



Heteroepitaxie du diamant sur iridium

Anthony Chavanne

► To cite this version:

Anthony Chavanne. Heteroepitaxie du diamant sur iridium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2011. Français. NNT : 2011VERS0014 . tel-02273855

HAL Id: tel-02273855

<https://hal.science/tel-02273855>

Submitted on 29 Aug 2019

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

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

UNIVERSITE DE VERSAILLES SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES

Ecole Doctorale Sciences et Technologies de Versailles –STV

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electronique et sciences des matériaux

Présentée par : Anthony CHAVANNE

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines

HETEROEPITAXIE DU DIAMANT SUR IRIDIUM

Soutenue le : 12/04/2011

Devant le jury composé de :

M.	F. LE NORMAND	Directeur de recherche	Rapporteur
M.	J. MASSIES	Directeur de recherche	Rapporteur
M.	F. SILVA	Ingénieur de recherche	Examineur
M.	P. GALTIER	Professeur	Examineur
M.	J.C. ARNAULT	Chercheur CEA	Directeur de thèse
M.	J. BARJON	Maître de conférence	Directeur de thèse

'Live as if you were to die tomorrow.

Learn as if you were to live forever'

Mahatma Ghandi

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier **Pierre Galtier** et **Philippe Bergonzo** respectivement directeur du GEMaC et du LCD pour m'avoir accueillie durant ces trois années dans leur laboratoire.

Merci **Jean-Charles Arnault** et **Julien Barjon** d'avoir encadré mon travail. Je vous remercie d'avoir toujours été présents pour me guider dans mon travail de recherche et pour m'avoir aidée à trouver des nouvelles collaborations, à présenter mes travaux ou encore à corriger ma thèse.

Je remercie également tous les membres de mon jury. Merci **Francois Le Normand** et **Jean Massies** d'avoir accepté de juger mon travail. Merci **Francois Silva** et **Pierre Galtier** d'avoir participé à mon jury. Merci à tous pour vos remarques et discussions constructives ainsi que pour vos idées de prochaines études.

Je remercie ensuite tous les collaborateurs extérieurs sans qui ce travail n'aurait jamais pu se réaliser et en particulier **Jacek Arabski (IPCMS)** sans qui il n'aurait jamais été possible d'obtenir des films d'iridium aussi nombreux et d'aussi bonnes qualités. Merci également à **Bertrand Vilquin (INL)** pour les caractérisations XRD des films de diamant mosaïque.

Merci à toutes les personnes du Gemac. Merci **Marie-Amandine Pinault** pour tes éternels encouragements, merci **Francois Jomard** pour les analyses SIMS, merci **Christèle Vilar** pour les matinées MEB à la recherche de domaines. Merci qu'à tous les autres membres pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Merci à toutes les personnes du LCD. Merci **Samuel Saada** et **Bertrand Bazin** pour toutes ces discussions primordiales pour la réussite de ce sujet. Merci **Celine Gesset** pour ton incroyable bon humeur et tes encouragements. Merci **Guillaume Palissier** pour avoir défendu Labview et la réalisation du logiciel de pilotage du réacteur. Merci à tous les autres membres du laboratoire pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Je souhaiterais également remercier mes co-bureaux **Matthieu Lions**, **Alexandre Bongrain** et **Nada Habka** pour tous ces bons moments passés ensemble en espérant vous recroiser prochainement pour continuer nos aventures.

Pour **tous ceux que j'ai oubliés**, vous ne l'êtes pas vraiment, puisque je vous remercie maintenant.

Enfin une dernière phrase pour remercier **toute ma famille** ainsi que **tous mes ami(e)s** d'ici et d'ailleurs, je vous serais éternellement reconnaissant pour vos encouragements.

Pour résumer tout ceci, trois mots s'imposent : **MERCI A TOUS !!!**

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE	13
i. Les différents matériaux a base de carbone.....	14
ii. La synthese du diamant.	17
iii. Quelques applications du diamant mosaïque en électronique.....	23
iv. Objectifs de la thèse.	26
CHAPITRE II: ETAT DE L'ART DE L'HETEROEPITAXIE DU DIAMANT	29
I. Nucléation, épitaxie et croissance.	30
ii. Etat de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant.	44
iii. Etat de l'art de la nucléation assistée par polarisation et de l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium.	47
Synthèse.	55
CHAPITRE III: TECHNIQUES EXPERIMENTALES	61
i. Présentation des réacteurs de croissance.	62
ii. Techniques spectroscopiques d'analyse de surface.	65
iii. Autres techniques d'analyse.	79
CHAPITRE IV: SUBSTRATS D'IRIDIUM ET PORTE-ECHANTILLONS POLARISABLES.	87
i. Elaboration des substrats d'iridium.	88
ii. Caracterisation des couches d'iridium épitaxiées sur SrTiO ₃	92
iii. Développement du porte echantillon pour la nucléation assistée par polarisation.....	94
iv. Quelques éléments sur la gaine cathodique.	99
Conclusion.....	107
CHAPITRE V : NUCLEATION, EPITAXIE ET CARACTERISATIONS DE FILMS EPITAXIES DE DIAMANT SUR IRIDIUM	111
I. Les deux modes de nucléation du diamant sur l'iridium.	112
ii. Réalisation de films épais de diamant hétéroépitaxiés sur iridium.	123

iii. Caractérisations du diamant mosaïque sur iridium apres épaisseur.....	130
Conclusions.	142
CHAPITRE VI : ANALYSE SEQUENTIELLE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES DE LA SURFACE D'IRIDIUM LORS DE LA NUCLEATION ASSISTEE PAR POLARISATION	147
i. Etude des modifications chimiques de surface sous plasma hydrogène/méthane.	148
ii. Etude des modifications chimiques de surface induites par la nucléation assistée par polarisation pour différentes tensions.	157
iii. Modifications chimiques de surface pour chacun des modes de nucleation.	163
Conclusion.....	173
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	177
ANNEXES.....	183
LISTE DE COMMUNICATIONS ECRITES ET ORALES.	195

