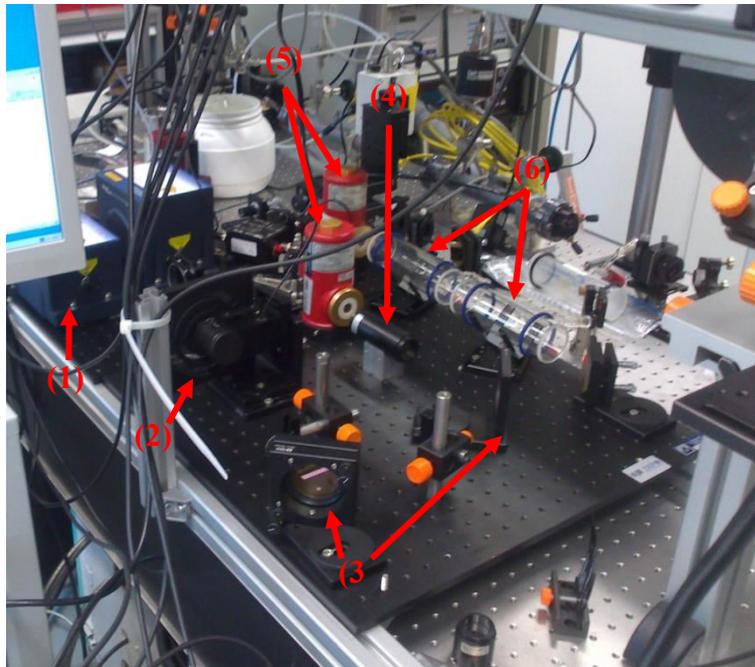


Figure IV-13 : Photographie du montage optique pour la SA-IR avec un EC-QCL, (1) l'EC-QCL, (2) l'obturateur rotatif, (3) le séparateur de faisceau, (4) l'étalon, (5) les détecteurs IR, (6) les cellules de références.

Un EC-QCL commercialisé par Daylight Solution, modèle MHF-21047-01 a été utilisé comme source de rayonnement IR. Modulable en longueur d'onde sur environ 100 cm^{-1} sans saut de mode, ce type de source est particulièrement bien adapté aux diagnostics par spectroscopie d'absorption [219-223]. Il est nécessaire de refroidir l'EC-QCL afin qu'il produise une onde continue stable. Une description plus détaillée du fonctionnement des EC-QCL est disponible dans la référence [220]. La prise en compte du rayonnement IR du plasma lors des mesures s'effectue directement par le biais d'une détection synchrone et d'un obturateur rotatif (Figure IV-13 (2)). L'avantage du montage optique présenté Figure IV-13, comprenant des séparateurs de faisceau (3), un étalon en germanium (Fabry-Pérot) dont les franges d'interférence sont régulières ($0,01615 \text{ cm}^{-1}$) (4), des cellules de références (6) et deux détecteurs (5), est qu'il permet, en plus de sonder le plasma créé dans le réacteur, l'acquisition simultanée de deux signaux supplémentaires. Ainsi un signal comprenant la cellule étalon permet de calibrer en longueur d'onde le faisceau IR émis. Par ailleurs, un autre trajet optique sur lequel sont disposées des cellules contenant des gaz connus (6) offre la possibilité d'assurer la détection de la bonne transition grâce à la comparaison de la longueur d'onde d'absorption de la référence et de la transition désirée. Un exemple de spectre d'absorption des raies de CO des transitions rotationnelles P(1), R(5) et R(13) des transitions vibrationnelles ($1 \leftarrow 0$), ($2 \leftarrow 1$) et ($3 \leftarrow 2$), respectivement, ainsi qu'un spectre étalon mesuré dans Plasmodie est présenté Figure IV-14.

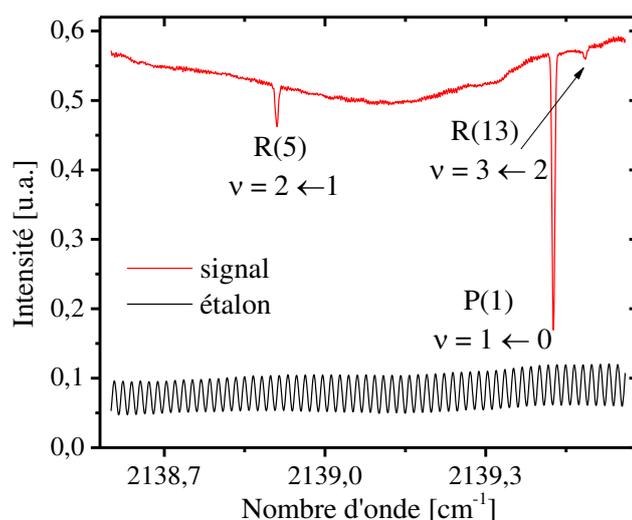


Figure IV-14 : Exemple d'un spectre d'absorption des raies de CO des transitions rotationnelles P(1), R(5) et R(13) des transitions vibrationnelles ($1 \leftarrow 0$), ($2 \leftarrow 1$) et ($3 \leftarrow 2$), respectivement, ainsi qu'un spectre étalon mesuré dans Plasmodie en CS, à la pression 0,55 mbar et une puissance de 3 kW.

IV.2.5 Identification et choix des raies pour les espèces analysées

Une des principales difficultés de l'absorption IR par diodes lasers réside dans l'identification des raies et le calibrage en nombre d'onde.

Les raies d'absorption de nombreuses espèces stables sont pour la plupart connues et tabulées dans des ouvrages de type "Handbook" [224], ou dans des bases de données régulièrement actualisées, notamment HITRAN [225-227].

Des cellules calibrées et remplies d'espèces stables peuvent être utilisées comme références. Dans le cas d'une espèce stable, l'identification d'une raie inconnue peut se faire en comparant le spectre expérimental avec les raies issues d'une cellule de référence remplie du gaz recherché. Pour un radical, la cellule peut être remplie d'un autre gaz absorbant dans le même domaine spectral (par exemple N₂O pour la détection de CH₃). Ainsi, comme les longueurs d'onde d'absorption théoriques du radical et du gaz de référence ainsi que l'espacement entre les deux raies sont connus, il est possible de s'assurer que la transition observée est bien la transition du radical recherchée.

Les monochromateurs placés sur la table optique du système IRMA permettent de filtrer les modes IR et de déterminer, en première approximation, la position en nombre d'onde (incertitude de 1 cm⁻¹), en calibrant le système optique à l'aide des ordres élevés d'un laser He-Ne. Puis, par le biais de l'étalonnage en longueur d'onde avec l'étalon, dont les franges d'interférence sont régulières et connues, une incertitude de 10⁻⁴ cm⁻¹ sur la position spectrale peut être obtenue. Nous avons été amenés à utiliser différentes raies pour certaines des espèces diagnostiquées comme CH₃ ou CO, que nous listons Tableau IV-2. Des informations complémentaires concernant les transitions rovibrationnelles des espèces diagnostiquées sont données en annexe A.4. Toutes les espèces ont été sondées dans leur état électronique fondamental. Nous précisons pour les espèces analysées, les positions théoriques des raies d'absorption, les forces de raies (à 296 K), leurs limites de détection, leurs utilisations pour la mesure de concentrations ou de températures et indiquons quelles sources laser ont été utilisées.

Tableau IV-2 : Liste des espèces sondées avec la position spectrale, la force de raie, la limite de détection, le type d'utilisations (temp. = détermination de la température, conc. = mesure de la concentration) ainsi que le type de laser utilisé [227-229].

Espèces	Position spectrale [cm ⁻¹]	Force de raie [cm ⁻¹ / (molécules.cm ⁻²)]	Limite de détection [molécules.cm ⁻³]	Utilisation	Type de laser
CH ₃ , Q(3,3)	606,120	4,637·10 ⁻¹⁹	1·10 ¹¹	temp./conc.	TDL
CH ₃ , Q(12,12)	612,413	6,19·10 ⁻²⁰	1·10 ¹²	temp.	TDL
CH ₄	2988,795	1,075·10 ⁻¹⁹	5·10 ¹¹	temp./conc.	TDL
C ₂ H ₂	675,002	9,806·10 ⁻²⁰	5·10 ¹¹	conc.	TDL
CO ₂	638,339	2,957·10 ⁻²⁰	2·10 ¹²	conc.	TDL
CO, v = 0	2196,664	2,012·10 ⁻¹⁹	2·10 ¹¹	temp./conc.	EC-QCL
CO, v = 1	2169,658	1,213·10 ⁻²³	2·10 ¹¹	temp./conc.	EC-QCL
CO, v = 2	2170,140	3,710·10 ⁻³⁰	4·10 ¹¹	conc.	EC-QCL
C ₂ H ₆	≈ 2990,090	4,070·10 ⁻¹⁹	1·10 ¹¹	conc.	TDL

La concentration de CH₃ n'a pas été mesurée par la transition Q(12-12) de la transition vibrationnelle (1 ← 0) car la limite de détection de cette transitions a été estimée à 1·10¹² molécules.cm⁻³, ce qui du même ordre de grandeur que les concentrations mesurée par Q(3,3). Néanmoins, cela a tout de même permis une mesure de la température rotationnelle de CH₃.

IV.2.6 Mesures de températures

IV.2.6.1 Mesure de la température du gaz via l'élargissement par effet Doppler

Rappelons qu'en ce qui concerne les mesures réalisées dans Plasmodie, l'élargissement de pression est négligé car la pression de travail est inférieure à 10 mbar [205, 206]. Ainsi, la température et l'instrumentation sont les deux facteurs d'élargissement pris en compte pour une raie d'absorption. La somme quadratique de ces deux composantes est l'élargissement total de la raie :

$$(\Delta\nu_{total})^2 = (\Delta\nu_D)^2 + (\Delta\nu_{instrument})^2 \quad (IV-26)$$

où $\Delta\nu_{total}$ est la largeur à mi-hauteur (FWHM) mesurée sur le spectre d'absorption en cm⁻¹, $\Delta\nu_{instrument}$ est l'élargissement lié au montage optique et à la source laser et $\Delta\nu_D$ est l'élargissement Doppler, supposé de type gaussien.

Le profil Gaussien normalisé d'une raie d'absorption en fonction du nombre d'onde ν est donné par l'équation (IV-27).

$$G_D(\nu) = 2 \left(\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right) \frac{1}{\Delta\nu_D} \exp \left(-4\ln(2) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right) \quad (\text{IV-27})$$

où $G_D(\nu)$ est le profil gaussien de la raie d'absorption en fonction de ν , $\Delta\nu_D$ la largeur à mi-hauteur de la raie de position spectrale ν_0 . La largeur à mi-hauteur d'un profil Gaussien d'une raie d'absorption en fonction de la température s'écrit alors [230]:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8k_B T N_A \ln(2)}{M c^2}} = 2,264926127 \cdot 10^{-8} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{IV-28})$$

où k_B est la constante de Boltzmann en J.K^{-1} , T est la température en K, c est la vitesse de la lumière en m.s^{-1} , N_A est le nombre d'Avogadro en mol^{-1} , et M est la masse molaire de l'espèce en kg.mol^{-1} . La mesure de l'élargissement Doppler expérimentale $\Delta\nu_D$ est obtenue par l'équation (IV-29) :

$$\Delta\nu_D = \sqrt{(\Delta\nu_{total})^2 - (\Delta\nu_{instrument})^2} \quad (\text{IV-29})$$

Un exemple de deux raies d'absorption de CO des transitions rotationnelles R(1) et R(17) des transitions vibrationnelles ($1 \leftarrow 0$), ($2 \leftarrow 1$), respectivement, présentant un élargissement différent pour des conditions plasma identiques, est donné Figure IV-15.

Enfin, la température cinétique de l'espèce sondée est calculée par l'équation (IV-30).

$$T = M \times \left(\frac{\Delta\nu_D}{2,264926127 \times 10^{-8} \times \nu_0} \right)^2 \quad (\text{IV-30})$$

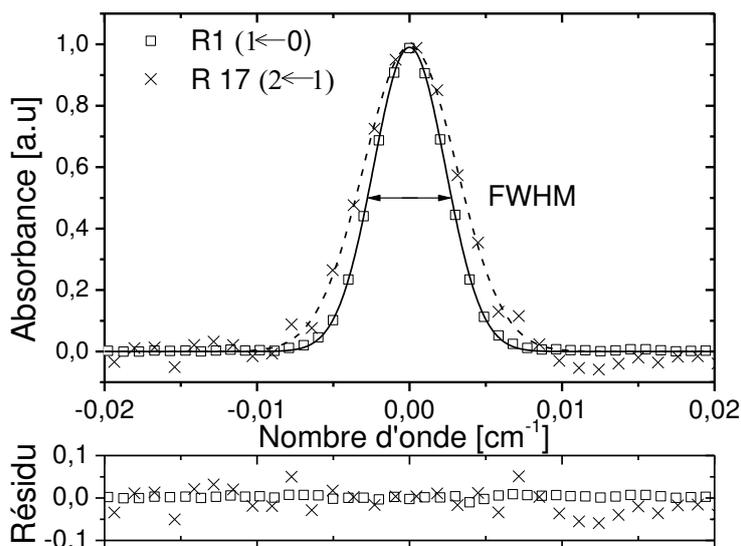


Figure IV-15 : Données expérimentales des raies d'absorption de CO des transitions rotationnelles R(1) et R(17) des transitions vibrationnelles ($1 \leftarrow 0$), ($2 \leftarrow 1$), respectivement, avec les courbes de l'ajustement Gaussien pour la détermination de la température. Les raies sont superposées et normalisées en intensité afin de pouvoir les comparer, à 0,35 mbar et 3 kW (CS). Le résidu correspond à la différence entre les données expérimentales et les courbes simulées.

IV.2.6.2 Mesure des températures rotationnelles des branches P et R de trois états excités de CO

En ce qui concerne la spectroscopie d'absorption, les transitions rovibrationnelles sondées sont $\nu', N' \leftarrow \nu'', N''$, où (") représente l'état initial (bas) et (') l'état final (haut). Notons que l'état bas peut être un état excité.

Lorsque la population des niveaux rotationnels initiaux de l'état vibrationnel ν'' est proche d'une distribution de Boltzmann [231], la température rotationnelle $T_{rot}(\nu'')$ de cet état est définie à partir de l'équation (IV-31) :

$$N_{\nu''N''} = c_{\nu''} g_{a,s} (2N'' + 1) \exp\left(\frac{-E_{\nu''N''}}{T_{rot}(\nu'')}\right) \quad (\text{IV-31})$$

où $E_{\nu''N''}$ est l'énergie de l'état du niveau bas (initial) en K, $g_{a,s}$ est la dégénérescence du spin nucléaire, $c_{\nu''}$ est une constante dépendant de la transition considérée et $N_{\nu''N''}$ est la densité de population du niveau bas.

Comme la dégénérescence du spin nucléaire d'une molécule diatomique hétérogène est 1 [231], nous déduisons de (IV-31) pour CO l'équation (IV-32).

$$\ln\left(\frac{N_{v''N''}}{2N'+1}\right) = \ln(cst) - \frac{E_{v''N''}}{T_{rot}(n'',v'')} \quad (IV-32)$$

où $N_{v''N''}$, et $E_{v''N''}$ sont la densité de population et l'énergie de l'état initial du niveau rovibrationnel, respectivement, et T_{rot} la température rotationnelle.

Par conséquent en supposant une distribution de Boltzmann de la population sur les niveaux rotationnels de CO, la température rotationnelle de CO dans son état vibrationnel initial considéré est obtenue par le tracé de $\ln\left(\frac{N_{v''N''}}{2N'+1}\right)$ en fonction de l'énergie $E_{v''N''}$. Les données spectroscopiques des 44 transitions considérées sont données dans l'annexe A.3.

IV.2.6.3 Mesure de la température rotationnelle de CH₃

Le rapport des intensités absorbées des transitions rotationnelle Q(3-3) et Q(12-12) de la de la transition vibrationnelle ($1 \leftarrow 0$), $\frac{I_{abs}^{Q(12-12)}}{I_{abs}^{Q(3-3)}}$, est donné, à partir de l'équation (IV-23), par l'équation (IV-33).

$$\frac{I_{abs}^{Q(12-12)}}{I_{abs}^{Q(3-3)}} = \frac{S_{Q(12-12)}(T)}{S_{Q(3-3)}(T)} \quad (IV-33)$$

De plus, d'après les travaux de Stancu *et al* [230] sur les transitions rovibrationnelles de CH₃, la force de raie d'une telle transition à une température rotationnelle T_{rot} peut s'écrire en fonction de la force de raie à une température de référence T_{ref} :

$$S(T) = S(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref}) \exp\left(-\frac{E_{v''N''}}{k_B T_{rot}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{n''m''}}{k_B T_{rot}}\right)\right]}{Q(T_{rot}) \exp\left(-\frac{E_{v''N''}}{k_B T_{ref}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{n''m''}}{k_B T_{ref}}\right)\right]} \quad (IV-34)$$

où $\nu_{n''m''}$ est la position spectrale de la transition considérée, $E_{v''N''}$ est l'énergie de l'état initial de la transition considérée et $Q(T_{rot})$ est la fonction de partition rotationnelle de l'espèce.

Quant au radical méthyl à $T > 300$ K, $Q(T_{rot})$ est donnée par l'équation (IV-35) [230].

$$Q(T_{rot}) = \frac{8}{6} \sqrt{\frac{\pi}{B^2 \times C} \left(\frac{k_B \times T_{rot}}{h \times c} \right)^3} \quad (IV-35)$$

où B et C sont les constantes rotationnelles. Ainsi par les équations (IV-33) et (IV-34), le rapport des aires d'absorption des transitions Q(12-12) et Q(3-3) s'écrit :

$$\frac{I_{abs}^{Q(12-12)}}{I_{abs}^{Q(3-3)}} = \frac{Q_{Q(12-12)}(T_{rot})}{Q_{Q(3-3)}(T_{rot})} \exp\left(\frac{E_{v''N''}^{Q(3-3)} - E_{v''N''}^{Q(12-12)}}{k_B T_{rot}}\right) \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{Q(12-12)}}{k_B T_{rot}}\right)\right]}{\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{Q(3-3)}}{k_B T}\right)\right]} \quad (IV-36)$$

A partir des aires d'absorption obtenues expérimentalement et des données relatives aux transitions considérées, nous sommes donc en mesure de calculer la température rotationnelle de CH₃.

IV.2.7 Mesure de la concentration des espèces sondées

La concentration des espèces sondées par spectroscopie d'absorption est obtenue à partir de l'équation (IV-23) qui nécessite la connaissance de :

- (i) L'intensité absorbée ;
- (ii) La force de raie de la transition de l'espèce sondée ;
- (iii) La longueur d'absorption.

L'intensité absorbée est mesurée à partir des spectres expérimentaux. Les forces de raies peuvent être trouvées dans des bases de données comme HITRAN [225-227, 229]. Néanmoins, elles dépendent fortement de la température. Une attention particulière a donc été portée au choix des températures utilisées. Ainsi, pour les espèces stables présentes dans le plasma, mais aussi en dehors, comme CO ($\nu = 0$), CH₄, CO₂, C₂H₂ et C₂H₆ et pour les espèces excitées comme CO ($\nu = 1$), CO ($\nu = 2$), ou les radicaux comme CH₃, présents uniquement dans le plasma, les températures employées pour les forces de raies sont différentes. La mesure des températures par les différentes méthodes présentées permettra de choisir les bonnes forces de raies. Enfin, en ce qui concerne la longueur d'absorption totale, une distance de 1040 cm, équivalente à l'espacement entre les deux miroirs des cellules multi passage (52 cm) multipliée par 20 passages, a été utilisée pour les espèces stables. Puis, une longueur

d'absorption totale de 520 cm, représentant la dimension du plasma (26 cm) multipliée par le nombre de passage, a été employée pour les espèces excitées.

IV.2.8 Efficacités de conversion et de fragmentation

Afin d'approfondir la compréhension des principales voies réactionnelles et permettre, en outre, une comparaison avec d'autres conditions opératoires et d'autres types de plasmas, une analyse des aspects énergétiques des phénomènes chimiques se produisant au sein de nos plasmas moléculaires multi-composants complexes a été réalisée. Les données expérimentales concernant la dissociation du méthane, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ont été utilisées pour calculer l'efficacité de la fragmentation de ces gaz précurseurs et les rendements de conversion des principaux produits observés. Les rendements sont normalisés par rapport à la puissance micro-onde injectée. L'efficacité de fragmentation R_F , qui est la quantité de molécules dissociées par unité d'énergie, pour CH₄, CO₂ et H₂, s'écrit, par analogie aux travaux [232, 233], de la façon suivante :

$$R_F = \Phi_P \times \frac{1}{60} \times \frac{K_D}{100} \times \frac{N_0}{P} \quad (\text{IV-37})$$

où R_F est en molécules.J⁻¹, Φ_P est le débit du gaz précurseur en sccm, K_D est le pourcentage de dissociation, N_0 est la densité de molécules dans les conditions de température et de pression considérées en molécules.cm⁻³ et P est la puissance micro-onde en W.

De la même manière, l'efficacité de conversion R_C , représentant la quantité d'espèces produite par unité d'énergie, peut s'écrire :

$$R_C = n_{\text{molécules}} \times \Phi_{\text{tot}} \times \frac{1}{60} \times \frac{10^3}{p} \times \frac{1}{P} \quad (\text{IV-38})$$

Où R_C est en molécules.J⁻¹, $n_{\text{molécules}}$ est la concentration mesurée en molécules.cm⁻³, Φ_{tot} est le débit total des gaz, p est la pression en mbar et P est la puissance micro-onde en W.

Conclusion

Dans ce chapitre les techniques de diagnostics plasma mises en œuvre sur le réacteur Plasmodie ainsi que leur principe physique ont été présentées.

Le spectromètre, le système d'acquisition et le montage optique utilisés pour la spectroscopie optique d'émission ont été exposés. Les éléments théoriques permettant le calcul de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H₂ ont été discutés.

En ce qui concerne la SA-IR, les deux types de sources de rayonnement IR ainsi que les dispositifs optiques permettant de sonder *quasi*-simultanément les espèces CH₃, CH₄, C₂H₂, C₂H₆, CO₂ et CO ont été présentés. Le choix des transitions des espèces sondées ainsi que les données spectroscopiques ont été décrites. Enfin, les principes théoriques exploités afin d'obtenir la concentration des espèces et de mesurer les différentes températures ont été exposés.

Chapitre V : Diagnostics des décharges H₂/CH₄/CO₂ basse pression générées dans le réacteur Plasmodie

L'ajout du CO₂ au mélange gazeux standard H₂/CH₄ conduit à une plus grande complexité du plasma de synthèse de films de DNC. La compréhension de l'évolution des interactions entre le plasma et la surface du substrat en fonction des conditions opératoires est fondamentale pour contrôler et optimiser le procédé de dépôt. Aussi, afin d'améliorer les connaissances relatives à ces phénomènes, des informations quantitatives sur les températures et les concentrations des espèces atomique et moléculaires stables et transitoires dans les états fondamentaux et excités doivent être déterminées et font l'objet de ce chapitre.

V.1 Mesures de températures

Les décharges micro-ondes sont caractérisées par des plasmas hors équilibres, aussi bien d'un point de vue thermique que chimique. Le mode de translation des espèces lourdes est défini par la température du gaz T_g , alors que l'énergie des électrons est décrite par la température des électrons T_e . La cinétique de décharge dépend de ces deux températures, car elles régissent les vitesses de réaction des interactions entre espèces lourdes et entre électrons et espèces lourdes. Ainsi, la connaissance de T_e et T_g est fondamentale pour analyser les principaux mécanismes de réaction qui conduisent à la production et à la consommation des espèces clés de croissance et de gravure, en particulier à proximité de la surface en croissance.