Introduction générale

Le diamant qui combine des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles, a des domaines d'applications variés. Ses propriétés mécaniques extrêmes en font un matériau idéal pour la réalisation d'outils de coupe ou de polissage. Sa conduction thermique très élevée peut être mise à profit pour la réalisation de dissipateurs de chaleur. Sa transparence sur une large bande spectrale en fait un matériau de choix pour les fenêtres optiques. Enfin, son inertie chimique et sa résistance aux radiations motivent son utilisation dans des capteurs fonctionnant dans des environnements très agressifs. C'est pourquoi la synthèse de films de diamant a été un challenge permanent pour de nombreux chercheurs et ingénieurs.

Depuis l'invention de la technique Haute Pression Haute Température (HPHT) en 1954 [Nassau93], une quantité importante de diamant synthétique a été produite, principalement pour des applications mécaniques. Malgré plus de cinquante ans de recherche et de développement, la réalisation de cristaux de diamant par la méthode HPHT est limitée à des volumes de cristaux inférieurs à 1 cm^3 [Abbaschian05]. A cette période, la synthèse du diamant à basse pression par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) a été imaginée par Eversole aux Etats-Unis et par Spitsyn et Deyarguin en URSS. Mais l'essor de cette technique n'a été effectif pour la réalisation de films minces de diamant qu'à partir des années 1980 [Spitsyn81]. Ces films sont synthétisés à partir d'un plasma contenant des précurseurs carbonés et des espèces chimiques favorisant la nucléation et la croissance du diamant aux dépens des autres formes solides du carbone comme le graphite. Ces films ont été utilisés pour les outils de coupe, les dissipateurs thermiques ou les fenêtres optiques [Prelas97].

Le diamant est également un semi-conducteur à large bande interdite (5,45 eV) dont la mobilité des porteurs (électron, trou) peut être très élevée dans des films de haute pureté cristalline. Ces films peuvent être utilisés pour des composants électroniques et des détecteurs. La croissance de films de diamant par dépôt en phase vapeur à partir de substrats de diamant produits par HPHT permet d'atteindre cette qualité cristalline. Néanmoins, ces substrats sont limités à des tailles de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ et ont un coût élevé. Ils ont une utilisation limitée à la recherche académique ou à des marchés de niches. Pour d'autres matériaux, comme le nitrure de gallium, une alternative réaliste passe par l'hétéroépitaxie [Liu02] qui correspond à une croissance orientée d'un matériau sur un autre matériau sous-jacent. Un des points essentiels est donc le choix du substrat sous-jacent qui doit répondre à plusieurs critères:

- Etre stable chimiquement dans les conditions de croissance du diamant par plasma CVD
- Avoir une structure cristalline et un paramètre de maille proches de ceux du diamant.
- Etre disponible en grande taille (supérieure à $10 \times 10 \text{ mm}^2$)
- Avoir un coût raisonnable

Durant ces quinze dernières années, une quantité importante d'hétérosubstrats ont été utilisés comme le silicium, le carbure de silicium cubique, le nickel, le cobalt, le platine ou le nitrure de bore cubique. Parmi les hétérosubstrats, l'iridium a donné les résultats les plus prometteurs avec des films présentant des désorientations polaire et azimutale inférieures au degré. Ceci explique les motivations de cette thèse conjointe entre le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC) et le

Laboratoire Capteurs Diamant du CEA-LIST sur l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium, à travers une bourse cofinancée CNRS-CEA.

Lorsque je suis arrivé au laboratoire, des études approfondies avaient été effectuées au Laboratoire Capteurs Diamant sur l'épitaxie du diamant sur silicium et carbure de silicium cubique. L'iridium constituait donc un nouvel axe de développement. Au début de cette thèse, seules trois équipes dans le monde maîtrisaient l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium et aucune en France. Mon travail de thèse a donc été concentré sur trois objectifs :

- Développer les conditions opératoires pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium.
- Comprendre les mécanismes de l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium.
- Valider la qualité des couches de diamant produites par des caractérisations physiques.

Ce manuscrit s'articule en six chapitres où sont présentés et discutés les résultats les plus marquants obtenus durant cette thèse.

Le premier chapitre concerne le diamant mosaïque et ses applications futures. Après une brève description des différentes formes du carbone thermodynamiquement stables, je présenterai les techniques de production du diamant avant de discuter de la place du diamant mosaïque par rapport au diamant polycristallin et monocristallin. La discussion des propriétés du diamant mosaïque me permettra ensuite de discuter de son intérêt et de proposer des domaines d'applications futures.

Le deuxième chapitre de ce mémoire sera consacré à l'état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant. Après une introduction sur la théorie de la nucléation homogène et hétérogène, je discuterai du mode de nucléation du diamant sur un hétérosubstrat ainsi que des mécanismes de croissance de diamant. Dans la suite, j'aborderai les différentes méthodes de nucléation du diamant avant de me consacrer à une synthèse des travaux de ces vingt dernières années concernant l'hétéroépitaxie du diamant. Pour conclure, j'exposerai le mécanisme de nucléation spécifique à l'iridium qui implique la formation de domaines avant de discuter des modèles proposés dans la littérature.