La connaissance des températures cinétiques mais aussi des températures rotationnelles et vibrationnelles des espèces est un prérequis essentiel pour déterminer les concentrations des espèces moléculaires. Il est important de mentionner que les résultats obtenus par la spectroscopie d'absorption infrarouge (SA-IR) et la spectroscopie optique d'émission (SOE) sont des mesures intégrées sur l'ensemble du volume d'absorption ou d'émission. Dès lors, des valeurs moyennes de températures et de concentrations des espèces sont évaluées.

V.1.1 Température de H₂

La température rotationnelle mesurée à partir de l'émission de cinq raies Q(2-2) du système Fulcher- α de la molécule H₂ en fonction de la puissance micro-onde pour quatre

pressions est présentée Figure V-1. Cette température peut, dans certaines conditions de pression, être assimilée à la température du gaz. Nous discuterons par la suite si ceci est valable dans le cas du réacteur Plasmodie fonctionnant à des pressions inférieures à 1 mbar. Les résultats expérimentaux obtenus par Rayar *et al* [106], pour un plasma d'hydrogène pur dans un réacteur possédant le même type d'injecteurs micro-ondes, sont également reportés sur la figure à titre de comparaison (Figure V-1). Il convient de préciser que le réacteur étudié par Rayar *et al* est composé de 12 sources plasma coaxiales disposées dans une matrice 4x3, alors que Plasmodie en possède 16 en configuration 4x4. De plus, la puissance appliquée sur chaque source, le volume du réacteur ainsi que la distance à laquelle ont été effectuées les mesures sont différentes.

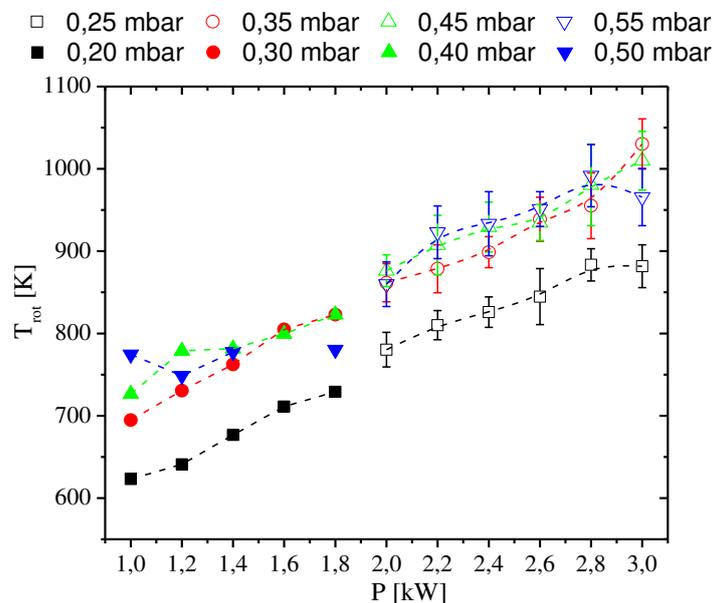


Figure V-1 : Température rotationnelle de l'état vibronique $X^1\Sigma_g^+, 0$ de H₂ à partir de cinq raies Q(2-2) du système Fulcher- α en fonction de la puissance micro-onde pour quatre pressions. (i) les symboles vides concernent les mesures sur le réacteur Plasmodie; (ii) les symboles pleins se rapportent aux résultats de Rayar *et al* [106].

Dans le réacteur Plasmodie, la température augmente de 780 à 1000 K quand la puissance augmente de 2 à 3 kW. Une température plus faible de 100 K est mesurée à la pression de 0,25 mbar par rapport aux trois autres pressions. Ces observations sont en accord avec les résultats reportés Rayar et al [106] même si dans cette étude des valeurs de puissance entre 1 et 1,8 kW ont été utilisées. Cette tendance peut être attribuée à une forte dépendance de la température des électrons et de leur densité en fonction de la pression dans ce type de réacteur DAA comme cela a été observé par le biais de mesures par sonde de Langmuir [106].

Il est intéressant de noter que les températures mesurées en fonction de la pression et de la puissance dans le réacteur Plasmodie entre 2 et 3 kW (Figure V-1) sont dans la continuité de celles mesurées entre 1 et 1,8 kW dans le réacteur DAA utilisé dans les travaux de Rayar *et al*, ce qui en dépit des différences précitées indique une certaine cohérence entre les résultats obtenus.

V.1.2 Températures de CO

V.1.2.1 Température cinétique par élargissement Doppler

La température cinétique de CO a été obtenue par l'élargissement Doppler mesuré par SA-IR. Fondée sur la faible largeur spectrale de l'émission de l'EC-QCL (10^{-3} cm^{-1}) [219], l'analyse des profils des raies a été réalisée avec une grande précision menant à une incertitude de seulement $\pm 30 \text{ K}$ pour les transitions à partir de l'état vibrationnel fondamental $\nu = 0$. Les valeurs calculées de la température cinétique à partir de l'élargissement Doppler de 42 raies de CO en fonction de leur nombre quantique de rotation pour les transitions des branches P et R à partir de l'état fondamental ($\nu = 0$) ainsi que des premier ($\nu = 1$), deuxième ($\nu = 2$) et troisième ($\nu = 3$) niveaux vibrationnels excités sont montrées pour une pression de 0,25 et 0,35 mbar sur les Figure V-2 (a) et (b), respectivement.

Des températures cinétiques différentes sont obtenues pour les quatre niveaux vibrationnels pour les deux pressions considérées. Ainsi, à 0,25 mbar, pour l'état fondamental ($\nu = 0$) une température de $350 \pm 30 \text{ K}$ est obtenue. Des températures situées entre $430 \pm 50 \text{ K}$ et $530 \pm 50 \text{ K}$ sont mesurées pour le premier état excité ($\nu = 1$). Une température d'environ $550 \pm 100 \text{ K}$ est quant à elle mesurée pour le deuxième état vibrationnel excité ($\nu = 2$). En ce qui concerne la pression de 0,35 mbar, pour l'état fondamental ($\nu = 0$) une température cinétique de $350 \pm 30 \text{ K}$ est mesurée. La température du premier niveau excité ($\nu = 1$) est comprise entre $430 \pm 50 \text{ K}$ et $600 \pm 50 \text{ K}$, tandis que pour le deuxième niveau excité ($\nu = 2$) une température cinétique d'environ $650 \pm 120 \text{ K}$ est calculée. Concernant le troisième niveau excité ($\nu = 3$), des températures comprises entre 550 et 800 K et entre 650 et 750 K sont obtenues pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar, respectivement.

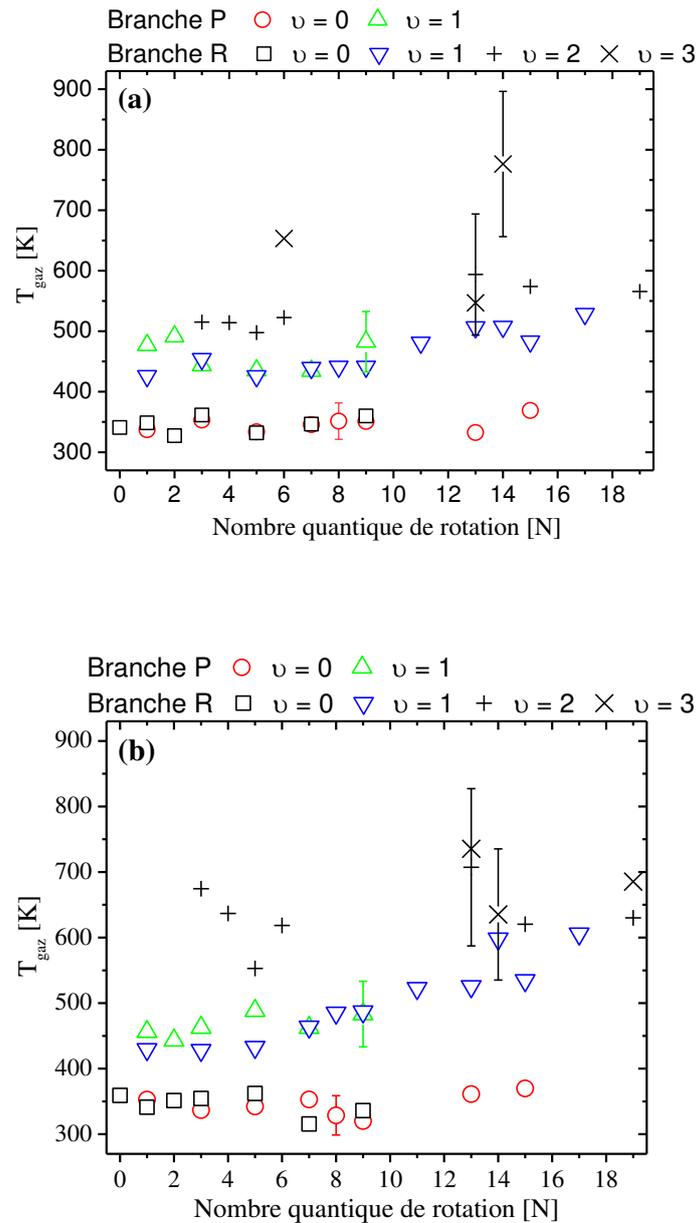


Figure V-2 : Température cinétique T_{gaz} déterminée par élargissement Doppler des raies de CO en fonction de leur nombre quantique rotationnel pour les branches P et R de l'état vibrationnel fondamental $v = 0$ et des trois premiers niveaux vibrationnels excités $v = 1, 2$ et 3 , à $P = 3$ kW (CS) : (a) $p = 0,25$ mbar ; (b) $p = 0,35$ mbar.

Pour les transitions à partir de l'état fondamental de CO, aucune dépendance entre la température cinétique et le nombre quantique rotationnel n'est observée pour les deux pressions. Pour les raies du premier niveau vibrationnel excité ($v = 1$) à la pression de 0,35 mbar, la température cinétique semble légèrement augmenter avec le nombre quantique rotationnel. Ceci est particulièrement prononcé pour la branche R. Aux petits nombres

quantiques rotationnels de la branche R, $N = 1-5$, la température cinétique mesurée est proche de 450 ± 50 K et augmente jusqu'à 600 ± 50 K pour $N = 17$ (Figure V-2 (b)). À cette pression, les températures calculées à partir des transitions depuis les niveaux vibrationnels excités $v = 1$ et 2 semblent être supérieures à celles obtenues à 0,25 mbar. Compte tenu des incertitudes concernant la température mesurée pour les niveaux excités $v = 2$ et 3, aucune tendance significative en fonction du nombre quantique rotationnel ne peut être mise en évidence.

La température cinétique déterminée par la même technique sur la transition rotationnelle R(14) de la transition vibrationnelle ($2 \leftarrow 1$) de CO noté $T_{CO(R=14)}$ en fonction de la puissance micro-onde et pour des pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar est montrée Figure V-3. Comme CO est sondé dans un état vibrationnel excité et que ce dernier est principalement présent au sein de la décharge plasma, la température cinétique mesurée à partir de cette transition pourrait être représentative de la température du gaz dans la zone chaude du réacteur, c'est-à-dire dans le plasma.

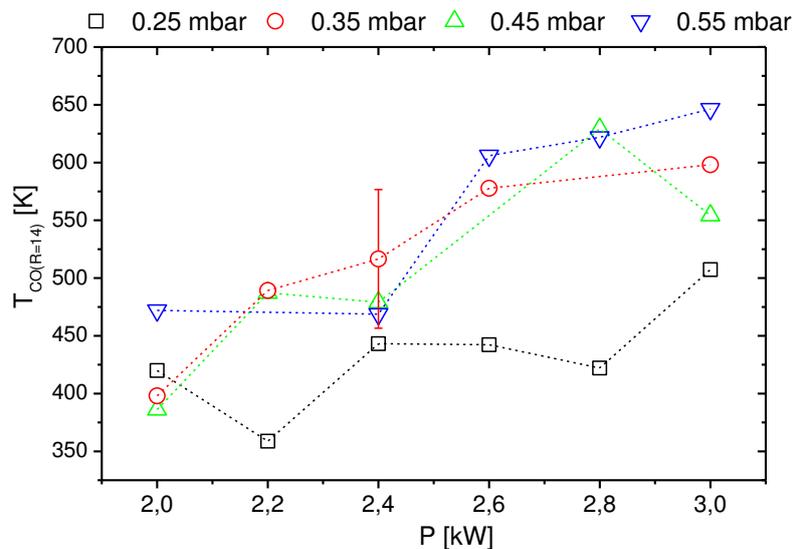


Figure V-3 : Température cinétique déterminée par l'élargissement Doppler de la transition rotationnelle R(14) à partir du premier niveau vibrationnel $v = 1$ de CO en fonction de la puissance micro-onde pour les quatre pressions (CS).

Des températures comprises entre $T_{CO(R=14)} = 350 \pm 60$ K et 650 ± 60 K sont ainsi obtenues. À l'instar de la température rotationnelle de H₂, les températures obtenues augmentent avec la puissance micro-onde injectée. Néanmoins, la température cinétique

mesurée pour R(14) à partir du niveau $\nu = 1$ de CO est d'environ 350 K inférieure à la température rotationnelle T_{rot} de l'état vibronique $X^1\Sigma_g^+, 0$ de H₂.

V.1.2.2 Températures rotationnelle et vibrationnelle

Les tracés de Boltzmann des branches P et R des transitions rotationnelles de CO à partir de l'état fondamental ($\nu = 0$) ainsi qu'à partir du premier ($\nu = 1$), du deuxième ($\nu = 2$) et du troisième ($\nu = 3$) état vibrationnel excité, pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar, à la puissance de 3 kW sont montrées Figure V-4 (a), (b), (c) et (d).

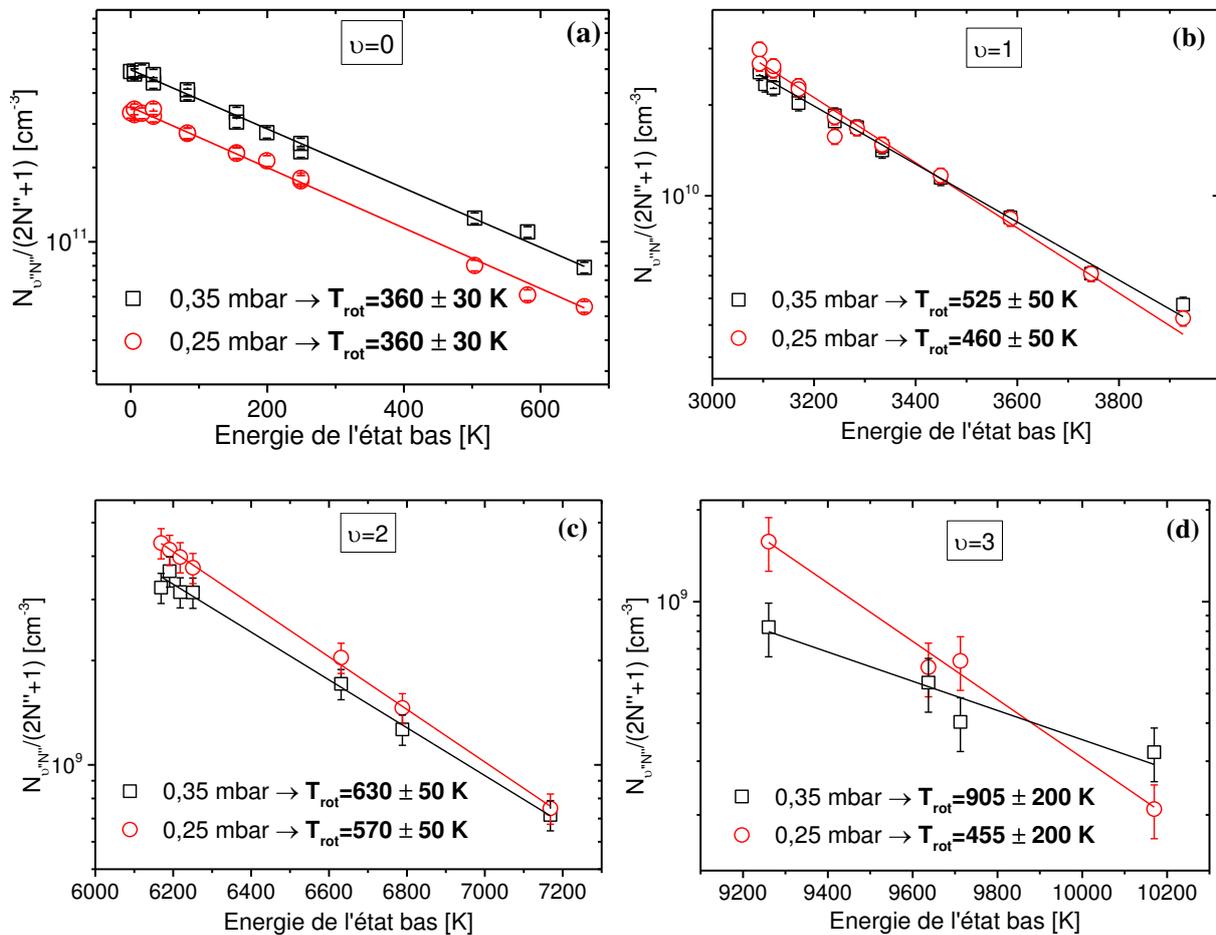


Figure V-4 : Tracés de Boltzmann des branches P et R des raies de CO pour deux pressions, à P = 3 kW (CS) pour quatre niveaux vibrationnels : (a) état fondamental ($\nu = 0$), (b) premier état excité ($\nu = 1$), (c) deuxième état excité ($\nu = 2$), (d) troisième état excité ($\nu = 3$).

La température rotationnelle de l'état fondamental vaut 360 ± 20 K pour les deux pressions (Figure V-4 (a)). Pour le premier niveau vibrationnel excité, $\nu = 1$, des températures de 460 ± 50 K et 525 ± 50 K sont mesurées pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar,

respectivement (Figure V-4 (b)). Pour $\nu = 2$, les températures sont de 570 ± 50 K et 630 ± 50 K à 0,25 et 0,35 mbar, respectivement. Pour $\nu = 3$, deux températures de 455 ± 200 K et 905 ± 200 K sont trouvées à 0,25 et 0,35 mbar, respectivement. Une augmentation de la température rotationnelle de 360 à 455 K pour la pression de 0,25 mbar et de 360 à 905 K à 0,35 mbar avec le niveau de vibration est donc mise en évidence. De plus, pour les niveaux de vibration $\nu = 1, 2, 3$ la température rotationnelle est plus élevée à 0,35 mbar qu'à 0,25 mbar.

Les valeurs de T_{rot} ainsi mesurées sont proches des valeurs de températures obtenues à partir de l'analyse de l'élargissement Doppler sur les raies de CO des états vibrationnels $\nu = 0, 1, 2$. Cela met vraisemblablement en lumière un équilibre rotation-translation pour chaque niveau vibrationnel.

La température vibrationnelle de CO est donnée par le tracé de Boltzmann de la densité de population totale des quatre niveaux vibrationnels $\nu = 0, 1, 2, 3$ en fonction du niveau d'énergie de l'état initial de la transition R(0) de chaque niveau vibrationnel considéré. Ce tracé pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar, à la puissance de 3 kW, dans les conditions standards, est présenté Figure V-5.

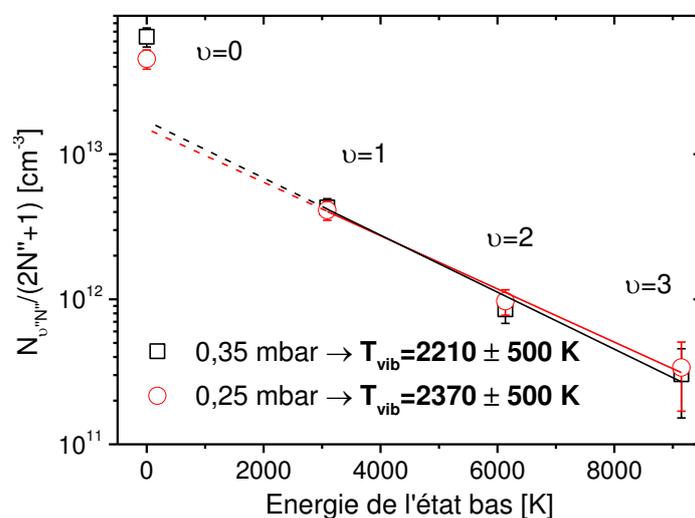


Figure V-5 : Tracé de Boltzmann de la densité de population de tous les niveaux vibrationnels examinés, $\nu = 0-3$, de CO pour deux pressions, à $P = 3$ kW (CS).

La population du niveau $\nu = 0$ semble ne pas suivre la même distribution que les niveaux $\nu = 1-3$ puisque des lignes discontinues schématisant le prolongement de la distribution de Boltzmann des trois niveaux excités sont loin de passer par les points correspondant à $\nu = 0$. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le CO dans son état

fondamental se situe probablement dans toute l'enceinte du réacteur, c'est-à-dire dans les zones chaudes et froides ce qui n'est pas le cas pour les niveaux vibrationnels excités. Ainsi, les températures vibrationnelles dans le plasma sont estimées à partir des tracés de Boltzmann des trois niveaux excités $\nu = 1$ à $\nu = 3$.

Des températures vibrationnelles T_{vib} de 2210 ± 500 K et 2370 ± 500 K à 0,25 et 0,35 mbar, respectivement, ont ainsi été calculées (Figure V-5). Il semble donc que la pression influence peu la valeur de T_{vib} pour la variation considérée. Par ailleurs, ces températures vibrationnelles sont très élevées par rapport aux valeurs des températures cinétiques et rotationnelles, ce qui met en évidence l'absence d'équilibre entre les modes de vibration et les modes de rotation-translation.

Une synthèse des températures cinétiques T_{gaz} ainsi que des températures rotationnelles T_{rot} calculées pour CO dans quatre niveaux vibrationnels excités différents en fonction du nombre quantique de vibration pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar à la puissance de 3 kW est présentée Figure V-6.

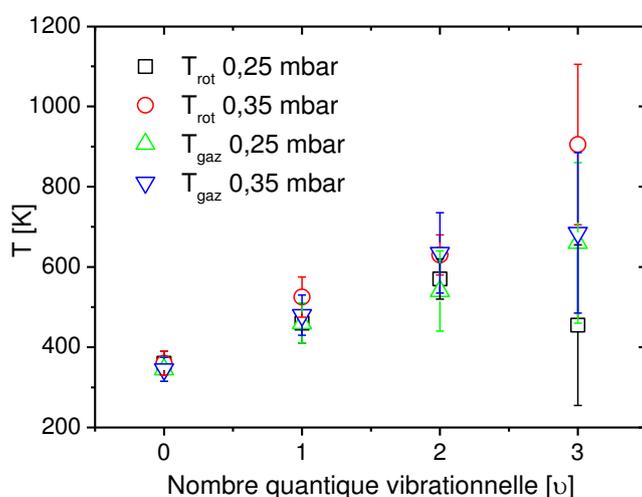


Figure V-6 : Température rotationnelle et température cinétique calculées pour CO dans quatre niveaux vibrationnels excités différents en fonction du nombre quantique de vibration, pour deux pressions, à $P = 3$ kW (CS).

Les valeurs de T_{rot} et T_{gaz} de CO augmentent clairement avec le nombre quantique vibrationnel et montrent une très bonne coïncidence jusqu'à $\nu = 2$. Ainsi, l'équilibre rotation-cinétique semble atteint pour le CO dans son état vibrationnel fondamentale et dans ses états vibrationnels excités $\nu = 1$ et $\nu = 2$. Pour l'état vibrationnel $\nu = 3$, l'équilibre rotation-cinétique est moins évident mais il convient cependant de tenir compte des barres d'erreurs à

± 200 K, beaucoup plus importantes que celles estimées pour les nombres quantiques vibrationnels inférieurs.

La température vibrationnelle de CO déterminée par le tracé de Boltzmann des transitions rotationnelles R(14) et R(23) du premier et deuxième niveau vibrationnels excités en fonction de la puissance pour les pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar, en condition standard est donnée Figure V-7.