Dans le troisième chapitre, une description des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse sera effectuée. Je présenterai tout d'abord les réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur employés pour la nucléation et la croissance du diamant. Puis, j'exposerai les techniques spectroscopiques (XPS, Auger) permettant de suivre les modifications de la chimie de surface et de mieux comprendre les mécanismes de nucléation avant de montrer leur complémentarité. Enfin, je donnerai le principe des autres techniques utilisées au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre détaille l'élaboration des échantillons d'iridium ainsi que le développement des porte-échantillons adaptés pour la nucléation assistée par polarisation. Je décrirai la formation du plasma CVD et ses interactions avec une surface. Puis, je soulignerai les modifications du plasma induites par la polarisation exercée lors de l'étape de nucléation.

Le cinquième chapitre présente mes résultats concernant les conditions de la nucléation assistée par polarisation et la croissance du diamant sur l'iridium. J'y étudierai les deux modes de nucléation rencontrés lors de ce travail. Dans un deuxième temps, j'aborderai le développement des conditions de croissance mises au point lors de ce travail afin de réaliser des films de diamant mosaïque. Pour conclure, des analyses de la topographie de surface par microscopie optique, microscopie électronique à balayage et des mesures des désorientations des films obtenus par diffraction des rayons X permettront de discuter de l'effet du mode de nucléation sur la qualité structurale des films de diamant mosaïque.

Le sixième et dernier chapitre s'axera sur l'analyse séquentielle de la surface d'iridium lors des différentes étapes de la nucléation assistée par polarisation du diamant en utilisant des spectroscopies électroniques. Tout d'abord, je discuterai de l'influence de la première exposition d'un substrat d'iridium à un plasma hydrogène/méthane puis de l'évolution de la chimie de surface lors de la nucléation assistée par polarisation. Pour terminer, une comparaison des deux modes de nucléation sera faite à partir de ces études spectroscopiques.

La conclusion de ce mémoire synthétisera les résultats obtenus au cours de cette thèse avant de proposer les principales perspectives de recherche qu'offre ce travail.

[Abbaschian05]: R. Abbaschian, H. Zhu, C. Clarke, *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) p.1619.

[Liu02]: L. Liu, J.H. Edgar, *Material Science Engineering*, **37** (2002) p.61.

[Nassau93]: K. Nassau, *Synthesis of bulk diamond: history and present status*, ed. R.F. Davis, 1993, P.31-67.

[Prelas97]: M.A. Prelas, G. Popogivi, L.K. Bigelow, *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, ed. Marcel Dekker, 1997.

[Spitsyn81]: B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, *Journal of Crystal Growth*, **51** (1981) p.219.

Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de comparer les propriétés du diamant mosaïque à celles des autres qualités cristallines du diamant (polycristallin, monocristallin) que l'on retrouve à l'heure actuelle dans différents domaines d'application.

La première partie de ce chapitre présente les différents matériaux à base de carbone ainsi que leurs propriétés. Par la suite, les différents modes de production du diamant de synthèse sont abordés ainsi que la formation de films de diamant. Nous montrerons que les propriétés de ces films sont très dépendantes de leur microstructure. Puis, quelques applications du diamant mosaïque seront proposées en distinguant l'utilisation du diamant comme matériau passif ou actif. Enfin, les objectifs de ce travail de thèse seront exposés.

I.	LES DIFFERENTS MATERIAUX A BASE DE CARBONE.....	14
A.	HYBRIDATION ET ALLOTROPES DU CARBONE.	14
B.	LA STRUCTURE CRISTALLINE DU DIAMANT.....	15
C.	LA STRUCTURE CRISTALLINE DU GRAPHITE.	15
D.	LES DLC (DIAMOND LIKE CARBON).	16
II.	LA SYNTHÈSE DU DIAMANT.	17
A.	LE DIAGRAMME DE PHASE DU CARBONE.....	17
B.	LA CROISSANCE HAUTE PRESSION HAUTE TEMPERATURE.....	18
C.	LA CROISSANCE CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR.	18
D.	LES DIFFERENTS FILMS DE DIAMANT.	19
E.	COMPARAISON DES PROPRIETES DU DIAMANT EN FONCTION DE LA MOSAÏCITE.	20
III.	QUELQUES APPLICATIONS DU DIAMANT MOSAÏQUE EN ELECTRONIQUE.	23
A.	LE DIAMANT MOSAÏQUE INTRINSEQUE.	23
B.	LE DIAMANT MOSAÏQUE DOPE.	25
IV.	OBJECTIFS DE LA THESE.	26

I. Les différents matériaux à base de carbone.

A. Hybridation et allotropes du carbone.

La structure électronique de l'atome de carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$) lui confère quatre électrons de valence permettant trois hybridations possibles de ses orbitales : sp , sp^2 et sp^3 . Cette propriété de former différents types de liaisons covalentes (π ou σ) engendre de nombreuses structures possibles entraînant une multitude de propriétés physiques et chimiques. Ces structures sont :

- Le carbone hybridé **sp** : celui-ci n'engage que deux électrons de valence dans des orbitales hybridées sp , les deux autres électrons forment deux orbitales p orthogonales pour former des liaisons π .
- Le carbone hybridé **sp^2** : trois électrons de valences occupent les orbitales sp^2 de symétrie trigonale alors que le dernier électron de valence reste dans une orbitale p perpendiculaire au plan des liaisons σ et peut être engagé dans des liaisons π .
- Le carbone hybridé **sp^3** : chacun des quatre électrons de valence est engagé dans une orbitale hybridée sp^3 dirigée selon les axes d'un tétraèdre et peut former une liaison de type σ avec son voisin.

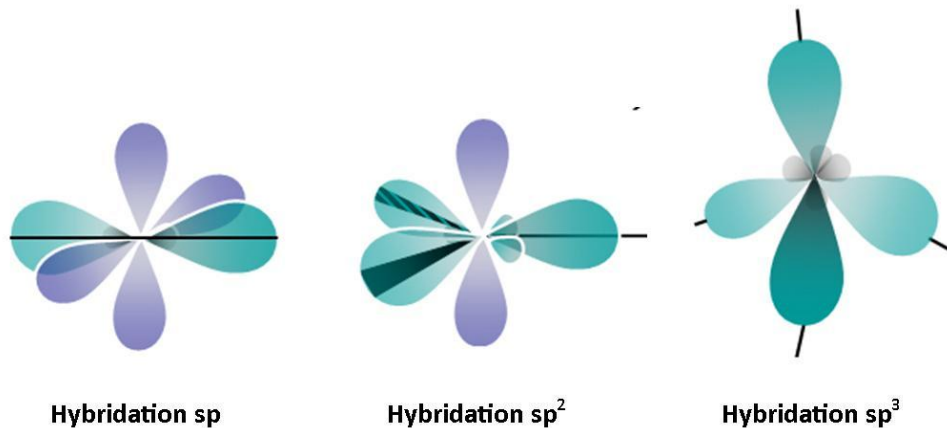


Figure I.1: Les trois hybridations possibles du carbone, les orbitales en vert correspondent aux orbitales sp tandis que celles en mauve correspondent aux orbitales p .

En fonction du degré d'hybridation, le carbone forme des matériaux différents.

- Dans le cas de l'hybridation sp^3 , il existe deux polymorphes possibles : le diamant, de structure cubique et la lonsdaelite, de structure hexagonale.
- Pour l'hybridation sp^2 , les atomes de carbone forment des structures planes (plan de graphène) qui selon leur empilement engendrent le graphite hexagonal ou rhomboédrique.
- Enfin l'hybridation sp permet la formation de chaînes de carbone polymérisées nommées carbyne.

Outre les trois hybridations principales, il existe de nombreuses formes condensées où le carbone prend des états d'hybridation intermédiaire pour former des solides de dimensions zéro, les fameux fullerènes et nanotubes, d'hybridation sp^n ($1 < n < 3$, $n \neq 2$) [Reich04]. Il est aussi possible de retrouver le carbone sous forme amorphe ou dans un matériau organisé à courte distance en combinant plusieurs états d'hybridation. C'est le cas des dépôts DLC (Diamond Like Carbon) par exemple. Une classification précise des nombreuses formes du carbone se retrouve dans les travaux de Heimann et al. [Heimann97].

B. La structure cristalline du diamant.

Le diamant possède une structure cristalline correspondant au groupe d'espace $Fd(-3)m$ constituée de deux réseaux cubiques à faces centrées décalés d'un quart de diagonale du cube, ou autrement dit s'interpénétrant par le biais d'une translation d'un vecteur $(1/4, 1/4, 1/4)a$ (figure I.2). Le paramètre de maille vaut $a=3,5671\text{\AA}$ alors que la plus courte distance entre 2 atomes de carbone est de $1,54\text{\AA}$. Selon la direction $[111]$, cette structure se voit comme un empilement compact de séquence ABCABC.

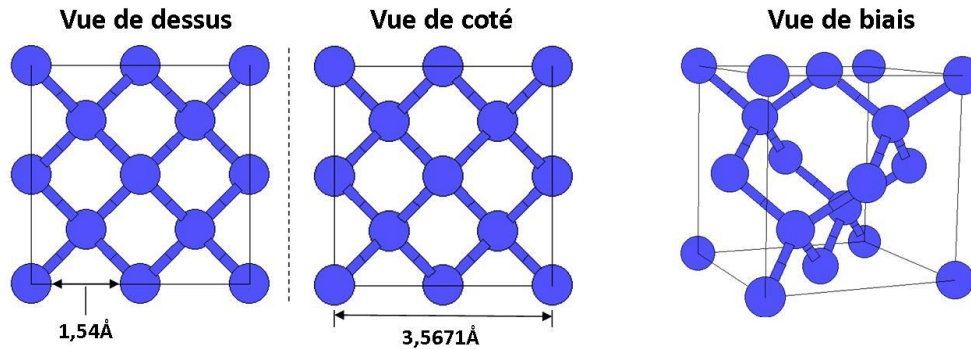


Figure I.2: Maille élémentaire de la structure cristallographique du diamant.

Cette maille compacte engendre une densité du diamant supérieure à celle du graphite ($3,513\text{g.cm}^{-3}$ contre $2,266\text{g.cm}^{-3}$) ce qui explique pourquoi le diamant se trouve être la forme stable du carbone sous hautes pressions ($> 1,7\text{kbar}$, cf. figure I.5). De plus, le fait que cette structure soit composée de liaisons fortes σ ($E_{C-C}=360\text{kJ.mol}^{-1}$) donne au diamant des propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques singulières qui seront développées dans la suite de ce document.

C. La structure cristalline du graphite.

Le graphite est la phase thermodynamiquement stable du diamant dans les conditions normales de pression et de température. Le graphite présente une structure en feuillets parallèles les uns aux autres constitués d'atomes de carbone en hybridation sp^2 formant une structure hexagonale, empilés selon une séquence de type AB-AB suivant l'axe $[001]$ (figure I.3). Dans ce réseau hexagonal, la distance interatomique est de $1,415\text{\AA}$ tandis que la distance entre chaque plan est de $3,354\text{\AA}$. Chaque plan correspond respectivement à un plan de graphène, ce matériau à une dimension présente des propriétés exceptionnelles qui en font un matériau très étudié à l'heure actuelle [Choi10]. Outre cette structure primitive hexagonale, le graphite existe aussi sous forme rhomboédrique.