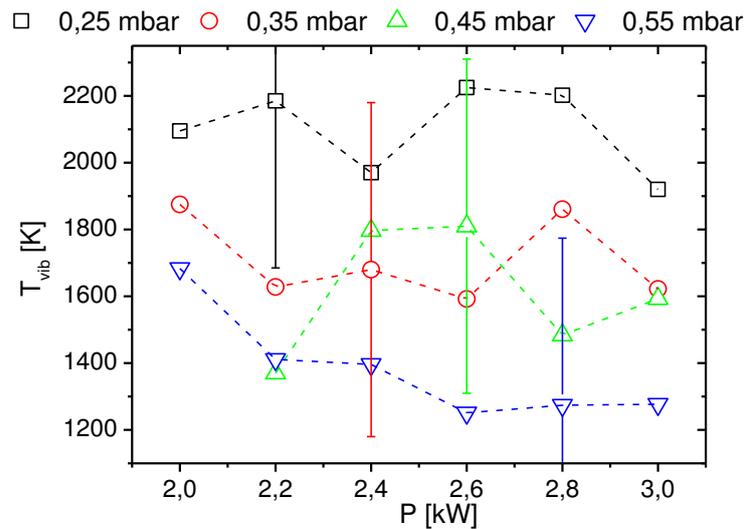


Figure V-7 : Température vibrationnelle de CO déterminée par le tracé de Boltzmann des transitions R(14) et R(23) du premier et deuxième niveau vibrationnels excités, respectivement, en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Bien que les erreurs sur les mesures soient relativement élevées (± 500 K), des températures vibrationnelles plus élevées à plus faible pression sont observées. Cela pourrait résulter d'un nombre plus réduit de collisions à plus faible pression, sans doute moins propice à une thermalisation avec les modes de rotation-translation. Par ailleurs, il n'est pas possible de dégager une tendance significative de ces températures en fonction de la puissance micro-onde injectée.

V.1.3 Température cinétique par CH₄

La température cinétique déterminée par l'élargissement Doppler de la raie d'absorption de la transition rotationnelle ($2A_1 \leftarrow 3A_2$) de la transition vibrationnelle ($3 \leftarrow 0$) de CH₄ à $2988,8 \text{ cm}^{-1}$ en fonction de la puissance pour les pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar, en condition standard, est donnée Figure V-8. De manière à pouvoir effectuer une comparaison,

la température cinétique calculée à partir de la raie de la transition rotationnelle R(14) de la transition vibrationnelle ($1 \leftarrow 0$) de CO aux puissances de 2 et 3 kW est également montrée.

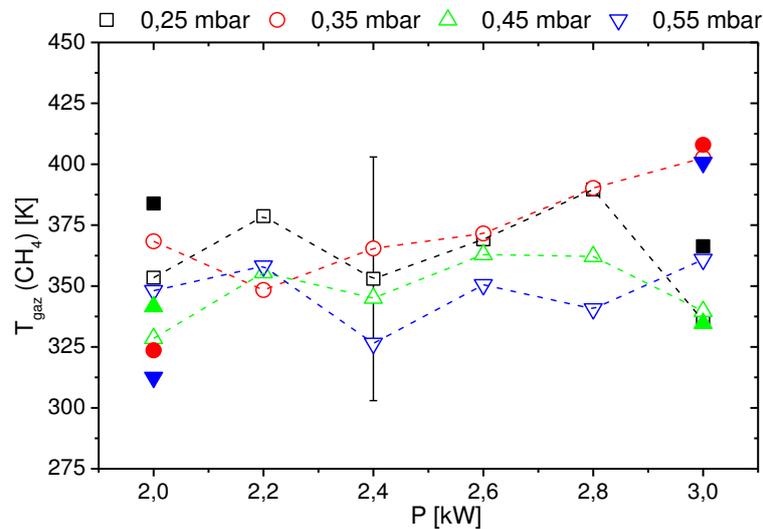


Figure V-8 : Température cinétique déterminée par l'élargissement Doppler de la raie de la transition rotationnelle ($2A1 \leftarrow 3A2$) de la transition vibrationnelle ($\nu_3 \leftarrow 0$) de CH₄ à 2988,8 cm⁻¹ en fonction de la puissance pour les quatre pressions. Les symboles pleins à P = 2 et 3 kW représentent la température calculée par l'élargissement Doppler de la raie de la transition rotationnelle R(14) de la transition vibrationnelle ($1 \leftarrow 0$) de CO à 2196,664 cm⁻¹.

Aucune tendance significative de cette température cinétique en fonction de la puissance et de la pression ne peut être déterminée. Une valeur typique de température du gaz de 350 ± 50 K, indépendante de la pression et de la puissance, peut ainsi être estimée. On note qu'aux puissances de 2 et 3 kW, il existe un bon accord entre les températures du gaz déterminées à partir de CO et CH₄, dans leurs états fondamentaux respectifs.

V.1.4 Température rotationnelle de CH₃

La température rotationnelle de CH₃ déterminée à partir du rapport d'intensité d'absorption des transitions rotationnelles Q(3-3) et Q(12-12) de la transition vibrationnelle ($1 \leftarrow 0$), en fonction de la puissance pour les pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar, en condition standard est reportée Figure V-9.

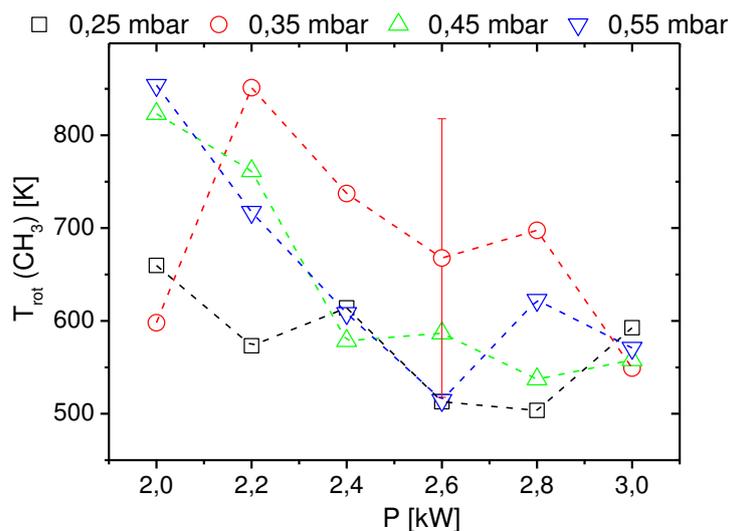


Figure V-9 : Température rotationnelle de CH₃ déterminée à partir des transitions rotationnelles Q(2-2) et Q(12-12) de la transition vibrationnelle (1 ← 0) en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Compte tenu des incertitudes sur les calculs de la température de CH₃ et des faibles variations observées, aucune tendance significative en fonction de la puissance et de la pression ne peut être déterminée. Une température moyennée sur les quatre pressions et les six puissances de 640 ± 180 K peut être estimée.

V.1.5 Discussion

L'analyse des résultats des cinq méthodes de mesure de la température montre que ce type de plasma hors équilibre ne peut être complètement décrit avec une seule valeur de la température du gaz. La prise en compte des types de diagnostics et de différents aspects et spécificités du plasma est nécessaire :

- (i) Les espèces atomiques et moléculaires, incluant des précurseurs et des produits de réactions dans des états fondamentaux et excités, sont présentes dans et/ou à l'extérieur du plasma.
- (ii) Un certain degré d'inhomogénéité de la phase gazeuse est engendré par la différence entre le volume de la décharge et le volume total du réacteur. Ainsi, différentes zones plus ou moins chaudes peuvent exister dans l'enceinte du réacteur.
- (iii) Seul le plasma est sondé par la SOE, tandis que la SA-IR détecte les espèces excitées et le radical CH₃ principalement dans le plasma et les espèces stables à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du plasma.

Une représentation simplifiée des zones de présence des espèces stables et excitées selon le diamètre du réacteur permettant de rendre compte des zones de détection de la SOE et de la SA est présentée Figure V-10.



Figure V-10: Représentation simplifiée des zones de détection des radicaux et des espèces stables et excitées.

Afin d'illustrer la complexité de la mesure de température du gaz dans Plasmodie, les températures mesurées en fonction des différentes espèces et méthodes pour une condition plasma spécifique, à la pression de 0,35 mbar, à la puissance de 3kW et en condition standard, ainsi que la durée de vie et la zone de détection probable de chaque espèce est donnée Tableau V-1.

Tableau V-1: Températures mesurées en fonction des espèces pour une condition plasma spécifique, $p = 0,35$ mbar et $P = 3\text{kW}$ en condition standard, ainsi que leurs durées de vie et les zones de détection.

Espèces	Température [K]	Durée de vie	Zone de détection
CH ₄	$T_{\text{gaz}} = 350 (\pm 50)$	stable	zone froide
CH ₃	$T_{\text{rot}} = 640 (\pm 180)$	1-5 ms	zone chaude
CO, $\nu = 0$	$T_{\text{rot}} = 360 (\pm 30), T_{\text{gaz}} = 345 (\pm 30)$	stable	zone froide
CO, $\nu = 1$	$T_{\text{rot}} = 525 (\pm 50), T_{\text{gaz}} = 480 (\pm 50)$	~25 ms	zone chaude et froide
CO, $\nu = 2$	$T_{\text{rot}} = 630 (\pm 50), T_{\text{gaz}} = 635 (\pm 100)$	~12,5 ms	zone chaude et froide
CO, $\nu = 3$	$T_{\text{rot}} = 900 (\pm 200), T_{\text{gaz}} = 685 (\pm 200)$	~8 ms	zone chaude et froide
H ₂ ($d^3\Pi_u^-$)	$T_{\text{rot}} = 1030 (\pm 100)$	40 ns	zone chaude

L'étude des températures des différentes espèces diagnostiquées dans le réacteur Plasmodie montre que l'équilibre entre les degrés de liberté translationnels, rotationnels et vibrationnels n'existe pas pour les décharges H₂/CH₄/CO₂ à basse pression dans toute l'enceinte du réacteur.

La température rotationnelle de l'état vibronique $X^1\Sigma_g^+, 0$ de la molécule H₂ ($T_{\text{rot}}(\text{H}_2)$) varie entre 780 K et 1000 K en fonction de la puissance (Figure V-1). Cette température

$T_{\text{rot}}(\text{H}_2)$ est mesurée à partir d'un état excité de H₂ ($d^3\Pi_u^-$) qui ne peut être présent que dans les zones où les électrons ont suffisamment d'énergie pour arriver à cette excitation (14,4 eV [234, 235]). Ainsi, les molécules de H₂ sur les niveaux excités impliqués sont présentes dans le plasma. Par conséquent, si $T_{\text{rot}}(\text{H}_2)$ est égale à T_g , cette température du gaz ne serait représentative que de la zone la plus chaude du plasma. En ce qui concerne la température cinétique de 350 K mesurée à partir de l'élargissement doppler de CH₄ et de CO ($\nu = 0$), comme ces espèces sont présentes dans tout le réacteur mais vraisemblablement en plus grande quantité à l'extérieur du plasma, elle tient compte de la faible et forte présence de ces espèces stables dans le plasma et à l'extérieur, respectivement, et n'est donc pas caractéristique du plasma seul. Les températures cinétiques obtenues par élargissement Doppler des transitions des espèces CO ($\nu = 1, 2$ et 3) pourraient être représentatives de la T_g de l'ensemble du plasma car ce sont des espèces excitées créées dans le plasma et dont la durée de vie est supérieure de 6 ordres de grandeur à celle de H₂ ($d^3\Pi_u^-$). Enfin, il peut être noté que la T_{rot} de CH₃ estimée autour de 640 K concorde avec les T_g mesurées entre 500 et 700 K pour les états excités de CO.

A la lumière de cette discussion, la température du gaz pour le plasma étudié peut être vraisemblablement estimée à $600 \text{ K} \pm 100 \text{ K}$ à 3 kW et à 97 mm des sources, c'est-à-dire où est placé le porte échantillon sur lesquels les dépôts de DNC sont réalisés. Cette température est cohérente avec la température de surface de 300°C (570 K) mesurée sur silicium avec un pyromètre dans ces conditions à 0,35 mbar.

Afin d'évaluer la concentration des différentes espèces sondées par SA-IR, une attention particulière sera donc portée quant aux choix de la longueur d'absorption et des températures à utiliser pour le calcul des forces de raies. La stabilité ou non des molécules permettra notamment de définir leurs zones de détection. Ainsi, pour les espèces stables (CO ($\nu = 0$), CO₂, CH₄, C₂H₂ et C₂H₆), la longueur d'absorption totale utilisée sera de 1040 cm, et la température prise pour les calculs de forces de raies sera de 350 K. Cette température est choisie car elle correspond à une température moyenne du gaz sur toute la longueur d'absorption, comprenant les zones chaude et froide, là où se trouvent les espèces stables. Pour les espèces excitées (CO ($\nu = 1$), CO ($\nu = 2$)) les températures considérées pour les calculs des forces de raies sont les températures cinétiques estimées pour chaque espèce. Dans le cas du radical CH₃, la température de 480 K utilisée pour le calcul de la force de raie est la

température cinétique mesurée pour CO ($v = 1$). Une longueur d'absorption totale de 520 cm sera utilisée pour ce radical ainsi que pour les trois CO excités.

V.2 Mesures de densités

Dans cette partie, les concentrations des molécules stables H₂, CH₄, CO₂, CO ($v = 0$), C₂H₂ et C₂H₆, de deux états vibrationnellement excités de CO $v = 1$ et 2, du radical CH₃ et de l'hydrogène atomique H sont examinées.

V.2.1 Degré de dissociation et efficacité de fragmentation

Connaitre le degré de dissociation K_D , des trois gaz précurseurs, H₂, CH₄ et CO₂ est cruciales en vue d'analyser leur conversion en différentes molécules et radicaux. Les valeurs de K_D pour H₂, CH₄ et CO₂ en fonction de la puissance pour les pressions de 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar, en condition standard, sont reportés Figure V-11.

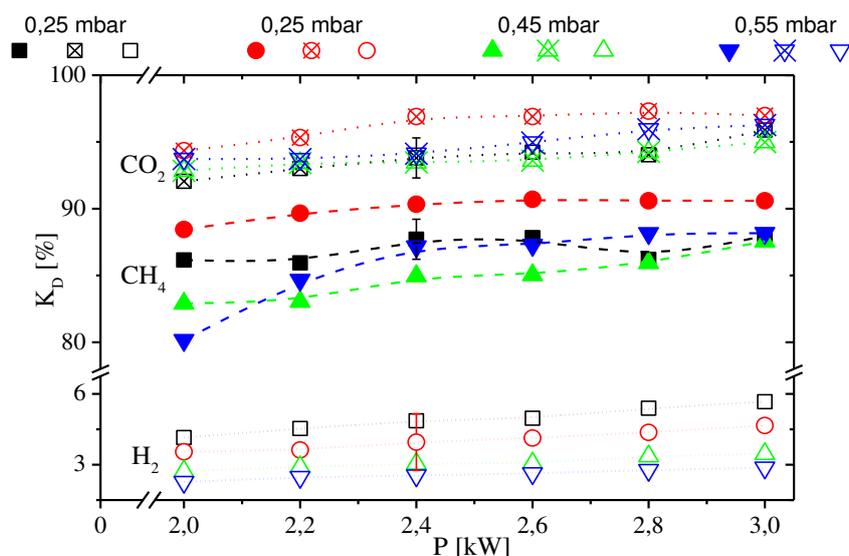


Figure V-11 : Degré de dissociation K_D de H₂, CH₄ et CO₂ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Une augmentation du K_D des trois molécules avec la puissance est observée même si cette augmentation reste modérée. Pour CO₂, des valeurs de K_{D,CO_2} entre 90 et 97 % sont mesurées avec l'élévation de la puissance de 2 à 3 kW. Même si K_{D,CO_2} dépend peu de la pression, on note une valeur légèrement supérieur à $p = 0,35$ mbar. En ce qui concerne CH₄, K_{D,CH_4} est situé entre 80 et 90 % entre 2 et 3 kW. Des variations plus prononcées de K_{D,CH_4} avec la pression sont constatées, avec un maximum observé également à $p = 0,35$ mbar.

Contrairement aux précurseurs carbonés, des valeurs beaucoup plus faibles de K_{D,H_2} , situées entre 2 et 6%, sont calculées (Figure V-11) entre 2 et 3 kW.

Au regard de ces résultats, CO₂ est le gaz précurseur le plus dissocié. De plus, il est intéressant de noter que pour le CH₄ et le CO₂ les valeurs les plus élevées de K_D sont obtenues à une pression identique de 0,35 mbar, ce qui n'est pas le cas de H₂ pour lequel le maximum de dissociation est à 0,25 mbar.

Le taux de dissociation de CH₄ élevé (> 80 %) est proche de la valeur expérimentale de 90 % reportée pour un réacteur de dépôt de DNC à cavité résonnante fonctionnant à haute pression dans un mélange gazeux composé de 1 % de CH₄, 3 % de H₂ et 96 % d'Ar à la puissance de 600 W [236]. Les espèces de croissance supposées du DNC comme CH₃, CH₂, CH et C proviennent de la décomposition du CH₄. Dans le réacteur à cavité, où la température du gaz est supérieure à 3000 K [236], les processus chimiques conduisant à la dissociation du CH₄ sont principalement thermiques. Ainsi, les valeurs K_{D,CH_4} proches obtenues pour les deux réacteurs semblent montrer que, concernant le réacteur Plasmodie pour lequel une T_g inférieure à 1000 K est estimée, les processus chimiques menant à la dissociation du CH₄ sont majoritairement électronique. De plus, la valeur élevée de K_{D,CH_4} obtenue dans le réacteur Plasmodie pourrait conduire à la production de quantités importantes d'espèces de croissance. En outre, comme le CH₄ est une espèce stable présente à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du plasma, son taux de dissociation pourrait être supérieur au sein du plasma, là où a lieu de dépôt du DNC.

Les espèces oxygénées provenant de la décomposition de CO₂, comme OH, CO et O, sont très importantes pour la stabilisation de la surface de diamant en croissance et la gravure des phases graphitiques. Ainsi, la forte dissociation du CO₂ et ce, même à 2 kW, pourrait être l'une des raisons pour laquelle le réacteur Plasmodie permet l'élaboration de film de DNC de bonne qualité (85 % de sp³) à 300 °C et 2 kW.

Pour des pressions allant de 0,25 à 0,55 mbar, la dissociation des molécules d'hydrogène dans Plasmodie s'opère principalement par dissociation par impact d'électrons (partie V.2.4, réaction (V-1)). Mesurés par SOE, des degrés de dissociations de 2 à 6 % sont obtenus (Figure V-11). Le volume du plasma dans lequel la dissociation par impact d'électrons se déroule, localisée en dessous des sources coaxiales, a la forme d'un

parallépipède carré d'un volume d'environ 3000 cm³. Compte tenu de la puissance injectée (maximum 3 kW), cela correspond à une densité de puissance d'environ 1 W.cm⁻³. Ce degré de dissociation est comparable au procédé de dépôt de diamant en une cavité micro-onde en mélange H₂/CH₄ [237], alors que des densités de puissance d'un ordre de grandeur plus élevées sont injectées [238-240]. Par conséquent, le réacteur Plasmodie paraît très efficace en termes de dissociation de l'hydrogène moléculaire. De plus, contrairement aux réacteurs à cavité résonnante à 2,45 GHz, pour lesquels la surface traitée est de 2 pouces, la surface de dépôt est ici de 4 pouces.

Les efficacités de fragmentation R_F de H₂, CH₄ et CO₂, en condition standard, en fonction de la puissance à la pression de 0,55 mbar et en fonction de la pression pour une puissance de 3 kW sont reportées Figure V-12.

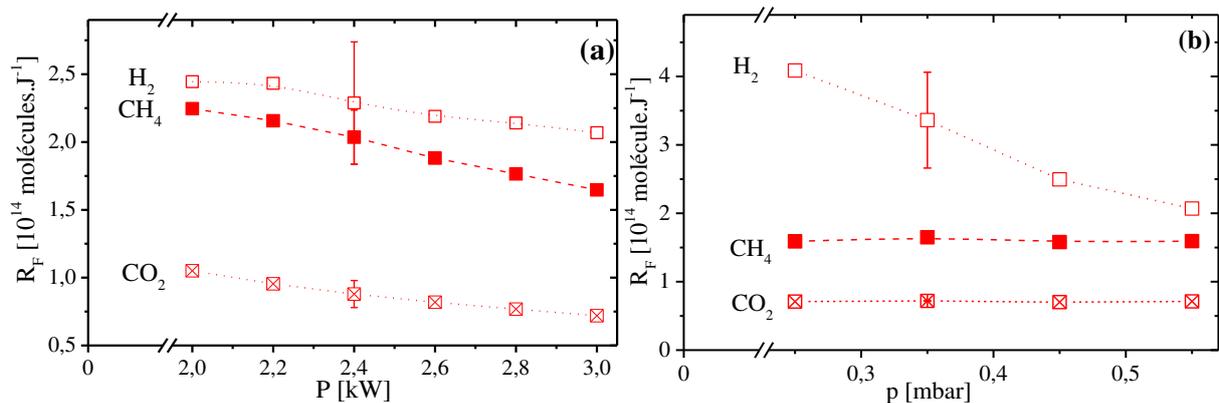


Figure V-12 : Efficacité de fragmentation R_F de H₂, CH₄ et CO₂ : (a) en fonction de la puissance à la pression de 0,55 mbar et (b) en fonction de la pression à la puissance de 3 kW (CS).

L'efficacité de fragmentation R_F de H₂ à 0,55 mbar décroît de $2,5 \cdot 10^{14}$ à $2 \cdot 10^{14}$ molécules. J^{-1} avec l'augmentation de la puissance de 2 à 3 kW et diminue de $4 \cdot 10^{14}$ à $2 \cdot 10^{14}$ molécules. J^{-1} avec l'augmentation de la pression de 0,25 à 0,35 mbar à la puissance de 3 kW. En ce qui concerne CH₄, R_F décroît de $2,3 \cdot 10^{14}$ à $1,7 \cdot 10^{14}$ molécules. J^{-1} avec l'élévation de puissance à pression constante. Pour CO₂, la diminution est plus faible avec des valeurs comprises entre $1 \cdot 10^{14}$ et $0,7 \cdot 10^{14}$ molécules. J^{-1} lorsque la puissance augmente. Des valeurs stables en fonction de la pression à 3 kW sont observées pour les efficacités de fragmentation de CH₄ et de CO₂, avec des valeurs autour de 1,6 et 0,7 molécules. J^{-1} , respectivement (Figure V-12 (b)). L'efficacité de fragmentation de l'hydrogène diminue avec l'augmentation de la pression de 4 à 2 molécules. J^{-1} . Contrairement au degré de dissociation, la plus grande efficacité de fragmentation est calculée pour H₂, suivie par CH₄ et CO₂. Ainsi, bien que les

taux de dissociation de CH₄ et CO₂ soient très élevés, comme ils ne représentent que 2,5 % et 1 % du mélange gazeux initial, de plus faibles quantités d'espèces seront produites par leur décomposition en comparaison des espèces créées par la dissociation de H₂.

V.2.2 Vue d'ensemble des concentrations des espèces et bilans de matière

La concentration des espèces H₂, H, CH₄, CO₂, CO, CH₃, C₂H₆, C₂H₂, et CO dans deux états vibrationnels excités $\nu = 1$ et $\nu = 2$, en fonction de la puissance à la pression de 0,55 mbar, est présentée Figure V-13 (a) et (b). Les quantités de CH₄ et CO₂ introduites sont montrées par les lignes noires continues. Il convient de rappeler que la « condition standard » (CS) est un mélange gazeux composé de de 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂.