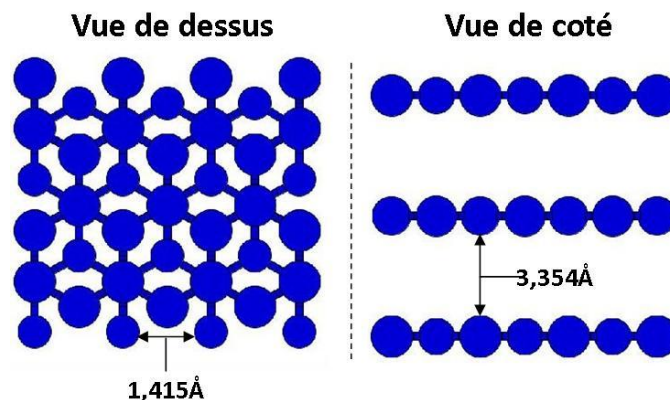


Figure I.3: Structure cristallographique du graphite.

D. Les DLC (Diamond Like Carbon).

Le terme DLC (Diamond Like Carbon) désigne de nombreuses formes de carbone amorphes hydrogénés ou non hydrogénés. Ces matériaux contiennent majoritairement du carbone hybridé sp^3 , du carbone sp^2 et un taux variable d'hydrogène. Il est donc pratique de représenter la famille des DLC sur un graphique ternaire $Csp^3/Csp^2/H$ [heimann97][Robertson02] (figure I.4)

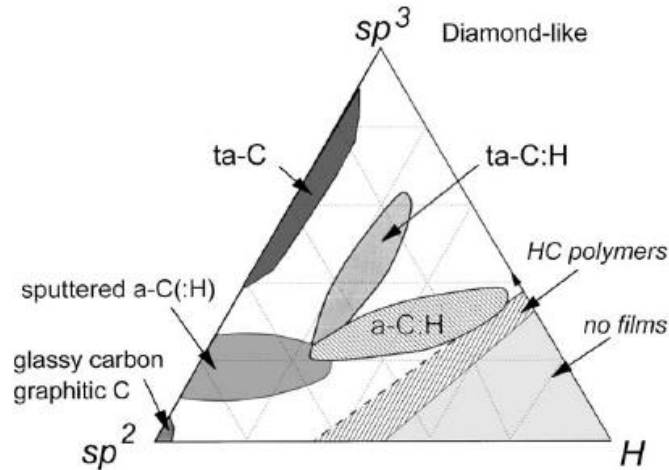


Figure I.4: Représentation des différentes formes de DLC [Robertson02].

Parmi les DLC, deux sous familles sont majoritaires :

- Les a-C pour « amorphous carbon » où l'on retrouve par exemple le carbone vitreux. Ces structures sont basées sur celle du graphite et sont donc conductrices. Dans le cas du carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), le matériau correspond à un semi-conducteur.
- Les ta-C pour « tetrahedral amorphous carbon » sont des structures dans lesquelles le taux de sp^3 a été accru afin par exemple d'améliorer leur résistance mécanique ou leur inertie chimique.

Le tableau I.1 présente certaines propriétés des DLC par rapport à celle du graphite et du diamant. Les DLC sont plus faciles à synthétiser que le diamant tout en possédant des propriétés très intéressantes comme la dureté, une grande inertie chimique, une bonne transparence optique ou une grande bande interdite, on les retrouve dans de nombreuses applications [Lettington98].

Tableau I.1: Comparaison de certaines propriétés du diamant et du graphite avec des DLC [Robertson02].

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

II. La synthèse du diamant.

A. Le diagramme de phase du carbone.

Le carbone existe sous quatre formes thermodynamiquement stables : le graphite, le diamant, le carbone liquide et le carbone gazeux. Néanmoins, l'énergie de liaison entre les atomes de carbone étant extrêmement élevée, les transformations entre les différentes phases solides nécessitent des énergies d'activation importantes. De ce fait certains allotropes du carbone peuvent subsister dans des domaines de pressions et de températures qui ne leur sont thermodynamiquement pas favorables, c'est pourquoi il est possible de trouver du diamant, des fullerènes et du carbone amorphe à pression et température atmosphériques.

Le diagramme de phase du carbone n'a pas été aisé à réaliser à cause de l'utilisation de pressions et de températures élevées. Les connaissances les plus complètes à l'heure actuelle sont présentées sur la figure I.5 [Bundy96].

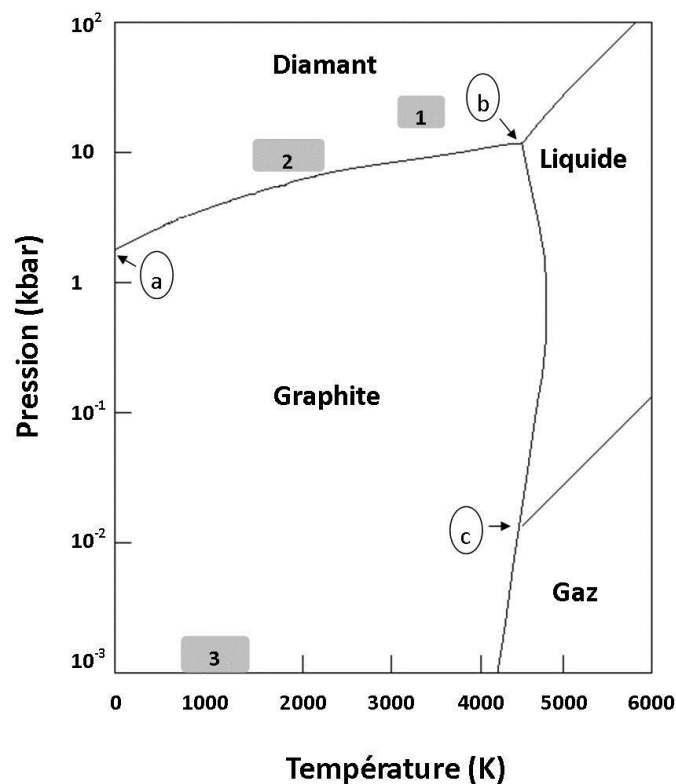


Figure I.5: Diagramme de phase du carbone [Bundy96].

- Le point (a) correspond à la pression minimale pour former spontanément du diamant (0K et 1,7kbar).
- Le point triple graphite/diamant/liquide noté (b) se trouve à 4400K et 12kbar.
- Le point triple graphite/liquide/gaz noté (c) est à 4400K et 0,011kbar.
- Sur le diagramme sont aussi représentées les trois zones utilisées pour la production de diamant.
- La zone 1 représente approximativement les conditions utilisées pour la conversion directe graphite-diamant dans les conditions de croissance géologique par exemple
- La zone 2 correspond à la zone de synthèse HPHT (Haute Pression Haute Température) effectuée en présence de catalyseurs métalliques.
- La zone 3 correspond à la synthèse chimique en phase vapeur, utilisée dans ce travail.

B. La croissance haute pression haute température.

La technique HPHT repose sur l'utilisation de graphite mélangé avec un solvant métallique tel que du fer ou du nickel qui ont la propriété de solubiliser fortement le carbone, puis de porter ce mélange à des conditions de pression et de température correspondant au domaine de stabilité du diamant (cf. zone 2 figure I.5) par l'utilisation d'une presse hydraulique [Bundy55]. La température, le temps ou l'utilisation d'un germe vont contrôler la croissance du diamant et définir quel type de matériau final sera obtenu.

Le produit principal de la croissance HPHT correspond à des petits cristaux (centaine de nanomètres jusqu'à 0,8mm). Ces derniers sont majoritairement utilisés pour le découpage, l'usinage ou le polissage. En effet les excellentes propriétés de dureté, de résistance à l'usure et de conductivité thermique font du diamant le matériau idéal pour les outils de coupe et de polissage. Néanmoins il est possible de produire des monocristaux pouvant atteindre une taille de plusieurs millimètres qui pourront être utilisés comme substrat pour l'homoépitaxie de diamant (figure I.6). Pour cela, il est nécessaire de maintenir les conditions de synthèse plus longtemps ce qui est technologiquement difficile et cher. Ce type de diamant est exclusivement utilisé dans des domaines exigeants où ses performances vont justifier son coût élevé [NMAB90].

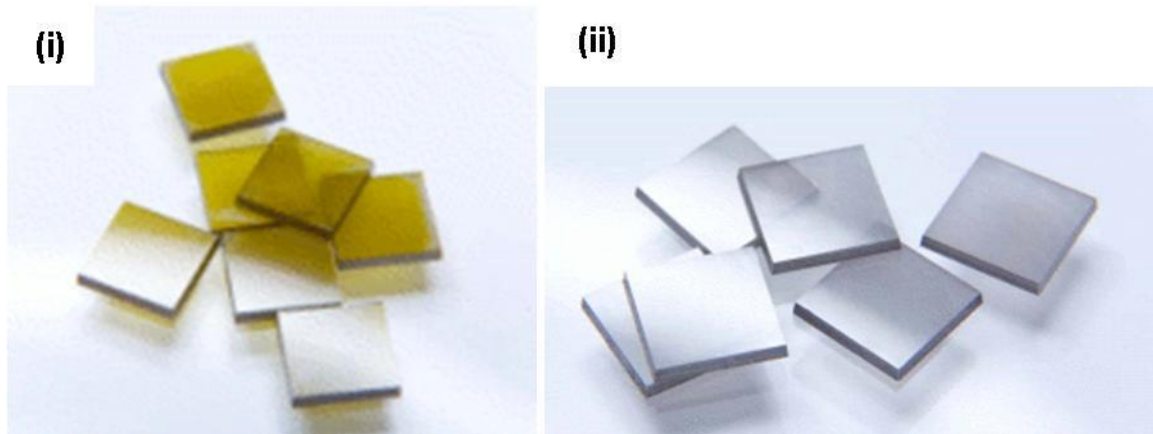


Figure I.6: Cristaux de diamant de 5x5mm² produit par (i) la méthode HPHT (ii) par CVD.

Un des inconvénients majeurs de la méthode HPHT est la dégradation de certaines propriétés (transparence, conductivité thermique) liée à l'utilisation de solvants métalliques et la taille limitée des diamants obtenus. Un autre point négatif de cette technique de synthèse est la large quantité d'azote incorporée lors de la croissance qui détériore les propriétés de semi-conducteur du diamant et qui est responsable de la couleur jaune des substrats HPHT (figure I.6).

C. La croissance chimique en phase vapeur.

La croissance chimique en phase vapeur (CVD) se base sur l'existence d'une zone dans laquelle le diamant est métastable à l'intérieur de la zone de stabilité du graphite (cf. zone 3 figure I.5). Pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique et des températures proches de 1000 K, la faible différence d'enthalpie libre de formation entre les deux phases du carbone permet la formation simultanée de graphite et de diamant à partir d'une phase gazeuse activée par une source d'énergie et contenant une source de carbone [Derjaguin89].

$$\Delta G_{293K}(\text{diamant}) - \Delta G_{293K}(\text{graphite}) = 2.10 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad [eq. I. 1]$$

Outre ces considérations thermodynamiques, le procédé de dépôt doit favoriser la formation et la croissance de la phase diamant au dépens de ou des phases graphitiques. Pour cela, la phase gazeuse

doit être constituée d'espèces chimiques influant sur la vitesse de croissance des différentes phases, en éliminant préférentiellement la contribution non diamant.