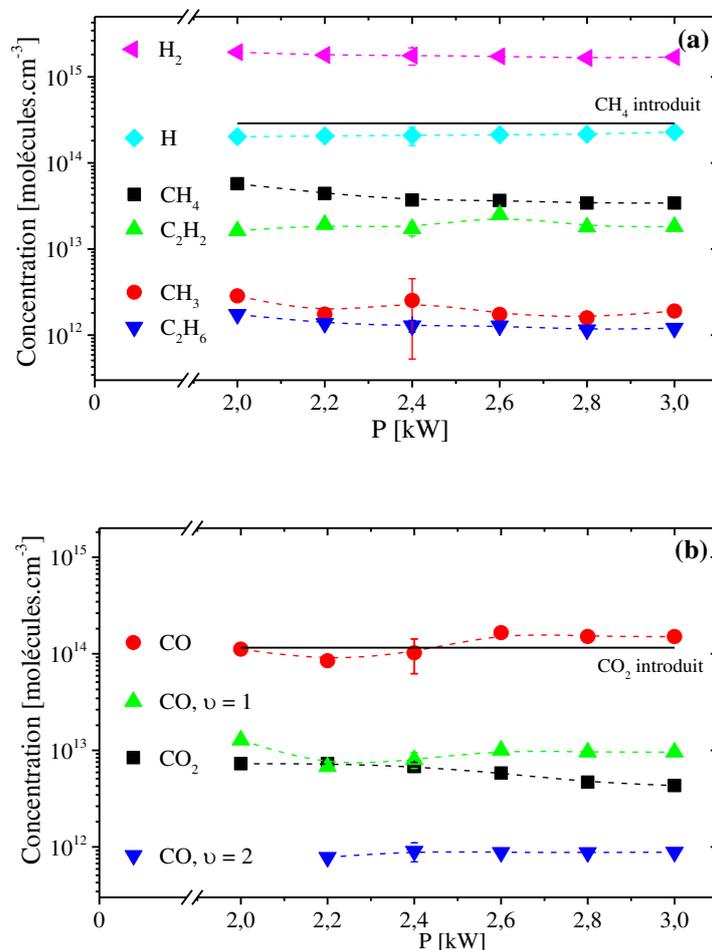


Figure V-13 : Concentration en fonction de la puissance, à la pression de 0,55 mbar (CS), (a) H₂, H, CH₄, CH₃, C₂H₆ et C₂H₂, et (b) CO₂, CO et deux états vibrationnels excités $\nu = 1$ et $\nu = 2$ de CO. Les quantités de CH₄ et CO₂ introduites sont montrées par les lignes noires continues sur les figures (a) et (b), respectivement.

Les concentrations mesurées, pour toutes les espèces, à la pression de 0,55 mbar ne varient pas significativement en fonction de la puissance injectée (Figure V-13). Cependant les ordres de grandeurs des concentrations des espèces peuvent être appréciés. La concentration la plus élevée est mesurée pour H₂, suivie de H et CH₄, dont les valeurs caractéristiques sont de $2 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{14}$ et $4 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³, respectivement. La concentration assez importante de C₂H₂ de $2 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ peut s'expliquer par le fait que cette molécule est considérée comme étant le produit final de la conversion chimique de CH₄ dans le plasma comme reporté dans les travaux expérimentaux réalisés sur un plasma MW pulsé dans un mélange gazeux de Ar/H₂/CH₄ [241]. Le radical CH₃ a une concentration de $2 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³. Une concentration d'éthane (C₂H₆) de $1,5 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est évaluée. Concernant le CO₂, la source d'espèces oxygénées, une concentration de $5 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est observée. Les concentrations de CO ($\nu = 0$), CO ($\nu = 1$) et CO ($\nu = 2$) sont de $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{13}$ et $8 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³, respectivement.

La concentration des espèces H₂, H, CH₄, CO₂, CO, CH₃, C₂H₆, C₂H₂, et CO dans deux états vibrationnels excité $\nu = 1$ et 2 en fonction de la pression à la puissance 3 kW, en condition standard, est montrée Figure V-14 (a) et (b). Sont également reportées par des lignes noires les quantités de CH₄ et CO₂ introduites.

A l'instar de l'effet de la puissance injectée sur les concentrations des espèces, aucune tendance significative ne peut être observée en fonction de la pression à la puissance de 3 kW. Des concentrations de $2,5 \cdot 10^{15}$ et $2 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³ sont mesurées à 0,25, 0,35, 0,45 et 0,55 mbar pour H₂ et H, respectivement. Concernant les espèces carbonées, le CH₄, le C₂H₂ et le C₂H₆ ont des concentrations de $2,5 \cdot 10^{13}$, $1,5 \cdot 10^{13}$ et $8 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³, respectivement, aux quatre pressions. Le radical CH₃ a une concentration de $2 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ pour les quatre pressions. Une concentration de $3 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est mesurée pour CO₂. Les concentrations de CO ($\nu = 0$), CO ($\nu = 1$) et CO ($\nu = 2$) sont de $1 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{13}$ et $1 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³, respectivement.

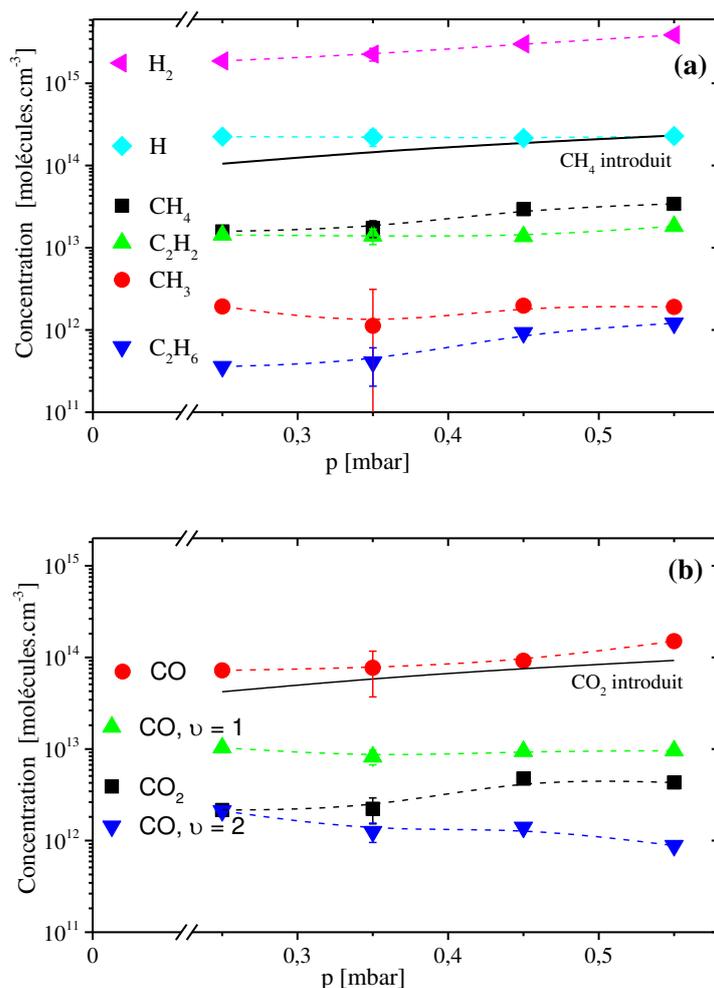


Figure V-14 : Concentration en fonction de la pression, à la puissance de 3 kW (CS), (a) H₂, H, CH₄, CH₃, C₂H₆ et C₂H₂, et (b) CO₂, CO et de CO dans deux états vibrationnels excités $\nu = 1$ et 2. Les quantités de CH₄ et CO₂ introduites sont montrées par les lignes noires continues sur les figures (a) et (b), respectivement.

Notons que les valeurs de concentration de CO, dans son état fondamentale $\nu = 0$, sont situées autour de 10^{14} molécules.cm⁻³. Ces concentrations sont légèrement supérieures à la quantité de CO₂ introduite. Il semble donc qu'en plus du CO₂, le CH₄ soit une source de carbone supplémentaire menant à la production de CO.

Dans ces conditions expérimentales, la température du gaz et la concentration des espèces sont stables alors que les coefficients de dissociation des gaz précurseurs augmentent et les efficacités de fragmentation diminuent avec l'élévation de la puissance. Cependant, un certain nombre d'espèces comme OH, CH₂, CH et C ne sont pas sondées dans le cadre de cette étude et pourrait avoir des évolutions en fonction de la puissance injectée plus marquée expliquant ainsi les variations de K_D et R_F .

Les efficacités de conversion des produits de réaction H, CH₃, C₂H₆, C₂H₂ et CO, en condition standard, en fonction de la puissance, à la pression de 0,55 mbar, et en fonction de la pression, à la puissance de 3 kW sont reportées Figure V-15 (a) et (b), respectivement.

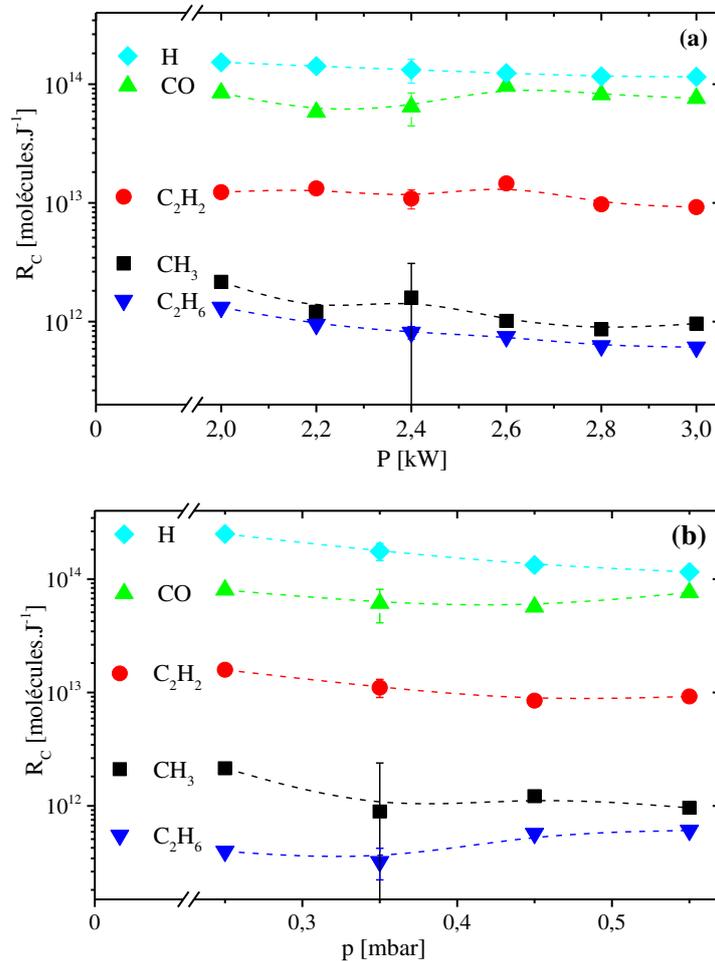


Figure V-15 : Efficacité de conversion de H, CH₃, C₂H₆, C₂H₂ et CO, (a) en fonction de la puissance, à la pression de 0,55 mbar (CS), et (b) en fonction de la pression, à la puissance de 3 kW (CS).

Des efficacités de conversion entre 10^{11} et 10^{14} molécules.J⁻¹ sont calculées. D'une manière générale, l'efficacité de conversion de H et CO est supérieure d'un ordre de grandeur à celle de C₂H₂ et de deux ordres de grandeurs à celles de CH₃ et C₂H₆. Une très faible efficacité de conversion de C₂H₆ a également été trouvée dans d'autres types de plasmas micro-ondes [233].

Les bilans de matière en fonction de la puissance, à la pression de 0,55 mbar, en conditions standard, (a) sur le carbone (C_M) associé aux contributions à C_M de CH₄, CO₂,

CH₃, C₂H₆, C₂H₂ et CO, et (b) sur l'oxygène (O_M) associé aux contributions à O_M de CO₂ et CO sont donnés Figure V-16 (a) et (b).

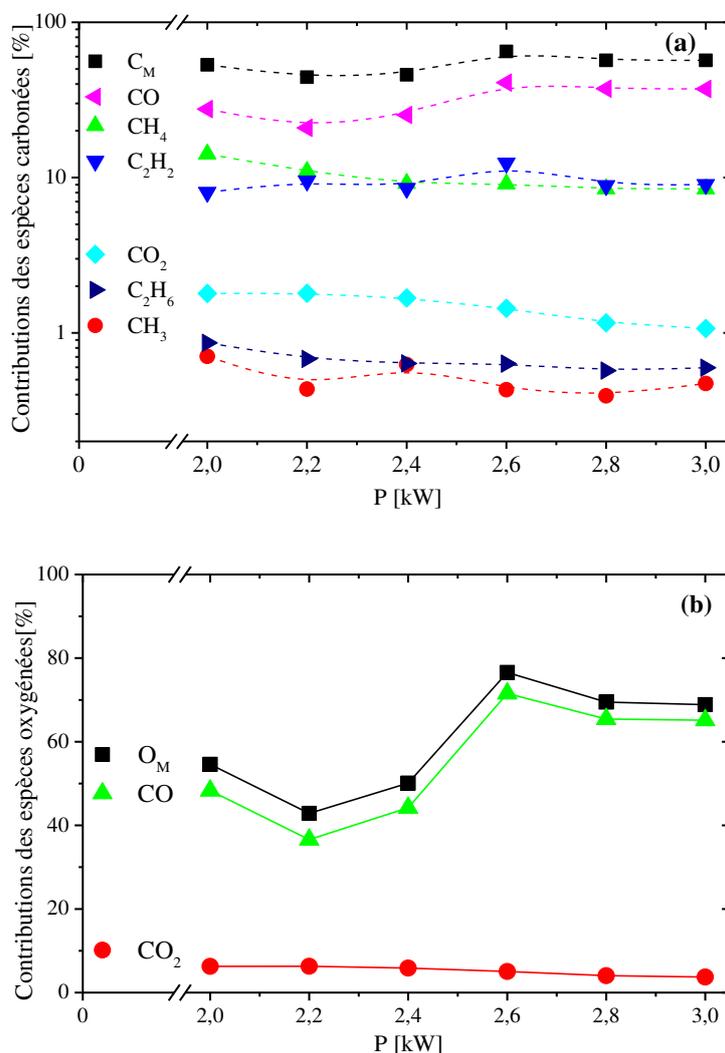


Figure V-16 : Bilan de matière en fonction de la puissance, à la pression de 0,55 mbar, en condition standard, (a) sur le carbone (C_M) ainsi que les contributions à C_M de CH₄, CO₂, CH₃, C₂H₆, C₂H₂ et CO, et (b) sur l'oxygène (O_M) ainsi que les contributions à O_M de CO₂ et CO.

Les mesures menées sur les espèces carbonées aboutissent à une détection autour de 55 % du carbone présent dans l'enceinte du réacteur en fonction de la puissance. Le CO représente entre 30 et 40 % du carbone disponible dans le réacteur pour une puissance entre 2 et 3 kW, et il est la plus forte contribution au bilan de matière sur les espèces carbonées. Le CH₄ ne représente que 10 % des espèces carbonées disponibles alors qu'il apporte 70 % du carbone dans l'enceinte du réacteur. Cela semble confirmer que le CH₄ à un taux de dissociation élevé. Des concentrations de C₂H₂ représentant 10 % du carbone existant dans le

réacteur sont observées. Des contributions beaucoup plus faibles, inférieures à 2 %, sont calculées pour CO₂, C₂H₆ et CH₃.

En ce qui concerne le bilan de matière sur l'oxygène, une quantité de 40 à 75 % de l'oxygène disponible est détectée avec la puissance qui évolue de 2 à 3 kW. À l'instar du bilan sur le carbone, la contribution la plus importante à O_M provient du CO qui représente près de 90 % du bilan sur les espèces oxygénées. La part de l'oxygène présent dans le réacteur sondé à travers CO₂ diminue de 6 à 3% avec l'augmentation de la puissance alors qu'il représente 100 % de l'oxygène du mélange de gaz précurseur. Le CO₂ contribue à peu près à hauteur de 10 % au bilan de matière sur l'oxygène.

Les bilans sur le carbone et l'oxygène n'atteignent pas 100 % ce qui peut être lié à plusieurs facteurs. En effet, avec ces types de plasmas non confinés et à faible pression, les films ne se déposent pas uniquement sur le substrat, mais ils peuvent aussi se former sur les parois du réacteur ce qui conduit à la consommation d'espèces oxygénées et carbonées. En outre, un certain nombre d'espèces comme O, OH, CH₂, CH et C n'ont pas été sondées.

V.2.3 Effets conjugués de la puissance et de la pression sur la concentration des espèces

Dans cette partie, une discussion détaillée de l'effet de la pression et de la puissance sur la concentration des molécules précurseurs ainsi que sur les produits des réactions est reportée. La concentration de H en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est donnée Figure V-17.

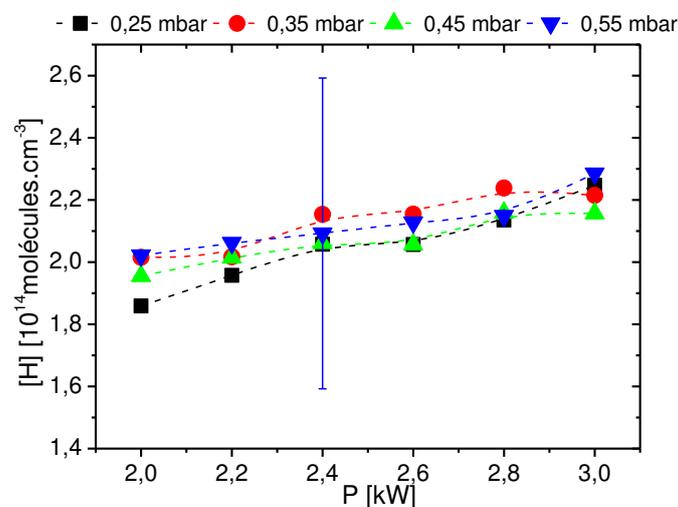


Figure V-17: Concentration de H en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Une des espèces ayant la plus forte concentration au sein de ce plasma H₂/CH₄/CO₂ est H. Etant donné l'incertitude élevée sur les mesures de concentrations, la tendance observée Figure V-17 ne peut pas être considérée comme significative. Il est donc approprié de tenir compte uniquement d'une valeur représentative de $2 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

La concentration de CO en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est donnée Figure V-18.

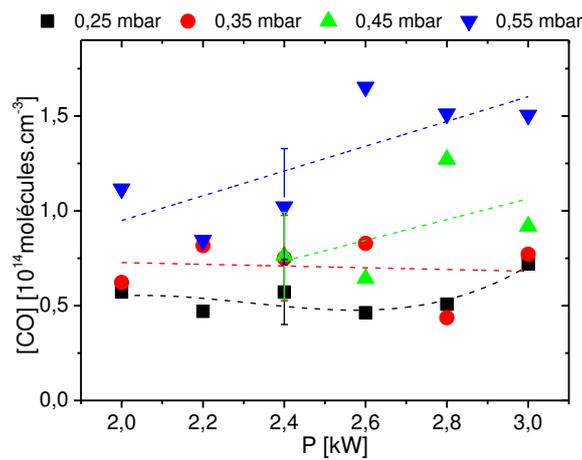


Figure V-18 : Concentration de CO en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Des valeurs de concentration entre $0,5$ et $1,5 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³ sont déterminées en fonction de la puissance pour les quatre pressions. Aucun comportement en fonction de la pression ou de la puissance ne peut être raisonnablement établi.

La concentration de C₂H₂ en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est présentée Figure V-19.

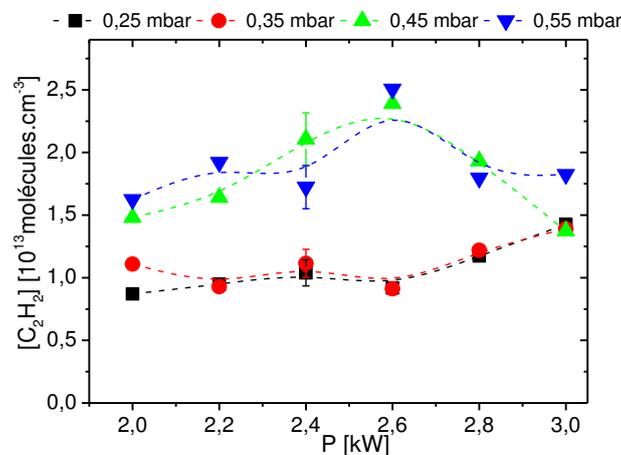


Figure V-19: Concentration de C₂H₂ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

La concentration de C₂H₂ est d'un ordre de grandeur inférieure à celle de CO et H, avec des valeurs de $1 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar et de $2 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ pour les pressions de 0,45 et 0,55 mbar.

La concentration de CH₄ en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est montrée Figure V-20.

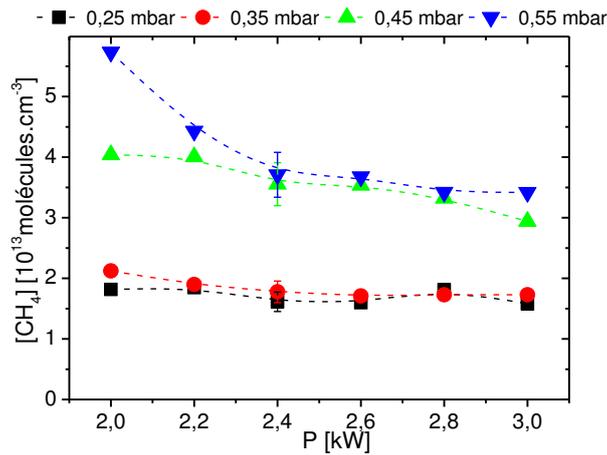


Figure V-20 : Concentration de CH₄ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Des valeurs d'environ $2 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ sont mesurées aux pressions de 0,25 et 0,35 mbar. Aux pressions plus élevées, les concentrations sont comprises entre $3,5 \cdot 10^{13}$ et $6 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³. Notons qu'entre 2 et 2,4 kW une baisse de la concentration de $6 \cdot 10^{13}$ à $4 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ est observée à la pression de 0,55 mbar (Figure V-20).

La concentration de CO₂ en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est montrée Figure V-21.

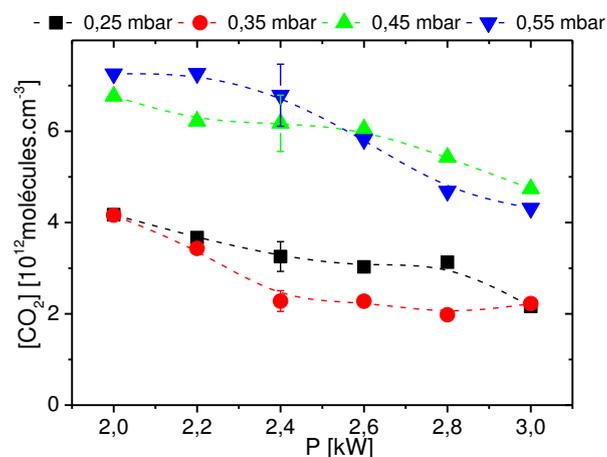


Figure V-21 : Concentration de CO₂ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Une concentration autour de $3 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ diminuant légèrement avec la puissance pour les pressions de 0,25 et 0,35 mbar est observée. Pour les pressions de 0,45 et 0,55 mbar une concentration de $6 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ diminuant avec la puissance est mesurée (Figure V-21).

La concentration de C₂H₆ en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est donnée Figure V-22.

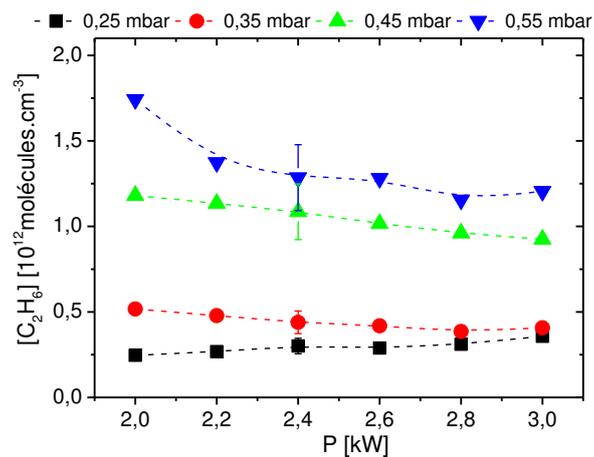


Figure V-22 : Concentration de C₂H₆ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

La concentration mesurée pour C₂H₆ à 0,25 et 0,35 mbar est de $0,4 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³. Une concentration autour de $1,3 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est observée pour les pressions plus élevées (Figure V-22).

Quelle que soit l'espèce observée, la puissance affecte peu sa densité lorsqu'elle varie de 2 à 3 kW. Par ailleurs, bien que les ordres de grandeurs soient différents pour C₂H₂, CH₄, CO₂ et C₂H₆, deux groupes de concentrations peuvent être distingués : (i) un groupe de concentrations plus élevées pour les pressions de 0,45 et 0,55 mbar et (ii) un groupe de concentration plus faible pour les pressions les plus faibles (Figure V-18 à II-22). Pour CH₄, CO₂ et C₂H₆, la différence entre les deux groupes de concentrations est plus prononcée.

La concentration de CH₃ en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est donnée Figure V-23.

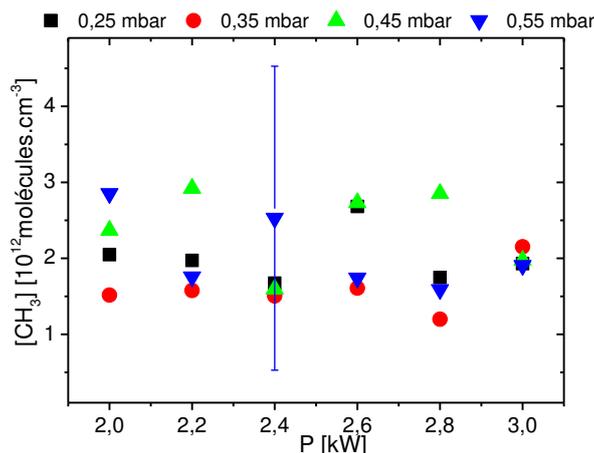


Figure V-23 Concentration de CH₃ en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

Etant donné l'incertitude sur les mesures, aucune tendance ne peut être clairement distinguée. Une concentration moyenne de l'ordre de 10¹² moléculés.cm⁻³ est estimée.

Comme décrit précédemment, pour les faibles pressions utilisées, la combinaison de plusieurs sources individuelles génère une décharge relativement homogène permettant ainsi le dépôt de film de DNC sur des substrats de grande surface. Par le passé, d'autres géométries de réacteurs à plasma micro-ondes ont été conçues pour le dépôt de diamant dans des conditions plasma relativement similaires à celles utilisées pour Plasmodie. À titre de comparaison, des travaux menés dans un réacteur plan utilisé pour le dépôt de diamant polycristallin ont permis de déterminer la concentration de radicaux CH₃ entre 1 et 2·10¹³ moléculés.cm⁻³ quel que soit le gaz précurseur utilisé [240]. Dans ces travaux, un plasma dans un mélange de H₂ avec des pourcentages de 0,9 à 7,2 % de CH₄ ou CH₃OH et à une pression de 1,5 mbar avec une puissance de 1,5 kW a été étudié. Le CH₃ a été détecté à la fois par spectroscopie d'absorption ultra-violet et IR. Dans notre étude, à une position de 97 mm en dessous des sources coaxiales, une concentration moyenne de CH₃ de 2·10¹² moléculés.cm⁻³ est mesurée, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues dans le réacteur plan, lorsque la distance avec les sources plasma est prise en compte.

La concentration de CO ($\nu = 1$) en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est présentée Figure V-24.

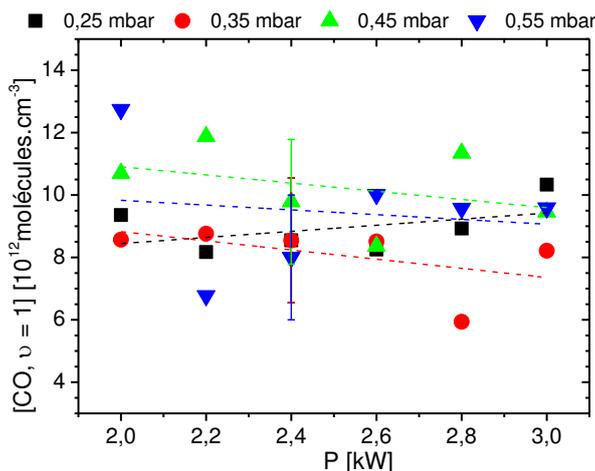


Figure V-24: Concentration de CO ($\nu = 1$) en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

La concentration pour l'état excité $\nu = 1$ est de 10^{13} molécules. cm^{-3} et aucune tendance particulière avec la pression ou la puissance micro-onde ne peut être mise en évidence.

La concentration de CO ($\nu = 2$) en fonction de la puissance pour les quatre pressions, en condition standard est montrée Figure V-25.

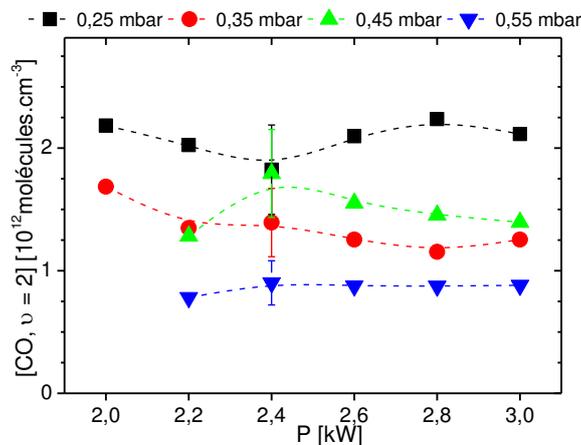


Figure V-25 : Concentration de CO ($\nu = 2$) en fonction de la puissance pour les quatre pressions (CS).

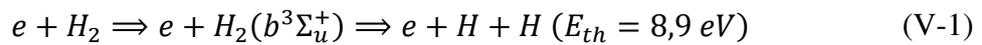
Contrairement à CO ($\nu = 1$) pour laquelle aucune tendance n'avait pu être observée en fonction de la pression, la concentration de CO, dans l'état excité $\nu = 2$, diminue avec la pression de 2 à $1 \cdot 10^{12}$ molécules. cm^{-3} .

V.2.4 Aspects cinétiques et chimiques des plasmas H₂/CH₄/CO₂

Une description complète des phénomènes chimiques et cinétiques du plasma se produisant dans les plasmas H₂/CH₄/CO₂ nécessiterait une approche détaillée par de la modélisation qui devrait inclure également les processus en phase gazeuse et les processus de

surface. Ce n'est pas l'objet de ces travaux de thèse mais malgré tout, afin de rendre compte de la création des espèces clés de croissance et de gravure, des produits des réactions de dissociation des précurseurs gazeux ainsi que de certaines tendances observées, un schéma réactionnel simplifié est discuté dans cette partie.

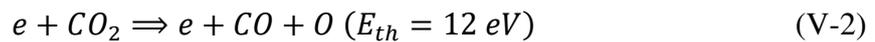
Concernant la dissociation du gaz précurseur principal H₂, l'hydrogène atomique H est produit majoritairement par l'excitation dissociative via l'état électronique $b^3\Sigma_u^+$ au cœur du plasma par la réaction [242] :



Où E_{th} est l'énergie de seuil de la réaction. A la distance de 97 mm des sources, où le plasma est sondé par SOE, l'hydrogène atomique est probablement fourni par diffusion à partir de la zone de production située à proximité des sources coaxiales où les températures atteignent leur maximum [106, 243].

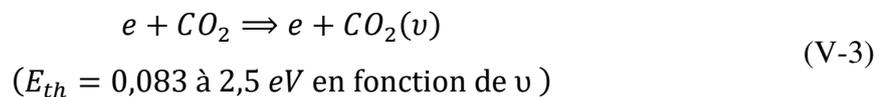
Le degré de dissociation élevé de CO₂ présenté Figure V-11 peut être dû à plusieurs processus qui se produisent dans le plasma à haute densité d'électrons et à haute température électronique, en particulier :

- la dissociation en CO et O par impact d'électrons [244] :

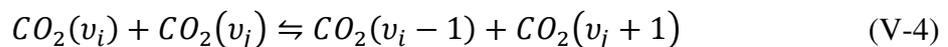


Tandis que d'autres processus d'excitation nécessitant une plus faible énergie d'électrons conduisent à une diminution de la concentration de l'état fondamental de CO₂ :

- l'excitation vibrationnelle par impact d'électrons [245]:



- les collisions vibrationnelle-vibrationnelle (VV) qui peuplent progressivement les niveaux v et conduisent à la dissociation du CO₂ [246]:



Une température des électrons de 1,2 eV a été mesurée dans les travaux de Rayar *et al* [106] dans un réacteur DAA, soit une énergie moyenne de 1,8 eV. Par conséquent, une voie importante de dissociation de CO₂ pourrait provenir de l'excitation vibrationnelle par impact d'électrons, suivie de collisions vibrationnelle-vibrationnelle (VV) qui progressivement peupleraient les niveaux vibrationnels plus élevés. Ce processus mène ensuite à la dissociation des molécules de CO₂ produisant des molécules CO [246]. De plus, comme les mesures de la concentration de CO₂ ont été effectuées sur son état vibrationnel fondamental, elles pourraient conduire à une sous-estimation de la quantité totale de CO₂ présente dans le réacteur car le CO₂ excité dans des états vibrationnels plus élevés n'a pas été pris en compte.

Le CO, principale espèce carbonée et oxygénée dans le plasma avec une concentration entre $8 \cdot 10^{13}$ et $2 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³ en fonction des conditions, est créé selon la réaction (V-2). Pour des valeurs suffisamment élevées de densité et de température électroniques, le CO peut se dissocier en C et O par la réaction suivante [247]:



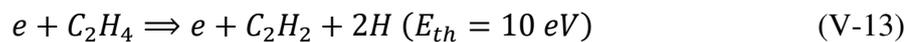
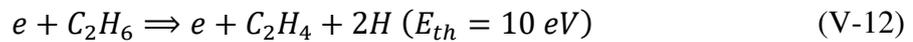
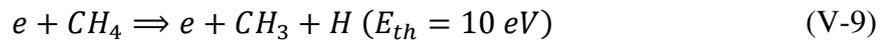
Par conséquent, l'oxygène atomique pourrait être formé principalement par les réactions (V-2) et (V-5) dans la décharge micro-onde. Néanmoins, les fortes concentrations de CO mesurées pourraient indiquer que le processus majoritaire conduisant à la formation de O serait la réaction (V-2). L'oxygène atomique ainsi créé pourrait conduire aux vitesses de croissance et à la pureté élevées des films de DNC par les mécanismes évoqués dans la partie III,1,3,4, et favoriser la formation de OH par exemple selon les réactions (V-6) à (V-8) se produisant en phase gaz [248], ce radical participant aussi à l'amélioration de la pureté des films.



Les espèces oxygénées comme OH et O n'ont pas été sondées lors de cette étude. Cependant, de nombreux travaux [11-13, 96, 249] ont montré la nécessité de la présence de ces espèces oxygénées dans l'élaboration de films de DNC à basse température de haute qualité comme ceux synthétisés dans le réacteur Plasmodie. Il est donc probable que ces espèces soient présentes en quantité dans notre réacteur et nos conditions de dépôt. Elles

pourraient donc représenter une bonne partie des espèces oxygénées non prises en compte pour le bilan de matière (Figure V-16 (b)).

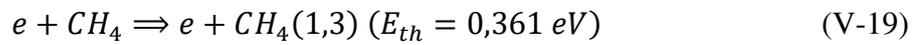
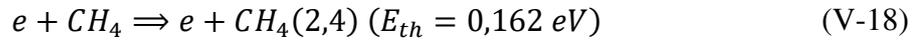
Les processus de croissance, mais aussi, dans une moindre mesure, de gravure, requièrent des espèces fournies par le gaz précurseur CH₄. Ainsi, les processus thermiques et par impact d'électrons impliqués dans la forte conversion du CH₄ conduisent à la formation de CH₃, C₂H₄ et C₂H₆, mais aussi H et H₂, selon le schéma simplifié de réactions successives suivant [202, 241, 250]:



Une des espèces clés permettant la croissance du diamant, le CH₃, est produite par les réactions (V-9) et (V-10). La faible quantité de CH₃ mesurée pourrait être liée à sa forte réactivité, menant par exemple au processus de recombinaison en volume (V-11).

Comme nous l'avons vu à partir de la Figure V-16 (a), la quantité de carbone détectée par les contributions de CO₂, CO, CH₄, CH₃, C₂H₂ et C₂H₆, est inférieure à la quantité totale de carbone introduite. Ainsi, d'autres espèces carbonées, non mesurées, telles que C₂H₅, CH_x (x = 0-2), devraient également être considérées. Les molécules contenant plus de deux atomes de carbone peuvent quant à elle être vraisemblablement négligées. En effet, dans les travaux de Hassouni *et al* [251] portant sur la modélisation de la décharge H₂/CH₄ dans un réacteur à cavité résonnante à pression modérée, étant donné une température de gaz supérieure à 1000 K les molécules contenant plus de 2 atomes de carbone n'ont pas été considérées, ce qui a conduit à des différences de concentrations négligeables avec les résultats obtenus par le biais d'un modèle prenant en compte ces espèces.

En outre, l'état fondamental de CH₄ peut aussi être dépeuplé par excitation vibrationnelle par impact d'électrons nécessitant des énergies de seuil faibles [252]:



En conséquence, la concentration totale de CH₄ estimée à partir des mesures par SA-IR, réalisées sur l'état fondamental de CH₄, pourrait également être sous-estimée.

Le schéma réactionnel simplifié présenté ici permet de rendre compte des processus conduisant à la production des espèces de gravure H, OH et O et de l'une des espèces de croissance le CH₃, par le biais de différents processus thermiques et électroniques. En outre, il permet d'expliquer en partie le fait que les bilans de matière effectués sur le carbone et l'oxygène n'atteignent pas 100 %.

V.3 Comparaison avec le procédé de dépôt de film de DNC en cavité

La dernière partie de cette étude porte sur la comparaison du réacteur Plasmodie fonctionnant à basse pression (< 1 mbar) et du réacteur en cloche à cavité résonnante de type « Bell Jar » (BJ) opérant à une pression modérée (quelques centaines de mbar) [48, 253]. Ces deux réacteurs de dépôt de DNC ont fait l'objet d'une comparaison en termes de caractéristiques des matériaux synthétisés dans le chapitre III, partie III.4. Il a été mis en évidence un certain nombre de similitudes entre les films de DNC déposés et en particulier un mode de croissance comparable menant à des films de DNC texturés. L'analyse des plasmas mis en œuvre dans ses deux réacteurs s'inscrit dans la continuité de la comparaison de ces systèmes de dépôt fonctionnant dans des conditions très différentes mais conduisant tous deux à la croissance de DNC.

Concernant le réacteur Plasmodie, les valeurs de concentrations, de taux de dissociations et de températures du gaz présentées dans cette partie sont celles mesurées par SA-IR et OES à 97 mm des sources plasma dans un mélange gazeux contenant 96,5 % de H₂, 2,5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total de 50 sccm à la pression de 0,35 mbar et une puissance injectée de 3 kW.

S'agissant du réacteur BJ, les résultats présentés sont le fruit de calculs numériques effectués lors de la thèse de Delphine Monéger [65] effectuée au LSPM et portant sur l'étude du réacteur BJ utilisé pour la croissance de DNC à haute température et à pression modérée. Dans ces travaux, un modèle plasma axial 1D a été développé afin de décrire les décharges MW en cavité résonnante fonctionnant dans un mélange gazeux Ar/H₂/CH₄. Une description complète de ce modèle tenant compte du non équilibre thermique, de la distribution non-Maxwellienne de l'EEDF par la résolution de l'équation de Boltzmann des électrons, et considérant 38 espèces impliquées dans 147 réactions chimiques, est donnée dans les références [65, 236, 251]. Il convient de rappeler que dans ce modèle les espèces carbonées contenant plus de 2 atomes de carbone n'ont pas été considérées. Ce modèle a été validé par des mesures expérimentales réalisées par SA, SOE et actinométrie [65, 236, 238, 251, 254-256]. Les données utilisées pour la comparaison avec le réacteur Plasmodie ont été calculées à 1 mm au-dessus de la surface du substrat porté à une température de 900 °C pour un mélange gazeux à la pression de 200 mbar contenant 96 % d'Ar, 3 % de H₂ et 1 % de CH₄, dont le débit total est de 250 sccm et avec une puissance micro-onde injectée de 600 W. Ces

conditions expérimentales correspondent aux paramètres d'entrée du procédé, optimisés pour la croissance de films de DNC dans ce réacteur.

V.3.1 Température du gaz et des électrons

Pour le réacteur BJ et les conditions de croissance considérées, la température des électrons T_e a été estimée à environ 0,4 eV (4400 K) à une distance de 1 mm de la surface du substrat, pour une densité électronique d'environ $1,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ [65]. Pour les plasmas créés dans un réacteur DAA dans de l'hydrogène moléculaire pur à 1,4 kW et 0,30 mbar, la température et la densité des électrons ont été mesurées par sonde de Langmuir à 1,2 eV (14 000 K) et $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, respectivement, à 2 cm des sources micro-ondes [50]. Pour la puissance micro-ondes de 3 kW et le mélange de gaz précurseur utilisés dans nos conditions de croissance, une forte diminution de la température et de la densité des électrons en fonction de la distance par rapport aux sources micro-ondes est probable, comme cela a été montré dans le cas d'un plasma d'argon dans la référence [243]. Par conséquent, à 97 mm des sources dans le réacteur Plasmodie, la température et la densité des électrons sont probablement inférieures ou égales aux valeurs calculées pour le réacteur BJ.

Une température du gaz dans le réacteur BJ de 2100 K a été déterminée à 1 mm de la surface du substrat, alors que dans le cœur du plasma elle a été estimée à 4000 K par modélisation et entre 3500 et 4000 K par des mesures expérimentales [236, 253]. En raison de la pression modérée utilisée dans le BJ pour ces conditions de dépôt (200 mbar), les calculs de modélisation et les mesures supposent un équilibre thermique entre la translation, la rotation et la vibration des espèces lourdes. Dans le réacteur Plasmodie, la température du gaz dans le plasma a été précédemment évaluée entre $600 \pm 100 \text{ K}$ à 97 mm des sources de micro-ondes, ce qui est nettement inférieur à la valeur de 2000 K déterminée pour le réacteur BJ. Un écart aussi élevé entre les deux réacteurs doit influencer fortement la chimie du plasma et les mécanismes de réaction à proximité de la surface du substrat.

Ainsi, pour le réacteur BJ, la cinétique du plasma est principalement due aux réactions chimiques engendrées par les processus collisionnels entre les espèces lourdes (voie thermique). En revanche, la T_g relativement faible dans le réacteur Plasmodie, conduit probablement à une plus faible production d'espèces clés par les processus thermiques, les processus électroniques étant a priori majoritaires.

V.3.2 Concentration des espèces

Dans le réacteur BJ, C₂H₂ et H, font partie des espèces prédominantes, avec des concentrations de $4,1 \cdot 10^{15}$ et $4,9 \cdot 10^{15}$ molécules.cm⁻³, respectivement. Concernant H₂, cela correspond à un degré de dissociation d'environ 12%. La plus faible concentration est calculée pour C₂H₆ avec une valeur de $4,9 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³. Une concentration de CH₄ de $1 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ près de la surface, correspondant à un coefficient de dissociation supérieur à 99 %, est observée. Une concentration de $4 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est obtenue pour CH₃. Prenant en compte les espèces carbonées considérées dans ce modèle, le bilan de matière sur le carbone atteint presque 100 %. Cela montre que la prise en compte des espèces carbonées avec plus de deux atomes de carbone n'est pas nécessaire pour une bonne description de ce type de plasma. La forte dissociation observée pour la décharge micro-onde dans le réacteur BJ provient de la température de gaz très élevée atteinte dans les plasmas riches en argon, comme indiqué dans des travaux antérieurs [236, 253].

La concentration de H de $2,2 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³ estimée dans le réacteur Plasmodie est inférieure d'un ordre de grandeur à la valeur calculée dans le réacteur BJ. La diminution de la densité peut être liée à la faible pression de travail de 0,35 mbar dans le réacteur par rapport à la pression de 200 mbar dans le réacteur BJ. Cependant, cela correspond à un degré de dissociation de l'hydrogène d'environ 5%, ce qui est également inférieur à celui des conditions de croissance du DNC dans le réacteur BJ utilisant le mélange de gaz Ar/H₂/CH₄. Toutefois il est comparable à celui obtenu dans le réacteur BJ pour un mélange de gaz H₂/CH₄ employé pour la synthèse de films de diamant polycristallin [237]. Le réacteur Plasmodie est donc relativement efficace en ce qui concerne le processus de dissociation de l'hydrogène, en dépit d'un volume de plasma plus important par rapport au système à cavité BJ.

Notons que la densité de CH₃, espèce potentielle de croissance, mesurée à $1,1 \cdot 10^{12}$ molécules.cm⁻³ est légèrement inférieure à la valeur calculée dans le réacteur BJ. En revanche, des écarts significatifs sont notés concernant CH₄ et C₂H₂. Pour CH₄ une concentration de $1,7 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³ d'un ordre de grandeur supérieure à celle calculée dans le réacteur BJ est constatée. Cela semble se confirmer au regard des taux de dissociation de 90 % et supérieur à 99 % obtenus pour le réacteur Plasmodie et le réacteur BJ, respectivement. Cela pourrait être lié aux différences de T_g et T_e, mesurées et calculées dans les deux réacteurs, qui influencent les processus de dissociation mais également au fait que dans le réacteur

Plasmodie les mesures prennent aussi en compte la densité de CH₄ à l'extérieur du plasma. Le C₂H₂ a une concentration, dans le réacteur Plasmodie, de $1,2 \cdot 10^{13}$ molécules.cm⁻³, inférieure de deux ordres de grandeur à la valeur déterminée dans le réacteur BJ. Enfin, la concentration de la molécule stable C₂H₆ de $3,1 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³, est bien plus élevée dans le réacteur Plasmodie que dans le réacteur BJ. Les différences de concentrations observées entre les deux réacteurs pour les espèces stables CH₄, C₂H₂ et C₂H₆ pourraient aussi être dues au fait que les techniques spectroscopiques utilisées sur le réacteur Plasmodie, ont sondé également la composition du gaz dans les régions extérieures du plasma, ce qui représentait environ 50% de la longueur d'absorption (Figure V-10).

Une différence de mécanismes de production des espèces clés de croissance et de gravure conduisant à une composition différente du mélange gazeux au niveau du substrat dans les deux réacteurs a été mise en évidence. La concentration plus faible de H dans le réacteur Plasmodie devrait conduire à une plus forte proportion de phase graphitique dans les films synthétisés, ce qui, comme montré dans le chapitre III paragraphe III,3,2, n'est pas le cas. Par conséquent, la présence de O et OH, dans le réacteur Plasmodie, semble compenser le déficit en H par rapport au réacteur BJ. Toutefois, malgré la différence de chimie du plasma observée la concentration de l'espèce de croissance conventionnelle CH₃ est comparable dans les deux réacteurs de dépôt de DNC.

Conclusions

L'étude du plasma par spectroscopie optique d'émission et d'absorption a permis de mettre en évidence de fortes différences de températures dans le réacteur Plasmodie en fonction des espèces sondées, montrant que les multiples espèces atomiques et moléculaires, dans leurs états fondamentaux et excités se situaient dans différentes régions du réacteur et du plasma.