Pour le dépôt CVD de diamant, une phase gazeuse constituée de dihydrogène et de méthane est rendue réactive chimiquement par la formation d'un plasma. L'hydrogène atomique formé a plusieurs rôles pendant la croissance du diamant (cf. chapitre II.§I.B.2) en particulier celui de graver préférentiellement les phases sp^2 [Hsu88]. Pour former ce plasma, deux types de réacteurs existent. Le premier utilise des filaments à base de métaux réfractaires (W, Ta, Mo ou Re) chauffés à plus de 2000°C pour activer les réactions en phase gazeuse et particulièrement la dissociation du dihydrogène par le biais de mécanismes catalytiques. Le deuxième utilise un magnétron générant des micro-ondes à 2.45GHz dont l'énergie est couplée aux électrons de la phase gazeuse, qui transfèrent à leur tour l'énergie au gaz via des collisions. Ce transfert d'énergie permet de chauffer et de dissocier les molécules pour former un plasma composé des espèces actives radicalaires et ioniques nécessaires à la croissance du diamant.

Dans notre cas, le système se base sur l'utilisation du deuxième type de réacteur et la croissance du diamant correspond donc à une méthode de croissance chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-ondes (ou MPCVD pour Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition dans la littérature anglophone). Les mécanismes associés à la croissance du diamant en phase gazeuse seront développés dans la suite de ce manuscrit (cf. chapitre II §I.B).

D. Les différents films de diamant.

La croissance en phase vapeur permet de former du diamant à la surface d'un substrat sous forme de film. En fonction de la microstructure du film, il est possible de classer les films de diamant selon 3 dénominations.

- Les **films diamant polycristallins texturés**, déposés sur silicium par exemple, sont constitués de cristaux de diamant aléatoirement orientés les uns par rapport aux autres (figure I.8). Cependant il est possible par le contrôle de l'anisotropie de la vitesse de croissance du diamant de contrôler leur orientation commune perpendiculaire au plan de dépôt (ce procédé se nomme texturation, il sera développé dans le chapitre II §I.C.2). Les cristaux ont alors une faible inclinaison par rapport à la normale au substrat notée désorientation polaire (ω) ou tilt, mais une rotation dans le plan du substrat notée désorientation azimutale (φ) ou twist totalement aléatoire, figure I.7.
- Les **films de diamant mosaïque** sont constitués de cristaux de diamant, cristallographiquement orientés les uns par rapport aux autres (figure I.8). Cette orientation peut être induite par une relation cristallographique d'épitaxie avec le substrat (ex : hétéroépitaxie du diamant sur iridium). Dans ce cas, les cristaux ont des désorientations polaires et azimutales faibles ($< 1^\circ$). On peut parler alors de diamant mosaïque. A faible désorientation intragranulaire, ce matériau tend vers le monocristal.
- Si le substrat de départ est un **diamant monocristallin** comme ceux préparés par HPHT (figure I.6), il est alors possible de faire épaissir ce substrat pour réaliser un film de diamant monocristallin qui de ce fait ne sera composé que d'un seul grain (figure I.8).
- Une dernière famille correspond aux **films de diamant nanocristallins** composés de cristaux de diamant inférieur à 100nm pour la réalisation de film ultra-mince pour les applications diamant sur silicium (SOD) [Lions11].

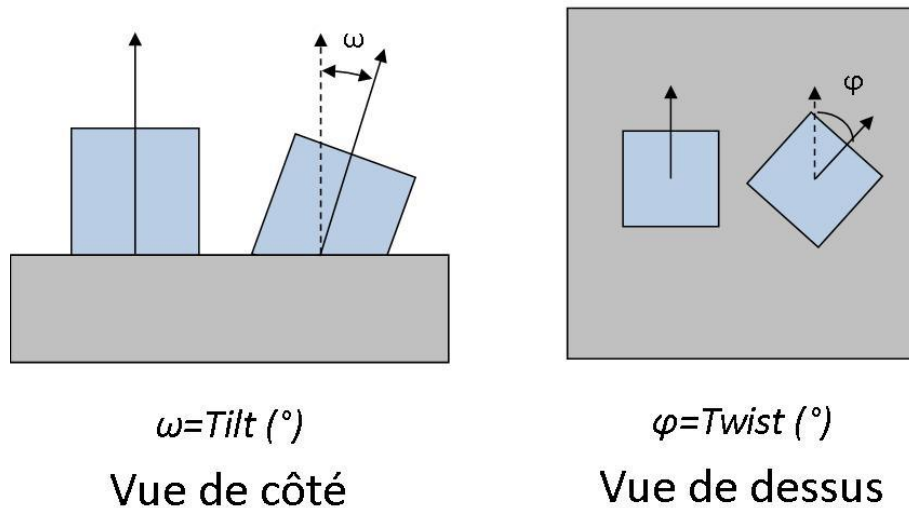


Figure I.7: Représentation schématique de la désorientation polaire ou tilt (ω) et de la désorientation azimutale ou twist (ϕ) d'un grain à la surface d'un substrat.