La présence de zones chaude et froide dans l'enceinte du réacteur, dont les températures caractéristiques sont de 1000 ± 100 K et 350 ± 50 K, a été mise en évidence dans ces travaux. La température du gaz de la décharge a été estimée à 600 ± 100 K à 97 mm des sources plasma.

Les concentrations des espèces H₂, CH₄, CO₂, CO ($v = 0, 1, 2$), C₂H₂, C₂H₆, CH₃ et H ont été mesurées entre 10^{11} et 10^{15} molécules.cm⁻³. Les densités les plus élevées ont été mesurées pour H et CO avec des concentrations de $2 \cdot 10^{14}$ et $0,5-1,5 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³, respectivement. Le fait que les bilans de matière sur le carbone et l'oxygène ne soient pas de 100 % indique que d'autres espèces hydrocarbonées et oxygénées, qui n'ont pas été sondées, sont présentes en quantités non négligeables.

Dans le réacteur Plasmodie, H et CO sont les principales espèces. Ce système, permettant d'atteindre des taux de dissociation de 5 % et 95 % pour H₂ et CO₂, respectivement, est donc très efficace en termes de dissociation des précurseur d'espèces de gravure. En raison du degré de dissociation très élevé du CO₂, le CO peut constituer une source importante d'atomes d'oxygène et de radicaux OH, qui peuvent jouer un rôle crucial dans le processus de croissance du DNC à basse température. Enfin, la concentration de CH₃, l'une des probables espèces de croissance, est du même ordre de grandeur que dans le cas du réacteur BJ.

Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient l'amélioration de la compréhension et de la maîtrise du procédé de croissance de films de DNC à basse température un réacteur micro-onde à plasma distribué. Ceux-ci ont été atteints en suivant deux axes de travail : une étude « matériau » visant à étudier les mécanismes germination et de croissance et les caractéristiques des films de DNC élaborés ; une étude « plasma » s'intéressant au diagnostic des décharges basse pression $H_2/CH_4/CO_2$ utilisées pour la croissance.

Un premier chapitre nous a permis de présenter les applications mettant à profit les principales propriétés du diamant. Les mécanismes conduisant à la croissance du diamant par les procédés MWPCVD, ainsi que le rôle des espèces de croissance et de gravure impliquées, ont été rappelés. Les phénomènes fondamentaux relatifs à la croissance de films de diamant polycristallin, de l'étape de germination jusqu'à la formation de films continus et texturés ont été présentés. Puis, les mécanismes de germination secondaire menant à la formation de films de DNC ont été exposés. La présentation des enjeux de la croissance des films de DNC à basse température et des procédés de synthèse existant a permis d'aborder les spécificités du mélange $H_2/CH_4/CO_2$ et de situer dans son contexte le réacteur Plasmodie étudié au cours de nos travaux de thèse. Ces divers éléments nous ont permis d'introduire clairement les différents objectifs scientifiques et contextuels relatifs à notre travail.

Dans le deuxième chapitre, le réacteur de dépôt par CVD assistée par plasma micro-onde distribué et l'ensemble de ses périphériques, ainsi que les protocoles expérimentaux de prétraitements et de synthèse ont été présentés. Les principes théoriques de chaque technique de caractérisation ont été détaillés et leurs applications concernant le DNC ont été illustrées. Les principes de la méthode de caractérisation *in situ* par LRI a été spécifiquement développée, en particulier dans le cadre de sa mise en œuvre pour la mesure de densité de nucléation des dépôts de DNC.

Le troisième chapitre a été consacré dans une première partie à l'étude de l'influence de la pression et de la distance entre les sources et le porte substrat sur les caractéristiques des films de DNC élaborés à 400 °C. Une condition de synthèse optimisée a été mise en évidence. Ces paramètres optimisés, comprenant un mélange gazeux composé de 96,5 % de H_2 , 2,5 % de CH_4 et 1 % de CO_2 pour un débit total de 50 sccm à la pression de 0,35 mbar, une

puissance micro-onde de 3 kW et une distance entre le substrat et les sources de 95 mm ont permis de déposer des films DNC à la vitesse de 35 nm.h⁻¹ avec une rugosité de 15 nm, une taille de grains de 17 nm et une proportion de sp³ supérieure à 80 %. Les mesures de résistance électrique, comprises entre 0,08 et 900 kΩ, ont mis en évidence l'effet important du changement de morphologie et de la taille de gains sur les propriétés électriques des films. La technique de la LRI combinée à une modélisation de la croissance avant l'étape de coalescence a permis de mesurer les densités de nucléation, obtenues par 4 méthodes de prétraitement, comprises entre 7·10⁹ et 7·10¹⁰ cm⁻². Une comparaison entre le réacteur Plasmodie et le réacteur BJ a montré que malgré des différences de mécanismes de nucléations secondaire les films de DNC élaborés ont des caractéristiques comparable notamment une taille de grains d'environ 20 nm et un axe de fibre <110>. La faisabilité du dépôt à 130 °C a été établie et l'augmentation de la rugosité des films, atteignant 28 nm, et la diminution de la vitesse de croissance, jusqu'à 5 nm.h⁻¹, a été discuté en termes de réaction de surface et de modifications de la composition du plasma. La rugosité des films a néanmoins pu être améliorée, passant de 28 à 12 nm, par une réduction de la vitesse de germination secondaire par le biais de la diminution de la teneur en CH₄ mélange gazeux. L'analyse des aspects énergétiques et cinétiques de la croissance a montré que la conception particulière du réacteur Plasmodie permet à ce procédé de croissance d'être très efficace pour déposer du DNC à basse et très basse température eu égard aux énergies d'activation de 3,2 et 1,3 kcal.mol⁻¹ calculée pour les gammes de température 300-600 et 130-400 °C. La faisabilité de la croissance sur du Si₃N₄ a été démontrée. Les vitesses de croissance et les microstructures des films sont indépendantes du type de substrat et des méthodes de prétraitements utilisées. Des dépôts de films de DNC ont été obtenus avec succès sur de l'inox en associant l'utilisation d'une couche barrière de chrome et des conditions de croissance particulières en 2 étapes. Enfin, la faisabilité de dépôt de films de DNC sur un substrat de PTFE a été démontrée à 130 °C.

Dans le chapitre IV, le spectromètre, le système d'acquisition et le montage optique utilisés pour la spectroscopie optique d'émission ont été exposés. Des éléments théoriques permettant le calcul de la température rotationnelle et du coefficient de dissociation de H₂ ont été discutés. Les deux types de sources de rayonnement IR ainsi que les dispositifs optiques permettant de sonder *quasi*-simultanément le CH₃, le CH₄, le C₂H₂, le C₂H₆, le CO₂ et le CO

par SA-IR ont été présentés. Enfin, les principes théoriques exploités afin d'obtenir la concentration des espèces et de mesurer les différentes températures ont été exposés.

La chapitre V a été consacré au diagnostic des décharges H₂/CH₄/CO₂. Nous avons montré que les multiples espèces atomiques et moléculaires se situaient dans différentes régions du réacteur montrant la présence de zones chaude et froide dans l'enceinte du réacteur, dont les températures caractéristiques sont de 1000±100K et 350±50 K. La température du gaz de la décharge a été estimée à 600±100 K à 97 mm des sources plasma. Un équilibre rotation-translation est atteint pour CO ($v = 0, 1, 2$). Des concentrations des espèces H₂, CH₄, CO₂, CO ($v = 0, 1, 2$), C₂H₂, C₂H₆, CH₃ et H entre 10¹¹ et 10¹⁵ molécules.cm⁻³ ont été évaluées. Les densités les plus élevées ont été mesurées pour H et CO avec des concentrations de 2·10¹⁴ et 0,5-1,5·10¹⁴ molécules.cm⁻³, respectivement. Ce système, permettant d'atteindre des taux de dissociation de 5 % et 95 % pour H₂ et CO₂, respectivement, est donc très efficace en termes de dissociation des précurseur d'espèces de gravure. L'intégralité du carbone et de l'oxygène injecté dans le réacteur n'a pas été détectée dans le bilan des espèces sondées montrant probablement la présence d'autre espèces clés de croissance et de gravure comme CH_x ($x = 0, 1, 2$), O et OH en quantité significative. Enfin, une concentration de CH₃, de 1·10¹² molécules.cm⁻³, du même ordre de grandeur que dans le cas du réacteur BJ (4·10¹² molécules.cm⁻³) a été mesuré, bien que les différences entre les températures du gaz et les températures électroniques des deux réacteurs semblent montrer que les processus menant à la création des espèces sont différents.

Les perspectives de ces travaux sont diverses et concernent les deux axes d'études « matériau » et « plasma ».

Ainsi, il s'agira d'apporter des modifications aux méthodes d'ensemencement et au protocole de prétraitement en plasma de manière à améliorer l'adhérence des films. La mise en place d'un porte substrat refroidi devrait permettre d'abaisser la température de dépôt dans la gamme 50-300 °C sans pour autant avoir besoin de diminuer la puissance micro-onde, ce qui permettra de maintenir une forte réactivité du plasma. Un protocole spécifique de prétraitement et de dépôt dédié à l'élaboration de DNC sur le PTFE devra être établi afin de ne pas dégrader sa surface. La capacité du réacteur à déposer du DNC à très basse température sur différents substrats pourra être mise à profit afin de d'élaborer des films directement sur des dispositifs électroniques comme des dispositifs WLAW.

Concernant le plasma, l'évaluation de la densité et de la température des électrons en fonction des coordonnées spatiales pourrait apporter des informations sur les mécanismes de création des espèces clés menant à une meilleure compréhension de ce type de décharge basse pression. De plus, une modélisation de la décharge plasma en $H_2/CH_4/CO_2$ pourrait fournir des informations sur la distribution des densités des espèces d'intérêt dans le réacteur et contribuer à l'optimisation du procédé.

ANNEXES

A.1 REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE S DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE

$$R_s^{\text{sys}} = \frac{(X_s^2 + Y_s^2)\exp(v_2\eta_\lambda) + (Z_s^2 + W_s^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + A_s \cos(u_2\eta_\lambda) + B_s \sin(u_2\eta_\lambda)}{\exp(v_2\eta_\lambda) + (X_s^2 + Y_s^2)(Z_s^2 + W_s^2)\exp(-v_2\eta_\lambda) + C_s \cos(u_2\eta_\lambda) + D_s \sin(u_2\eta_\lambda)}$$

avec

$$X_s = \frac{n_1^2 \cos^2 \theta_1 - u_2^2 - v_2^2}{(n_1 \cos \theta_1 + u_2)^2 + v_2^2} \quad \text{et} \quad Y_s = \frac{-2n_1 \cos \theta_1 v_2}{(n_1 \cos \theta_1 + u_2)^2 + v_2^2}$$

$$Z_s = \frac{u_2^2 - u_3^2 + v_2^2 - v_3^2}{(u_2 + u_3)^2 + (v_2 + v_3)^2} \quad \text{et} \quad W_s = \frac{2(u_3 v_2 - u_2 v_3)}{(u_2 + u_3)^2 + (v_2 + v_3)^2}$$

$$A_s = 2(X_s Z_s + Y_s W_s) \quad \text{et} \quad B_s = 2(Y_s Z_s - X_s W_s)$$

$$C_s = 2(X_s Z_s - Y_s W_s) \quad \text{et} \quad D_s = -2(X_s W_s + Y_s Z_s)$$

A.2 REFLECTIVITE POUR LA COMPOSANTE P DU CHAMP ELECTRIQUE DE L'ONDE INCIDENTE

$$Rp_{\lambda}^{yy} = \frac{(Xp^2 + Yp^2)\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (Zp^2 + Wp^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + Ap \cos(u_2\eta_{\lambda}) + Bp \sin(u_2\eta_{\lambda})}{\exp(v_2\eta_{\lambda}) + (Xp^2 + Yp^2)(Zp^2 + Wp^2)\exp(-v_2\eta_{\lambda}) + Cp \cos(u_2\eta_{\lambda}) + Dp \sin(u_2\eta_{\lambda})}$$

avec

$$Xp = \frac{-n_1^2(u_2^2 + v_2^2) + (1 + \kappa_2^2)n_2^4 \cos^2 \theta_1}{(n_1v_2 + 2\kappa_2n_2^2 \cos \theta_1)^2 + (n_1u_2 + (1 - \kappa_2^2)n_2^2 \cos \theta_1)^2}$$

$$Yp = \frac{2n_1n_2^2 \cos \theta_1(2\kappa_2u_2 + (\kappa_2^2 - 1)v_2)}{(n_1v_2 + 2\kappa_2n_2^2 \cos \theta_1)^2 + (n_1u_2 + (1 - \kappa_2^2)n_2^2 \cos \theta_1)^2}$$

$$Zp = \frac{(1 + \kappa_3^2)n_3^4(u_2^2 + v_2^2) - (1 + \kappa_2^2)n_2^4(u_3^2 + v_3^2)}{(n_3^2(u_2 - \kappa_3^2u_2 - 2\kappa_3v_2) + n_2^2(u_3 - \kappa_2^2u_3 - 2\kappa_2v_3))^2 + (n_3^2(2\kappa_3u_2 + v_2 - \kappa_3^2v_2) + n_2^2(2\kappa_2u_3 + v_3 - \kappa_2^2v_3))^2}$$

$$Wp = \frac{2n_2^2n_3^2(-2(\kappa_2 - \kappa_3)(1 + \kappa_2\kappa_3)u_2u_3 + (1 + \kappa_2(\kappa_3 - 1) + \kappa_3)(1 + \kappa_2 + (\kappa_2 - 1)\kappa_3)u_3v_2)}{(n_3^2(u_2 - \kappa_3^2u_2 - 2\kappa_3v_2) + n_2^2(u_3 - \kappa_2^2u_3 - 2\kappa_2v_3))^2 + (n_3^2(2\kappa_3u_2 + v_2 - \kappa_3^2v_2) + n_2^2(2\kappa_2u_3 + v_3 - \kappa_2^2v_3))^2} - \frac{2n_2^2n_3^2((1 + \kappa_2(\kappa_3 - 1) + \kappa_3)(1 + \kappa_2 + (\kappa_2 - 1)\kappa_3)u_2 + 2(\kappa_2 - \kappa_3)(1 + \kappa_2\kappa_3)v_2)v_3}{(n_3^2(u_2 - \kappa_3^2u_2 - 2\kappa_3v_2) + n_2^2(u_3 - \kappa_2^2u_3 - 2\kappa_2v_3))^2 + (n_3^2(2\kappa_3u_2 + v_2 - \kappa_3^2v_2) + n_2^2(2\kappa_2u_3 + v_3 - \kappa_2^2v_3))^2}$$

$$Ap = 2(XpZp + YpWp) \text{ et } Bp = 2(YpZp - XpWp)$$

$$Cp = 2(XpZp - YpWp) \text{ et } Dp = -2(XpWp + YpZp)$$

A.3 DONNEES SPECTROSCOPIQUE DU CO

Tableau 0-1 : Données spectroscopiques de CO: transition rotationnelle et vibrationnelle, position spectrale, force de raie, coefficient d'Einstein et énergie de l'état bas.

Transition rotationnelle	Transition vibrationnelle	Position spectrale [cm ⁻¹]	Force de raie [cm.molécule ⁻¹]	Coefficient d'Einstein [s ⁻¹]	Energie de l'état bas [cm ⁻¹]
P(15)	1←0	2082,0023	1,464·10 ⁻¹⁹	16,89	663,35
P(13)	1←0	2090,6087	2,189·10 ⁻¹⁹	17,19	503,13
P(9)	1←0	2107,4232	3,607·10 ⁻¹⁹	17,93	248,87
P(8)	1←0	2111,543	3,801·10 ⁻¹⁹	18,17	199,11
P(7)	1←0	2115,629	3,87·10 ⁻¹⁹	18,45	154,87
P(5)	1←0	2123,6988	3,539·10 ⁻¹⁹	19,26	82,97
P(3)	1←0	2131,6316	2,522·10 ⁻¹⁹	21,04	33,19
P(1)	1←0	2139,4261	9,268·10 ⁻²⁰	35,46	5,53
R(0)	1←0	2147,0811	9,48·10 ⁻²⁰	11,95	0
R(1)	1←0	2150,856	1,865·10 ⁻¹⁹	14,42	5,53
R(2)	1←0	2154,5956	2,7·10 ⁻¹⁹	15,54	16,59
R(3)	1←0	2158,2997	3,41·10 ⁻¹⁹	16,2	33,19
R(5)	1←0	2165,601	4,34·10 ⁻¹⁹	17	82,97
R(7)	1←0	2172,7588	4,556·10 ⁻¹⁹	17,52	154,87
R(9)	1←0	2179,7719	4,162·10 ⁻¹⁹	17,91	248,87
R(14)	1←0	2196,6637	2,056·10 ⁻¹⁹	18,66	580,49
P(9)	2←1	2081,2583	3,143·10 ⁻²³	34,48	3330,30
P(7)	2←1	2089,394	2,292·10 ⁻²³	35,48	3237,15
P(5)	2←1	2097,3938	2,091·10 ⁻²³	37,04	3165,90
P(3)	2←1	2105,2566	1,488·10 ⁻²³	40,46	3116,57
P(2)	2←1	2109,1362	1,051·10 ⁻²³	45,21	3100,13
P(1)	2←1	2112,981	5,463·10 ⁻²⁴	68,19	3089,17
R(1)	2←1	2124,306	1,099·10 ⁻²³	27,73	3089,17
R(3)	2←1	2131,6797	2,011·10 ⁻²³	31,14	3116,57
R(5)	2←1	2138,911	2,563·10 ⁻²³	32,69	3165,90
R(7)	2←1	2145,9988	2,697·10 ⁻²³	33,68	3237,15
R(8)	2←1	2149,4885	2,621·10 ⁻²³	34,07	3280,98
R(9)	2←1	2152,9419	2,47·10 ⁻²³	34,43	3330,30
R(11)	2←1	2159,7391	2,017·10 ⁻²³	35,05	3445,33
R(13)	2←1	2166,3893	1,487·10 ⁻²³	35,6	3582,24
R(14)	2←1	2169,6589	1,232·10 ⁻²³	35,86	3658,89
R(15)	2←1	2172,8912	9,978·10 ⁻²⁴	36,1	3741,00
R(17)	2←1	2179,2437	6,121·10 ⁻²⁴	36,57	3921,58
R(3)	3←2	2105,1255	1,011·10 ⁻²⁷	44,88	6161,86
R(4)	3←2	2108,7241	1,177·10 ⁻²⁷	46,14	6183,59
R(5)	3←2	2112,2869	1,291·10 ⁻²⁷	47,09	6210,74
R(6)	3←2	2115,8138	1,351·10 ⁻²⁷	47,86	6243,33
R(13)	3←2	2139,4853	7,583·10 ⁻²⁸	51,27	6623,25
R(15)	3←2	2145,9173	5,112·10 ⁻²⁸	51,99	6780,54
R(19)	3←2	2158,332	1,786·10 ⁻²⁸	53,28	7159,98
R(23)	3←2	2170,1397	4,474·10 ⁻²⁹	54,46	7625,68
R(6)	4←3	2089,222	6,72·10 ⁻³²	59,64	9249,85
R(13)	4←3	2112,649	3,815·10 ⁻³²	63,87	9626,25
R(14)	4←3	2115,8487	3,175·10 ⁻³²	64,31	9701,49
R(19)	4←3	2131,2859	9,131·10 ⁻³³	66,34	10158,00

A.4 DONNEES SPECTROSCOPIQUE COMPLÉMENTAIRES DES ESPÈCES SONDEES

Tableau 0-2 : Données spectroscopiques des espèces sondées : position spectrale, transition vibrationnelle et transition rotationnelle.

Espèces	Position spectrale [cm^{-1}]	Transition vibrationnelle	Transition rotationnelle
CH_3 , Q(3,3)	606,120	$\nu_2 \leftarrow$ fondamentale	Q(3,3)
CH_3 , Q(12,12)	612,413	$\nu_2 \leftarrow$ fondamentale	Q(12,12)
CH_4	2988,795	$\nu_3 \leftarrow$ fondamentale	2A1 \leftarrow 3A2
CO, $\nu = 0$	2196,664	1 \leftarrow 0	R(14)
CO, $\nu = 1$	2169,658	2 \leftarrow 1	R(14)
C_2H_2	675,002	$\nu_5 \leftarrow$ fondamentale	P(23)e
CO_2	638,339	$\nu_2 + \nu_3 \leftarrow$ fondamentale	P(38)e

Références bibliographiques

- [1] M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, in "Handbook of industrial diamonds and diamond films", (1997), Marcel Dekker.
- [2] F. Bundy, H.T. Hall, H. Strong, R. Wentorf, "Man-made diamonds", *Nature* **176** (1955) 51-55.
- [3] B. Derjaguin, D. Fedoseev, V. Lukyanovich, B. Spitzin, V. Ryabov, A. Lavrentyev, "Filamentary diamond crystals", *Journal of Crystal Growth* **2** (1968) 380-384.
- [4] W.G. Eversole, Brevet Canadien n°628,257 (1959).
- [5] B. Dischler, C. Wild, "low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications", in, (1998), Springer in Materials Processing.
- [6] P.W. May, "Diamond thin films: a 21st-century material", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **358** (2000) 473-495.
- [7] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, "CVD diamond films from growth to applications", *Current Applied Physics* (2001) 479-496.
- [8] F. Silva, K. Hassouni, X. Bonnin, A. Gicquel, "Microwave engineering of plasma-assisted CVD reactors for diamond deposition", *Journal of Physics: Condensed Matter* **21** (2009) 364202.
- [9] P.W. May, Y.A. Mankelevich, "From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes", *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (2008) 12432-12441.
- [10] F. Mohasseb, Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par des plasmas micro-ondes de CH₄/H₂/Ar, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, CNRS-UPR 3407, Villetaneuse, CNRS UPR-3407, Université Paris 13, 2004.
- [11] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, "Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition", *New Diamond and Frontier Carbon Technology* **16** (2006) 347-346.
- [12] J. Vlček, F. Fendrych, A. Taylor, I. Kratochvílová, L. Fekete, M. Nesládek, M. Liehr, "Novel Concepts for Low-pressure, Low-temperature Nanodiamond Growth Using MW-linear Antenna Plasma Sources", *MRS Online Proceedings Library Archive* **1203** (2009).
- [13] T. Izak, O. Babchenko, M. Varga, S. Potocky, A. Kromka, "Low temperature diamond growth by linear antenna plasma CVD over large area", *physica status solidi (b)* **249** (2012) 2600-2603.
- [14] J.M. Zazula, On graphite transformations at high temperature and pressure induced by absorption of the LHC beam, CERN-LHC-Project-Note-78, 1997.
- [15] A. Bongrain, E. Scorsoni, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Gesset, S. Saada, P. Bergonzo, "Selective nucleation in silicon moulds for diamond MEMS fabrication", *Journal of Micromechanics and Microengineering* **19** (2009) 074015.
- [16] B. Lux, R. Haubner, "CVD Diamond for Cutting Tools", in "low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild, (1998), Springer in Materials Processing.

- [17] C. Abreu, M. Amaral, F. Oliveira, J. Gomes, R. Silva, "HFCVD nanocrystalline diamond coatings for tribo-applications in the presence of water", *Diamond and Related Materials* **18** (2009) 271-275.
- [18] J. Gracio, Q. Fan, J. Madaleno, "Diamond growth by chemical vapour deposition", *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 374017.
- [19] M. Pomorski, M. Ciobanu, C. Mer, M. Rebisz-Pomorska, D. Tromson, P. Bergonzo, "Position-sensitive radiation detectors made of single crystal CVD diamond", *physica status solidi (a)* **206** (2009) 2109-2114.
- [20] V.V. Zhirnov, J.J. Hren, "Applications of diamond in electron beam devices", in "Properties, growth and applications of diamond", AJ Neves, Maria Helena Nazaré, (2001), INSPEC.
- [21] G.Z. Cao, "Nitrogen and phosphorus doping in CVD diamond", in "Properties, growth and applications of diamond", AJ Neves, Maria Helena Nazaré, (2001), INSPEC.
- [22] S. Koizumi, M. Suzuki, "n-Type doping of diamond", *physica status solidi (a)* **203** (2006) 3358-3366.
- [23] C. Johnston, A. Crossley, M. Werner, P.R. Chalker, "Boron doping and characterisation of diamond", in "Properties, growth and applications of diamond", AJ Neves, Maria Helena Nazaré, (2001), INSPEC.
- [24] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Gicquel, "Growth of large size diamond single crystals by plasma assisted chemical vapour deposition: Recent achievements and remaining challenges", *Comptes rendus physique* **14** (2013) 169-184.
- [25] A. Tallaire, J. Achard, A. Boussadi, O. Brinza, A. Gicquel, I. Kupriyanov, Y. Palyanov, G. Sakr, J. Barjon, "High quality thick CVD diamond films homoepitaxially grown on (111)-oriented substrates", *Diamond and Related Materials* **41** (2014) 34-40.
- [26] R. Issaoui, J. Achard, A. Tallaire, F. Silva, A. Gicquel, R. Bisaro, B. Servet, G. Garry, J. Barjon, "Evaluation of freestanding boron-doped diamond grown by chemical vapour deposition as substrates for vertical power electronic devices", *Applied Physics Letters* **100** (2012) 122109.
- [27] A. Kraft, "Doped diamond: a compact review on a new, versatile electrode material", *Int. J. Electrochem. Sci* **2** (2007) 355-385.
- [28] J. Achard, F. Silva, R. Issaoui, O. Brinza, A. Tallaire, H. Schneider, K. Isoird, H. Ding, S. Koné, M. Pinault, "Thick boron doped diamond single crystals for high power electronics", *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 145-152.
- [29] E. Wörner, "Thermal Properties and Applications of CVD Diamond", in "low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild, (1998), Springer in Materials Processing.
- [30] J. Hartmann, M. Reichling, "Thermal transport in diamond", in "Properties, growth and applications of diamond", A. J. Neves, M. H. Nazaré, (2001), INSPEC.
- [31] V. Goyal, A.V. Sumant, D. Teweldebrhan, A.A. Balandin, "Direct Low-Temperature Integration of Nanocrystalline Diamond with GaN Substrates for Improved Thermal Management of High-Power Electronics", *Advanced Functional Materials* **22** (2012) 1525-1530.
- [32] C. Wild, P. Koidl, "Optical properties of diamond and applications as radiation windows", in "Properties, growth and applications of diamond", AJ Neves, Maria Helena Nazaré, (2001), INSPEC.

- [33] C. Wild, "CVD Diamond for Optical Windows", in "low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild, (1998), Springer in Materials Processing.
- [34] S.F. Mitura, K. Mitura, P. Niedzielski, P. Louda, V.V. Danilenko, "Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **16** (2006) 9-16.
- [35] A. Krüger, "Hard and soft: biofunctionalized diamond", *Angewandte Chemie International Edition* **45** (2006) 6426-6427.
- [36] O.A. Shenderova, G.E. McGuire, "Science and engineering of nanodiamond particle surfaces for biological applications (Review)", *Biointerphases* **10** (2015) 030802.
- [37] P. Arumugam, S. Siddiqui, H. Zeng, J.A. Carlisle, "Nanocrystalline Diamond Biosensors", in "Biosensors Based on Nanomaterials and Nanodevices", Jun Li, Nianqiang Wu, (2013), CRC Press.
- [38] S. Siddiqui, Z. Dai, C.J. Stavis, H. Zeng, N. Moldovan, R.J. Hamers, J.A. Carlisle, P.U. Arumugam, "A quantitative study of detection mechanism of a label-free impedance biosensor using ultrananocrystalline diamond microelectrode array", *Biosensors and Bioelectronics* **35** (2012) 284-290.
- [39] S.I. Shikata, "CVD Diamond for Surface Acoustic Wave Filters", in "low-Pressure Synthetic Diamond Manufacturing and Applications", B. Dischler, C. Wild, (1998), Springer in Materials Processing.
- [40] F. Bénédic, M. Assouar, P. Kirsch, D. Monéger, O. Brinza, O. Elmazria, P. Alnot, A. Gicquel, "Very high frequency SAW devices based on nanocrystalline diamond and aluminum nitride layered structure achieved using e-beam lithography", *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 804-808.
- [41] L.F. Dobrzhinetskaya, "Microdiamonds—Frontier of ultrahigh-pressure metamorphism: A review", *Gondwana Research* **21** (2012) 207-223.
- [42] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti, M. Åström, "NDT breaking the 10 carat barrier: World record faceted and gem-quality synthetic diamonds investigated", *Contributions to Gemology* **15** (2015).
- [43] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, N. Setaka, "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", *Journal of Materials Science* **17** (1982) 3106-3112.
- [44] M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, "Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma", *Journal of Crystal Growth* **62** (1983) 642-644.
- [45] B. Spitsyn, L. Bouilov, B. Derjaguin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", *Journal of Crystal Growth* **52** (1981) 219-226.
- [46] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, "Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition", *physica status solidi (a)* **201** (2004) 2419-2424.
- [47] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cleda, T. Chauveau, "Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 338-344.
- [48] F. Bénédic, M.B. Assouar, F. Mohasseb, O. Elmazria, P. Alnot, A. Gicquel, "Surface acoustic wave devices based on nanocrystalline diamond and aluminium nitride", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 347-353.

- [49] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, A. Gicquel, "Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films", *physica status solidi (a)* **202** (2005) 2059-2065.
- [50] A. Tallaire, A. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M. Newton, A. Edmonds, R. Cruddace, "Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition", *Diamond and Related Materials* **15** (2006) 1700-1707.
- [51] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, A. Tallaire, A. Gicquel, "Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals", *Diamond and Related Materials* **16** (2007) 685-689.
- [52] O. Brinza, J. Achard, F. Silva, X. Bonnin, P. Barroy, K.D. Corte, A. Gicquel, "Dependence of CVD diamond growth rate on substrate orientation as a function of process parameters in the high microwave power density regime", *physica status solidi (a)* **205** (2008) 2114-2120.
- [53] K. Ohtsuka, H. Fukuda, K. Suzuki, A. Sawabe, "Fabrication of epitaxial diamond thin film on iridium", *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (1997) L1214.
- [54] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. Lindner, B. Stritzker, "Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films", *Applied Physics Letters* **78** (2001) 192-194.
- [55] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, M. Fischer, "Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers", *Scientific reports* **7** (2017).
- [56] A. Van der Drift, "Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers", *Philips Res. Rep* **22** (1967) 267-288.
- [57] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, C. Wild, "The reaction of atomic hydrogen with aC: H and diamond films", *Surface and Coatings Technology* **47** (1991) 156-161.
- [58] J.C. Angus, C.C. Hayman, "Low-pressure, metastable growth of diamond and" diamondlike" phases", *Science* **241** (1988) 913-921.
- [59] M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, "The importance of the positively charged surface for the epitaxial growth of diamonds at low pressure", *Japanese Journal of Applied Physics* **26** (1987) L527-L529.
- [60] S.J. Harris, L.R. Martin, "Methyl versus acetylene as diamond growth species", *Journal of Materials Research* **5** (1990) 2313-2319.
- [61] M. Frenklach, K.E. Spear, "Growth mechanism of vapor-deposited diamond", *Journal of Materials Research* **3** (1988) 133-140.
- [62] M. Frenklach, "Molecular processes during vapor phase deposition of diamond", *Carbon* **28** (1990) 759-760.
- [63] D.G. Goodwin, "Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry", *Journal of Applied Physics* **74** (1993) 6888.
- [64] C. Findeling-Dufour, A. Vignes, A. Gicquel, "MWPACVD diamond homoepitaxial growth: role of the plasma and the substrate parameters", *Diamond and Related Materials* **4** (1995) 429-434.

- [65] D. Moneger, "Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par CVD assistée par plasma micro-onde en régimes continu et pulsé: application à la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface", Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, CNRS-UPR 3407, Villetaneuse, CNRS UPR-3407, Université Paris 13, 2009.
- [66] D. Monéger, F. Bénédic, F. Sarry, P. Renard, R. Azouani, O. Elmazria, F. Silva, A. Gicquel, "Versatile properties of nanocrystalline diamond films deposited in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges as a function of process parameters", *physica status solidi (a)* **204** (2007) 2868-2873.
- [67] P. Bruno, F. Bénédic, F. Mohasseb, F. Silva, K. Hassouni, "Effects of substrate temperature on nanocrystalline diamond growth: an in-situ optical study using pyrometric interferometry", *Thin Solid Films* **482** (2005) 50-55.
- [68] F. Silva, F. Bénédic, P. Bruno, A. Gicquel, "Formation of $\langle 110 \rangle$ texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 398-403.
- [69] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédic, F. Silva, K. Hassouni, G. Senesi, "Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 421-425.
- [70] F. Mohasseb, G. Lombardi, F. Bénédic, K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, *Progress in Plasma Processing of Materials* ed P Fauchais and J Amouroux, New York: Begell House, 2003.
- [71] K. Reichelt, "Nucleation and growth of thin films", *Vacuum* **38** (1988) 1083-1099.
- [72] G. Cicala, P. Bruno, F. Bénédic, F. Silva, K. Hassouni, G.S. Senesi, "Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 421-425.
- [73] F. Bénédic, "Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde: contrôles optiques *in situ* et caractérisation des films élaborés", Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications Faculté des Sciences, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2000.
- [74] J.C. Arnault, H.A. Girard, "Diamond Nucleation and Seeding Techniques: Two Complementary Strategies for the Growth of Ultra-thin Diamond Films", in "Nanodiamond ", O. A. Williams, (2014), RSC Nanoscience & Nanotechnology.
- [75] O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", *Chemical Physics Letters* **445** (2007) 255-258.
- [76] A. Kromka, Š. Potocký, J. Čermák, B. Rezek, J. Potměšil, J. Zemek, M. Vaněček, "Early stage of diamond growth at low temperature", *Diamond and Related Materials* **17** (2008) 1252-1255.
- [77] M. Daenen, O.A. Williams, J. D'Haen, K. Haenen, M. Nesládek, "Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates", *physica status solidi (a)* **203** (2006) 3005-3010.
- [78] A.K. Mallik, J.C. Mendes, S.Z. Rotter, S. Bysakh, "Detonation Nanodiamond Seeding Technique For Nucleation Enhancement Of CVD Diamond–Some Experimental Insights", *Advances In Ceramic Science And Engineering* **3** (2014) 36-45.

- [79] K. Hanada, K. Matsuzaki, T. Sano, "Nanocrystalline diamond films fabricated by sol-gel technique", *Surface Science* **601** (2007) 4502-4505.
- [80] A. Taylor, L. Fekete, P. Hubík, A. Jäger, P. Janíček, V. Mortet, J. Mistrík, J. Vacík, "Large area deposition of boron doped nano-crystalline diamond films at low temperatures using microwave plasma enhanced chemical vapour deposition with linear antenna delivery", *Diamond and Related Materials* **47** (2014) 27-34.
- [81] E. Scorsone, S. Saada, J. Arnault, P. Bergonzo, "Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix", *Journal of Applied Physics* **106** (2009) 014908.
- [82] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, "Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films", *Diamond and Related Materials* **2** (1993) 158-168.
- [83] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, "Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology", *Diamond and Related Materials* **3** (1994) 373-381.
- [84] A.R. Badzian, "Defect structure of synthetic diamond and related phases", *Advances in X-ray Analysis* (1987).
- [85] O.A. Williams, "Nanocrystalline diamond", *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 621-640.
- [86] D.M. Gruen, X. Pan, A.R. Krauss, S. Liu, J. Luo, C.M. Foster, "Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films", *Journal of Vacuum Science & Technology A* **12** (1994) 1491-1495.
- [87] P.W. May, J.N. Harvey, J.A. Smith, Y.A. Mankelevich, "Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH₄/H₂ gas mixtures", *Journal of Applied Physics* **99** (2006) 104907.
- [88] P.W. May, M.N.R. Ashfold, Y.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* **101** (2007) 053115.
- [89] T. Izak, O. Babchenko, S. Potocky, Z. Remes, H. Kozak, E. Verveniotis, B. Rezek, A. Kromka, *RSC Nanoscience & Nanotechnology*, 2014, pp. Chapter 13, 290-342.
- [90] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K.W. Leong, "Biomedical applications of polymer-composite materials: a review", *Composites science and technology* **61** (2001) 1189-1224.
- [91] B. Yashiro, M. Shoda, Y. Tomizawa, T. Manaka, N. Hagiwara, "Long-term results of a cardiovascular implantable electronic device wrapped with an expanded polytetrafluoroethylene sheet", *Journal of Artificial Organs* **15** (2012) 244-249.
- [92] S. Askari, G. Chen, F. Lu, "Growth of polycrystalline and nanocrystalline diamond films on pure titanium by microwave plasma assisted CVD process", *Materials research bulletin* **43** (2008) 1086-1092.
- [93] X. Peng, T. Clyne, "Formation and adhesion of hot filament CVD diamond films on titanium substrates", *Thin Solid Films* **293** (1997) 261-269.
- [94] H. Chen, M. Nielsen, C. Gold, R. Dillon, J. DiGregorio, T. Furtak, "Growth of diamond films on stainless steel", *Thin Solid Films* **212** (1992) 169-172.

- [95] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa, "Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition", *Plasma Sources Science and Technology* **19** (2010) 015003.
- [96] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, M. Hasegawa, "Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 °C from low-temperature plasma", *Physical Review B* **82** (2010).
- [97] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvilova, J. Vlcek, V. Rezacova, V. Petrak, Z. Kluiber, L. Fekete, M. Liehr, "Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system", *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 374018.
- [98] J. Vlcek, F. Fendrych, A. Taylor, M. Novotny, M. Liehr, "Pulsed plasmas study of linear antennas microwave CVD system for nanocrystalline diamond film growth", *Journal of Materials Research* **27** (2011) 863-867.
- [99] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, B. Rezek, "Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas", *Vacuum* **86** (2012) 776-779.
- [100] A. Vescan, W. Ebert, T.H. Borst, E. Kohn, "Electrical characterisation of diamond resistors etched by RIE", *DRM* (1996) 747-751.
- [101] M. Ihara, H. Maeno, K. Miyamoto, H. Komiyama, "Low-temperature deposition of diamond in a temperature range from 70°C to 700°C", *Diamond and Related Materials* (1992) 187-190.
- [102] S.J. Harris, A.M. Weiner, "Effects of oxygen on diamond growth", *Applied Physics Letters* **55** (1989) 2179.
- [103] J. Stiegler, T. Lang, M. Nygard-Ferguson, Y. von Kaenel, E. Blank, "Low temperature limits of diamond film growth by microwave plasma-assisted CVD", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 226-230.
- [104] L. Latrasse, Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2006.
- [105] H.A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, C. Provent, A. Gicquel, "Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor", *Diamond and Related Materials* **47** (2014) 58-65.
- [106] M. Rayar, H. Le Quoc, A. Lacoste, L. Latrasse, J. Pelletier, "Characterization of hydrogen microwave plasmas produced by elementary sources in matrix configuration", *Plasma Sources Science and Technology* **18** (2009) 025013.
- [107] T. Boudjemaa, Stage de Master, Etude de la nucléation du diamant sur silicium par CVD assisté par plasma micro-onde, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM, CNRS-UPR 3407, Villetaneuse, CNRS UPR-3407, Université Paris 13, 2010.
- [108] J. Czochralski, "Measuring the velocity of crystallisation of metals", *Z. Phys. Chem* **92** (1918) 219-221.
- [109] T. Petit, H. Yuzawa, M. Nagasaka, R. Yamanoi, E. Osawa, N. Kosugi, E.F. Aziz, "Probing interfacial water on nanodiamonds in colloidal dispersion", *The journal of physical chemistry letters* **6** (2015) 2909-2912.

- [110] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement", Techniques de l'Ingénieur **P865** (2013).
- [111] B. Lux, R. Haubner, H. Holzer, R.C. De Vries, "Natural and synthetic polycrystalline diamond with emphasis on ballas: Ballas Radially grown polycrystalline diamonds?", International Journal of Refractory Metals & Hard Materials **15** (1997) 263-288.
- [112] TEM commercialisé par JEOL, www.stem.lps.u-psud.fr.
- [113] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, "Atomic force microscope", Physical Review Letters **56** (1986) 930.
- [114] J.C. Rivoal, C. Frétygny, "Microscopie à force atomique (AFM)", Techniques de l'Ingénieur **R1394** (2005).
- [115] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, "Spectrométrie Raman", Techniques de l'Ingénieur (1999).
- [116] S.A.M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond: a Data Handbook, Springer, 2001.
- [117] C. Ramaswamy, "The Raman effect in diamond", (1930).
- [118] S. Bhagavantam, "Raman Effect, Fluorescence and Colour of Diamonds", Nature **126** (1930) 168-168.
- [119] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Shroder, "Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamond-like thin films", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **6** (1988) 1783-1787.
- [120] B. Marcus, L. Fayette, M. Mermoux, L. Abello, G. Lucazeau, "Analysis of the structure of multi-component carbon films by resonant Raman scattering", Journal of Applied Physics **76** (1994) 3463-3470.
- [121] A.C. Ferrari, J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon", Physical Review B **64** (2001).
- [122] A.C. Ferrari, J. Robertson, "Origin of the 1150 cm⁻¹ Raman mode in nanocrystalline diamond", Physical Review B **63** (2001).
- [123] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, B. Günther, "Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films", Diamond and Related Materials **12** (2003) 268-271.
- [124] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, B. Horovitz, "Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: Resonant Raman scattering and induced infrared activity", Physical Review B **36** (1987) 1535.
- [125] S. Praver, R.J. Nemanich, "Raman spectroscopy of diamond and doped diamond", Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **362** (2004) 2537-2565.
- [126] S. Praver, K. Nugent, D. Jamieson, J. Orwa, L.A. Bursill, J. Peng, "The Raman spectrum of nanocrystalline diamond", Chemical Physics Letters **332** (2000) 93-97.
- [127] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, "Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD", Chemical Vapor Deposition **16** (2010) 127-135.

- [128] N. Wada, S. Solin, "Raman efficiency measurements of graphite", *Physica B+ C* **105** (1981) 353-356.
- [129] R. Shroder, R. Nemanich, J. Glass, "Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy", *Physical Review B* **41** (1990) 3738.
- [130] N. Broll, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X", *Techniques de l'Ingénieur* (1996).
- [131] INEL, 2017, <http://www.inel.fr/fr/>
- [132] LSPM, 2017, <http://www.lspm.cnrs.fr/>
- [133] A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering* **2** (2012) 154.
- [134] H.M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallographica* **22** (1967) 151.
- [135] X. Li, Y. Hayashi, S. Nishino, "In-situ ellipsometry study of initial stage of bias-enhanced nucleation and heteroepitaxy of diamond on silicon (100) by hot filament chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 1117-1123.
- [136] F. Bénédic, M. Belmahi, T. Easwarakhanthan, P. Alnot, "In situ optical characterization during MPACVD diamond film growth on silicon substrates using a bichromatic infrared pyrometer under oblique incidence", *Journal of Physics D: Applied Physics* **34** (2001) 1048-1058.
- [137] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, B. Weber, "Observation of spectral and normal emissivity as a method of surface control during the growth of diamond films deposited by a microwave plasma-assisted CVD technique", *Thin Solid Films* **263** (1995) 127-133.
- [138] S. Barrat, P. Pigeat, I. Dieguez, E. Bauer-Grosse, B. Weber, "Initial growth phase of diamond thin films observed by thermal emission spectrometry", *Thin Solid Films* **304** (1997) 98-105.
- [139] Z. YINa, Z. Akkerman, W. Smith, R. Gat, *Determination of Film Growth Rate and Surface Roughness using In-Situ Pyrometry*, MRS Proceedings, Cambridge Univ Press, 1996, p. 653.
- [140] Z. Akkerman, Y. Song, Z. Yin, F. Smith, R. Gat, "In situ determination of the surface roughness of diamond films using optical pyrometry", *Applied Physics Letters* **72** (1998) 903-905.
- [141] B.S. Mathis, Université de Grenoble, 1993.
- [142] S. Moulin, J. Longueville, A. Bonnot, "Evolution of the deposited carbon during diamond thin film synthesis evidenced by in-situ optical studies", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 247-250.
- [143] J. Longueville, S. Moulin, A. Bonnot, "In situ optical characterization of carbon layers formed in the initial stages of diamond growth", *Thin Solid Films* **281** (1996) 260-263.
- [144] B.S. Mathis, A.M. Bonnot, "Elastic scattering of light and reflectivity development during low pressure diamond film growth", *Diamond and Related Materials* **2** (1993) 718-721.
- [145] A. Bonnot, R. Schauer, B. Weidner, "HFCVD diamond film nucleation and growth studies by in-situ optical technique and ex-situ AFM observations", *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 205-208.

- [146] S.A. Catledge, P. Baker, J.T. Tarvin, Y.K. Vohra, "Multilayer nanocrystalline/microcrystalline diamond films studied by LRI", *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 1512-1517.
- [147] C. Delfaure, N. Tranchant, J.-P. Mazellier, P. Ponard, S. Saada, "Monitoring texture formation during diamond growth by specular and diffuse reflectance interferometry", *Diamond and Related Materials* **69** (2016) 214-220.
- [148] F. Benedic, P. Bruno, P. Pigeat, "Real-time optical monitoring of thin film growth by in situ pyrometry through multiple layers and effective media approximation modeling", *Applied Physics Letters* **90** (2007) 134104.
- [149] D. Bruggeman, "Calculation of various physics constants in heterogenous substances I Dielectricity constants and conductivity of mixed bodies from isotropic substances", *Ann. Phys* **24** (1935) 636-664.
- [150] M. Born, E. Wolf, "Foundations of optics", in Oxford: Pergamon Press, (1970),
- [151] E. Molinari, R. Polini, V. Sessa, M. Terranova, M. Tomellini, "Diamond nucleation from the gas phase: A kinetic approach", *Journal of Materials Research* **8** (1993) 785-797.
- [152] X. Jiang, K. Schiffmann, C.-P. Klages, "Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon", *Physical Review B* **50** (1994) 8402.
- [153] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, "Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications", in William Andrew, (2012),
- [154] D. Zhou, T.G. McCauley, L.C. Qin, A.R. Krauss, D.M. Gruen, "Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH₄ microwave plasma", *Journal of Applied Physics* **83** (1997) 540-543.
- [155] T.S. Yang, J.Y. Lai, C.L. Cheng, M.S. Wong, "Growth of faceted ballas like and nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar MPCVD", *Diamond and Related Materials* **10** (2001) 22161-22166.
- [156] R. Haubner, B. Lux, "Deposition of ballas diamond and nano crystalline diamond", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **20** (2002) 93-100.
- [157] V. Mochalin, S. Osswald, Y. Gogotsi, "Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders", *Chemistry of Materials* **21** (2009) 273-279.
- [158] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Praver, K. Nugent, "Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra", *Journal of Applied Physics* **80** (1996) 2187-2194.
- [159] S. Osswald, V.N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin, Y. Gogotsi, "Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond", *Physical Review B* **80** (2009).
- [160] J.W. Ager III, D.K. Veirs, G.M. Rosenblatt, "Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition", *Physical Review B* **43** (1991) 6491.
- [161] Y. LeGrice, R. Nemanich, J. Glass, Y. Lee, R. Rudder, R. Markunas, "Domain size determination in diamond thin films", *MRS Online Proceedings Library Archive* **162** (1989).
- [162] S. Bühlmann, E. Blank, R. Haubner, B. Lux, "Characterization of ballas diamond depositions", *Diamond and Related Materials* **8** (1999) 194-201.

- [163] M. Joksch, P. Wurzinger, P. Pongratz, R. Haubner, B. Lux, "Characterization of diamond coatings with transmission electron microscopy", *Diamond and Related Materials* **3** (1994) 681-687.
- [164] M.A. Tamor, M.P. Everson, "On the role of penetration twins in the morphological development of vapor-grown diamond films", *Journal of Materials Research* **9** (1994) 1839-1849.
- [165] D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto, V.W. Ribas, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, "Diamond Nanostructures Growth", *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **10** (2009) 3-10.
- [166] J.G. Buijnsters, L. Vázquez, J. Ter Meulen, "Substrate pre-treatment by ultrasonication with diamond powder mixtures for nucleation enhancement in diamond film growth", *Diamond and Related Materials* **18** (2009) 1239-1246.
- [167] J. Hees, A. Kriele, O.A. Williams, "Electrostatic self-assembly of diamond nanoparticles", *Chemical Physics Letters* **509** (2011) 12-15.
- [168] A. Neves, M.H. Nazaré, "Properties, growth and applications of diamond", in IET, (2001), INSPEC.
- [169] A.C. Ferrari, J. Robertson, "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond", *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* **362** (2004) 2477-2512.
- [170] L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, G. Tourillon, K. Laffon, P. Parent, F. Le Normand, "Local order in CVD diamond films: Comparative Raman, x-ray-diffraction, and x-ray-absorption near-edge studies", *Physical Review B* **57** (1998) 14123.
- [171] L. Schwaederlé, P. Brault, C. Rond, A. Gicquel, "Molecular Dynamics Calculations of CH₃ Sticking Coefficient onto Diamond Surfaces", *Plasma Processes and Polymers* **12** (2015) 764-770.
- [172] Y.A. Mankelevich, A. Rakhimov, N. Suetin, "Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor", *Diamond and Related Materials* **5** (1996) 888-894.
- [173] O.A. Williams, A. Kriele, J. Hees, M. Wolfer, W. Müller-Sebert, C.E. Nebel, "High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond", *Chemical Physics Letters* **495** (2010) 84-89.
- [174] T.G. McCauley, D.M. Gruen, A.R. Krauss, "Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH₄ microwave plasma", *Applied Physics Letters* **73** (1998) 1646-1648.
- [175] B. Baudrillart, A.S.C. Nave, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, J.H.v. Helden, J. Röpcke, J. Achard, "Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: a comparative study", *Diamond and Related Materials* **71** (2017) 53-62.
- [176] E. Cappelli, L. Esposito, F. Pinzari, G. Mattei, S. Orlando, "Diamond nucleation and adhesion on sintered nitride ceramics", *Diamond and Related Materials* **11** (2002) 1731-1746.
- [177] M. Belmonte, F. Oliveira, J. Sacramento, A. Fernandes, R. Silva, "Cutting forces evolution with tool wear in sintered hardmetal turning with CVD diamond", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 843-847.
- [178] N. Chen, L. Pu, F. Sun, P. He, Q. Zhu, J. Ren, "Tribological behavior of HFCVD multilayer diamond film on silicon carbide", *Surface and Coatings Technology* **272** (2015) 66-71.
- [179] M. Amaral, F. Oliveira, M. Belmonte, A. Fernandes, F. Costa, R. Silva, "Hot-filament chemical vapour deposition of nanodiamond on silicon nitride substrates", *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 643-647.

- [180] M. Amaral, F. Mohasseb, F. Oliveira, F. Bénédic, R. Silva, A. Gicquel, "Nanocrystalline diamond coating of silicon nitride ceramics by microwave plasma-assisted CVD", *Thin Solid Films* **482** (2005) 232-236.
- [181] P. Bruno, F. Bénédic, F. Mohasseb, G. Lombardi, F. Silva, K. Hassouni, "Improvement of nanocrystalline diamond film growth process using pulsed Ar/H₂/CH₄ microwave discharges", *Journal of Physics D: Applied Physics* **37** (2004) L35-L39.
- [182] M. Belmonte, A. Fernandes, F. Costa, F. Oliveira, R. Silva, "Adhesion behaviour assessment on diamond coated silicon nitride by acoustic emission", *Diamond and Related Materials* **12** (2003) 733-737.
- [183] B.S. Bal, A. Khandkar, R. Lakshminarayanan, I. Clarke, A.A. Hoffman, M.N. Rahaman, "Testing of silicon nitride ceramic bearings for total hip arthroplasty", *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **87** (2008) 447-454.
- [184] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Materials Science and Engineering* **37** (2002) 129-281.
- [185] W. Becker, C. Dahlin, B.E. Becker, U. Lekholm, D. Van Steenberghe, K. Higuchi, C. Kultje, "The use of e-PTFE barrier membranes for bone promotion around titanium implants placed into extraction sockets: a prospective multicenter study", *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants*, **9** (1994) 31-40.
- [186] A. Gruger, A. Régis, T. Schmatko, P. Colomban, "Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: an IR and Raman study", *Vibrational Spectroscopy* **26** (2001) 215-225.
- [187] National Institute of Standards and Technologies, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [188] S. Astashkevich, M. Käning, E. Käning, N. Kokina, B. Lavrov, A. Ohl, J. Röpcke, "Radiative characteristics of 3p Σ , Π ; 3d Π^- , Δ^- states of H 2 and determination of gas temperature of low pressure hydrogen containing plasmas", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **56** (1996) 725-751.
- [189] B.P. Lavrov, A.V. Pipa, J. Röpcke, "On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy: I. The collision-radiative model and numerical experiments", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) 135-146.
- [190] Z. Gavare, G. Revalde, A. Skudra, "Plasma temperature determination of hydrogen containing high-frequency electrodeless lamps by intensity distribution measurements of hydrogen molecular band", *International Journal of Spectroscopy* **2010** (2009).
- [191] B. Lavrov, D. Otorbaev, "Relation between the rotational temperature and gas temperature in a low-pressure molecular plasma", *Pisma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* **4** (1978) 1419-1423.
- [192] B. Lavrov, "Determination of the gas temperature of a low-pressure plasma from the intensities of the H₂ and D₂ molecular bands. Relationship between the intensity distribution in a band and the gas temperature", *Optics and Spectroscopy* **48** (1980) 375-380.
- [193] B. Lavrov, A. Solov'ev, M. Tyutchev, "Populations of the rotational levels of the d 3 π u- levels of H 2, HD, and D 2 in an rf discharge", *Journal of Applied Spectroscopy* **32** (1980) 316-320.
- [194] B. Lavrov, M. Tyutchev, "Gas temperature measurements in non-equilibrium plasma from the intensities of H₂ molecular bands", *Acta Physica Hungarica* **55** (1984) 411-426.

- [195] B.P. Lavrov, N. Lang, A.V. Pipa, J. Röpcke, "On determination of the degree of dissociation of hydrogen in non-equilibrium plasmas by means of emission spectroscopy: II. Experimental verification", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) 147-155.
- [196] M. Osiac, B. Lavrov, J. Röpcke, "Intensity distributions in R and P branches of (0–0) band of the $A\ 1\ \Pi \rightarrow X\ 1\ \Sigma^+$ electronic transition of the BH molecule and determination of gas temperature in non-equilibrium plasmas", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **74** (2002) 471-491.
- [197] B.P. Lavrov, M. Osiac, A.V. Pipa, J. Röpcke, "On the spectroscopic detection of neutral species in a low-pressure plasma containing boron and hydrogen", *Plasma Sources Science and Technology* (2003) 576-589.
- [198] G.L. Majstorović, N. Šišović, "On the use of two hydrogen bands for spectroscopic temperature measurement in a low-pressure gas discharge", *Journal of Research in Physics* **36** (2012) 1-12.
- [199] G.L. Majstorović, N. Šišović, "Rotational and gas temperatures of molecular deuterium in a hollow cathode glow discharge", *Journal of Research in Physics* **38** (2015) 11-22.
- [200] G.L. Majstorović, N.M. Šišović, "On the use of two hydrogen bands for spectroscopic temperature measurement in a low-pressure gas discharge", *Journal of Research in Physics* **36** (2012) 1-12.
- [201] L. Tomasini, A. Rousseau, G. Gousset, P. Leprince, "Spectroscopic temperature measurements in a microwave discharge", *Journal of Physics D: Applied Physics* **29** (1996) 1006.
- [202] G.H. Dieke, "hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke", (1972).
- [203] B.P. Lavrov, A.V. Pipa, "Account of the fine structure of hydrogen atom levels in the effective emission cross sections of Balmer lines excited by electron impact in gases and plasma", *Optics and Spectroscopy* **92** (2002) 647-657.
- [204] J.-P. Booth, G. Cunge, F. Neuilly, N. Sadeghi, "Absolute radical densities in etching plasmas determined by broad-band UV absorption spectroscopy", *Plasma Sources Science and Technology* **7** (1998) 423.
- [205] L. Mechold, *Diagnostic Studies of Microwave Plasmas Containing Hydrocarbons Using Tunable Diode Lasers*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Germany, 2000.
- [206] F. Hempel, *Absorption spectroscopy studies in low pressure non equilibrium molecular plasmas using tunable infrared diode lasers*, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Germany, 2003.
- [207] R.N. Hall, G.E. Fenner, J. Kingsley, T. Soltys, R. Carlson, "Coherent light emission from GaAs junctions", *Physical Review Letters* **9** (1962) 366.
- [208] T.M. Quist, R.H. Rediker, R. Keyes, W. Krag, B. Lax, A.L. McWhorter, H. Zeigler, "Semiconductor maser of GaAs", *Applied Physics Letters* **1** (1962) 91-92.
- [209] M.I. Nathan, W.P. Dumke, G. Burns, F.H. Dill Jr, G. Lasher, "Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions", *Applied Physics Letters* **1** (1962) 62-64.
- [210] J. Röpcke, L. Mechold, M. Käning, J. Anders, F. Wienhold, D. Nelson, M. Zahniser, "IRMA: A tunable infrared multicomponent acquisition system for plasma diagnostics", *Review of Scientific Instruments* **71** (2000) 3706-3710.

- [211] M. Zahniser, D. Nelson, C. Kolb, "Applied Combustion Diagnostics", Tallor and Francis, New York **648** (2002).
- [212] D. Nelson, J. Shorter, J. McManus, M. Zahniser, "Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer", Applied Physics B: Lasers and Optics **75** (2002) 343-350.
- [213] R.F. Kazarinov, N.I. Lukichev, E.M. Omelyano, L.Y. Pervova, R.A. Suris, "Injection Breakdown In High-Resistivity Gallium Arsenide Doped With Iron And Chromium", Soviet Physics Semiconductors - USSR **4** (1971) 1440-&.
- [214] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, "Quantum cascade laser", Science-AAAS-Weekly Paper Edition-including Guide to Scientific Information **264** (1994) 553-555.
- [215] Principe d'un laser à cascade quantique, http://www.wikiwand.com/fr/Laser_à_cascade_quantique
- [216] R. Maulini, A. Mohan, M. Giovannini, J. Faist, E. Gini, "External cavity quantum-cascade laser tunable from 8,2 to 10,4 μ m using a gain element with a heterogeneous cascade", Applied Physics Letters **88** (2006) 201113.
- [217] J. Faist, C. Gmachl, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.Y. Cho, "Distributed feedback quantum cascade lasers", Applied Physics Letters **70** (1997) 2670-2672.
- [218] C. Subran, M. Radunsky, M. Henson, "Lasers à cascade quantique dans les applications militaires modernes", Photoniques (2011) 52-55.
- [219] D. Lopatik, N. Lang, U. Macherius, H. Zimmermann, J. Röpcke, "On the application of cw external cavity quantum cascade infrared lasers for plasma diagnostics", Measurement Science and Technology **23** (2012) 115501.
- [220] D. Lopatik, S. Niemiets, M. Fröhlich, J. Röpcke, H. Kersten, "Plasma Chemical Study of a RF Discharge Containing Aluminum Tri-Isopropoxide Using MIR Absorption Spectroscopy Based on External-Cavity Quantum Cascade Lasers", Contributions to Plasma Physics **52** (2012) 864-871.
- [221] J. Röpcke, P. Davies, N. Lang, A. Rousseau, S. Welzel, "Applications of quantum cascade lasers in plasma diagnostics: a review", Journal of Physics D: Applied Physics **45** (2012) 423001.
- [222] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. van Helden, J. Röpcke, "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 Science and Technology **25** (2016) 065002.
- [223] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. van Helden, J. Röpcke, "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 Science and Technology **25** (2016) 065003.
- [224] A.G. Maki, J.S. Wells, "Wavenumber Calibration Tables From Heterodyne Frequency Measurements", in, NIST Special Publication 821, (1991),
- [225] L.S. Rothman, R. Gamache, R. Tipping, C. Rinsland, M. Smith, D.C. Benner, V.M. Devi, J.-M. Flaud, C. Camy-Peyret, A. Perrin, "The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992", Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **48** (1992) 469-507.

- [226] L.S. Rothman, C. Rinsland, A. Goldman, S. Massie, D. Edwards, J. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, "The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 edition", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **60** (1998) 665-710.
- [227] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D.C. Benner, M. Birk, L. Brown, M. Carleer, C. Chackerian, K. Chance, L. Coudert, et al., "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96** (2005) 139-204.
- [228] C. Yamada, E. Hirota, K. Kawaguchi, "Diode laser study of the ν_2 band of the methyl radical", *The Journal of Chemical Physics* **75** (1981) 5256-5264.
- [229] L. Rothman, C. Camy-Peyret, J. Flaud, R. Gamache, A. Goldman, D. Goorvitch, R. Hawkins, J. Schroeder, J. Selby, R. Wattson, "HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database 2000", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111** (2010) 2139-2150.
- [230] G. Stancu, J. Röpecke, P. Davies, "Line strengths and transition dipole moment of the ν_2 fundamental band of the methyl radical", *The Journal of Chemical Physics* **122** (2005) 014306.
- [231] J. Meichsner, M. Schmidt, R. Schneider, H.-E. Wagner, "Nonthermal Plasma Chemistry and Physics", in, Taylor & Francis Group LLC, (2013),
- [232] F. Hempel, P. Davies, D. Loffhagen, L. Mechold, J. Röpecke, "Diagnostic studies of H₂-Ar-N₂ microwave plasmas containing methane or methanol using tunable infrared diode laser absorption spectroscopy", *Plasma Sources Science and Technology* **12** (2003) S98.
- [233] S. Hamann, C. Rond, A. Pipa, M. Wartel, G. Lombardi, A. Gicquel, J. Röpecke, "Spectroscopic study of H₂ microwave plasmas with small admixtures of CH₄ and B₂H₆ used for doped diamond deposition", *Plasma Sources Science and Technology* **23** (2014) 045015.
- [234] A.V. Pipa, Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Greifswald, Germany, 2004.
- [235] G. Dieke, "The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes", *Journal of Molecular Spectroscopy* **2** (1958) 494-517.
- [236] G. Lombardi, K. Hassouni, F. Bénédic, F. Mohasseb, J. Röpecke, A. Gicquel, "Spectroscopic diagnostics and modeling of Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition", *Journal of Applied Physics* **96** (2004) 6739-6751.
- [237] K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli, J. Loureiro, "Chemical kinetics and energy transfer in moderate pressure H₂ plasmas used in diamond MPACVD processes", *Plasma Sources Science and Technology* **8** (1999) 494-512.
- [238] K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, "Modelling of diamond deposition microwave cavity generated plasmas", *Journal of Physics D: Applied Physics* **43** (2010) 153001.
- [239] M. Ikeda, H. Ito, M. Hiramatsu, M. Hori, T. Goto, "Effects of H, OH, and CH₃ radicals on diamond film formation in parallel-plate radio frequency plasma reactor", *Journal of Applied Physics* **82** (1997) 4055-4061.
- [240] G. Lombardi, G. Stancu, F. Hempel, A. Gicquel, J. Röpecke, "Quantitative detection of methyl radicals in non-equilibrium plasmas: a comparative study", *Plasma Sources Science and Technology* **13** (2004) 27.
- [241] M. Heintze, M. Magureanu, M. Kettlitz, "Mechanism of C₂ hydrocarbon formation from methane in a pulsed microwave plasma", *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 7022-7031.

- [242] R.K. Janev, W.D. Langer, E. Douglass Jr, "Elementary processes in hydrogen-helium plasmas: cross sections and reaction rate coefficients", in Springer Science & Business Media, (2012),
- [243] L. Latrasse, N. Sadeghi, A. Lacoste, A. Bès, J. Pelletier, "Characterization of high density matrix microwave argon plasmas by laser absorption and electric probe diagnostics", *Journal of Physics D: Applied Physics* **40** (2007) 5177-5186.
- [244] Y. Itikawa, "Cross sections for electron collisions with carbon dioxide", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **31** (2002) 749-767.
- [245] L.J. Kieffer, A compilation of electron collision cross section data for modeling gas discharge lasers, National Standard Reference Data System, 1973.
- [246] T. Kozák, A. Bogaerts, "Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model", *Plasma Sources Science and Technology* **24** (2014) 015024.
- [247] P. Cosby, "Electron-impact dissociation of carbon monoxide", *The Journal of Chemical Physics* **98** (1993) 7804-7818.
- [248] N.M. Marinov, "A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation", *International Journal of Chemical Kinetics* **31** (1999) 183-220.
- [249] K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi, M. Hasegawa, "Nanocrystalline diamond growth in a surface-wave plasma", *Diamond and Related Materials* **20** (2011) 833-838.
- [250] T. Nakano, H. Toyoda, H. Sugai, "Electron-Impact Dissociation of Methane into CH₃ and CH₂ Radicals II. Absolute Cross Sections", *Japanese Journal of Applied Physics* **30** (1991) 2912.
- [251] K. Hassouni, O. Leroy, S. Farhat, A. Gicquel, "Modeling of H₂ and H₂ /CH₄ Moderate-Pressure Microwave Plasma Used for Diamond Deposition", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **18** (1998) 325-362.
- [252] W.L. Morgan, "A critical evaluation of low-energy electron impact cross sections for plasma processing modeling. II: C₁ 4, SiH 4, and CH 4", *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **12** (1992) 477-493.
- [253] G. Lombardi, F. Bénédic, F. Mohasseb, K. Hassouni, A. Gicquel, "Determination of gas temperature and C₂ absolute density in Ar/H₂/CH₄ microwave discharges used for nanocrystalline diamond deposition from the C₂ Mulliken system", *Plasma Sources Science and Technology* **13** (2004) 375-386.
- [254] A. Gicquel, M. Chenevier, K. Hassouni, A. Tserepi, M. Dubus, "Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted diamond deposition reactors", *Journal of Applied Physics* **83** (1998) 7504-7521.
- [255] G. Lombardi, K. Hassouni, G.D. Stancu, L. Mechold, J. Röpcke, A. Gicquel, "Study of an H₂/CH₄ moderate pressure microwave plasma used for diamond deposition: modelling and IR tuneable diode laser diagnostic", *Plasma Sources Science and Technology* **14** (2005) 440-450.
- [256] K. Hassouni, G. Lombardi, X. Duten, G. Haagelar, F. Silva, A. Gicquel, T.A. Grotjohn, M. Capitelli, J. Röpcke, "Overview of the different aspects in modelling moderate pressure H₂ and H₂/CH₄ microwave discharges", *Plasma Sources Science and Technology* **15** (2006) 117-125.

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

Résumé :

Ce travail de thèse porte sur la compréhension et le contrôle du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin (DNC) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué. Deux axes de travail ont été suivis pour atteindre ces objectifs : une étude « matériau » visant à étudier les mécanismes de germination et de croissance et les caractéristiques des films de DNC élaborés ; une étude « plasma » s'intéressant au diagnostic des décharges basse pression $H_2/CH_4/CO_2$ utilisées pour la croissance.

Concernant le premier volet, des techniques de caractérisation *ex situ*, telles que la microscopie électronique à balayage, à transmission haute résolution et à force atomique, la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X, la réflectométrie UV-visible, et *in situ*, telles que l'interférométrie de réflectance laser, ont été mises en œuvre pour étudier la densité de germination, la morphologie, la topographie, la microstructure, la pureté et la vitesse de croissance des films de DNC. L'influence de certains paramètres du procédé, tels que la pression dans l'enceinte, la position du substrat, la composition gazeuse, la température de surface, la puissance micro-onde et le prétraitement *ex situ* du substrat, a été étudié pour le silicium. La synthèse de DNC jusqu'à une température aussi basse que 130 °C a ainsi pu être maîtrisée. La faisabilité de la croissance à cette température sur un matériau polymère comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) a été démontrée. La croissance de films de DNC sur d'autres types de substrats tels que le nitrure de silicium et l'acier inoxydable a également été examinée.

Concernant la deuxième partie de ce travail, le diagnostic du plasma de dépôt a été effectué par spectroscopie optique d'émission et spectroscopie d'absorption infrarouge en utilisant comme sources de rayonnement des diodes lasers accordables en longueurs d'ondes et des lasers à cascade quantique à cavité externe. L'influence des conditions expérimentales, en particulier de la puissance micro-onde et de la pression dans l'enceinte, sur la concentration du radical méthyl CH_3 , précurseur de croissance du diamant, et de cinq molécules stables (CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_6), ainsi que sur le degré de dissociation de H_2 et les températures cinétiques, vibrationnelles et rotationnelles des espèces, a été étudiée. Le degré de dissociation élevé des précurseurs gazeux, pour une température de gaz relativement faible de quelques centaines de kelvins, indiquent que la chimie du plasma est principalement gouvernée par des processus électroniques. Le système à plasma micro-onde distribué utilisé permet cependant de produire certaines espèces de croissance et de gravure en quantité comparable aux procédés de croissance de DNC conventionnels tout en permettant le processus de synthèse à basse température.

Mots clés : Diamant, Films minces, Dépôt chimique en phase vapeur, Caractérisations de surface, Diagnostic *in situ*, Plasma micro-onde, Spectroscopie d'absorption infrarouge, Spectroscopie optique d'émission.

Study of nanocrystalline diamond film growth process by distributed antenna array microwave plasma assisted chemical vapor deposition, at low temperature and low pressure

Abstract:

This PhD thesis focuses on the understanding and the control of the nanocrystalline diamond (NCD) film growth process by distributed antenna array microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. Two approaches were followed to reach these objectives: a « material » study aiming at studying the nucleation and growth mechanisms and the characteristics of the synthesized NCD films; a « plasma » study focusing on the diagnostics of $H_2/CH_4/CO_2$ low-pressure discharges used for NCD growth.

Concerning the first part of this work, *ex situ* characterization techniques, such as scanning and high resolution transmission electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, UV-visible reflectometry, and *in situ*, such as laser reflectance interferometry, were used to study the nucleation density, morphology, topography, microstructure, purity, and growth rate of NCD films. The influence of some process parameters, such as chamber pressure, substrate position, gas composition, surface temperature, microwave power and *ex situ* substrate pretreatment, has been studied for silicon. The synthesis of NCD down to a substrate temperature as low as 130 °C has been thus investigated. The feasibility of NCD growth at this temperature on a polymeric material such as polytetrafluoroethylene (PTFE) has been demonstrated. The growth of NCD films on other kinds of substrates such as silicon nitride and stainless steel was also examined.

Concerning the second part of this work, the diagnostics of the deposition plasma was carried out by optical emission spectroscopy and infrared absorption spectroscopy using wavelength-tunable laser diodes and external cavity quantum cascade lasers as radiation sources. The influence of the experimental conditions, in particular of the microwave power and the pressure in the chamber, on the concentration of the methyl radical CH_3 , the diamond growth precursor, and of five stable molecules (CH_4 , CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_6), as well as on the degree of dissociation of H_2 and the kinetic, vibrational and rotational temperatures of the species, was studied. The high degree of dissociation of gas precursors, for a relatively low gas temperature of a few hundred degrees, indicates that the plasma chemistry is mainly governed by electronic processes. The considered distributed microwave plasma system nevertheless allows to produce some growth and etching species in amount comparable to conventional NCD growth processes, while permitting low temperature synthesis process.

Keywords: Diamond, Thin films, Chemical vapor deposition, Surface characterisations, *In situ* diagnostic, Microwave plasma, Infrared absorption spectroscopy, Optical emission spectroscopy