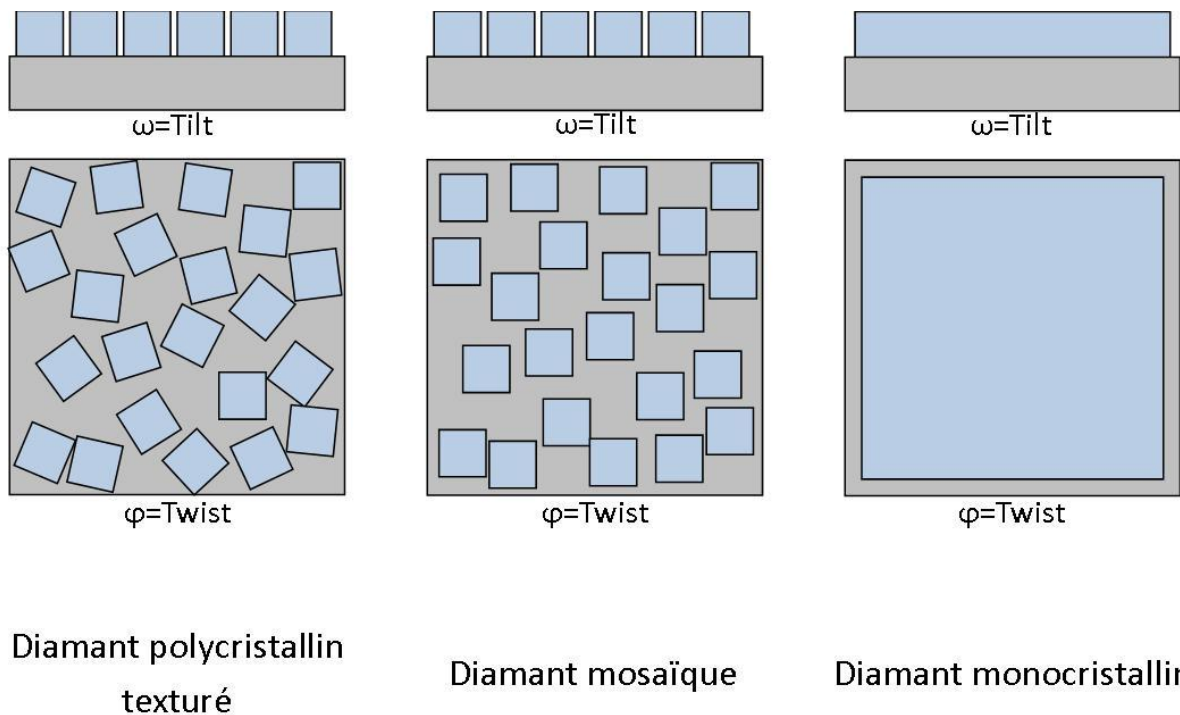


Figure I.8: Représentation schématique des différents types de films de diamant élaborés en phase vapeur en fonction de la désorientation polaire (tilt) et de la désorientation azimutale (twist).

E. Comparaison des propriétés du diamant en fonction de la mosaïcité.

Le diamant monocristallin possède des propriétés exceptionnelles qui font souvent dire de lui qu'il est le matériau de l'extrême. Tant au point de vue des propriétés mécaniques pour la réalisation d'outils de coupe, que ses propriétés électroniques pour la réalisation de composants fonctionnant à haute puissance ou haute fréquence. Cependant le diamant monocristallin d'origine naturelle ou synthétique (HPHT) présente le désavantage d'être extrêmement onéreux, d'être limité en taille et de contenir des impuretés. En effet, le diamant naturel étant rare et le diamant HPHT long à

préparer, le prix du matériau de base est élevé. De plus la majorité des diamants naturels et synthétiques sont de taille inférieure au millimètre donc inutilisables pour des applications électroniques et ne dépassent jamais 10x10mm². Dernier point, le diamant naturel et le diamant synthétique contiennent des impuretés comme l'azote ou le bore qui altèrent leurs propriétés de transport. Le tableau I.2 présente les caractéristiques de monocristaux de diamant couramment utilisés dans le monde académique pour la croissance de film diamant monocristallin.

Tableau I.2: Informations sur la taille, la présence d'impureté et le prix de substrats monocristallins commerciaux [e6].

Diamant	Volume (mm ³)	Impuretés	Prix
HPHT (Ib)	3x3x0.3	[N]<200ppm [B]<0.05ppm	40 €
CVD qualité optique (IIa)	3x3x0.3	[N]<1ppm [B]<0.05ppm	48 €
CVD qualité électronique (IIa)	3x3x0.5	[N]<5ppb [B]<1ppb	400 €

La croissance de films de diamant monocristallin à partir de monocristaux de diamant naturel ou HPHT reste à l'heure actuelle cantonnée au monde académique. En effet, la taille des substrats et leur prix rendent une production de couches de diamant inconcevable sauf pour des applications très spécifiques où seul le diamant répond au cahier des charges.

La démocratisation du diamant ne passera alors que par une diminution du coût de production de couches de diamant. Pour cela, la solution la plus étudiée à l'heure actuelle est la réalisation de films de diamant mosaïque qui combine : diminution du prix du substrat et possibilité de travailler sur des surfaces plus grandes.

Cependant, comme le montre le tableau I.3, les propriétés des films de diamant obtenus par croissance en phase vapeur dépendent fortement de leur microstructure. Plus la désorientation des cristaux entre eux sera faible, plus les propriétés du film de diamant se rapprocheront du diamant monocristallin.

La comparaison des propriétés du diamant en fonction de sa microstructure montre que les propriétés mécaniques et optiques d'un film polycristallin texturé sont équivalentes à celle d'un diamant monocristallin donc le diamant mosaïque n'a pas d'intérêt réel pour les applications mettant en avant ces propriétés (outils de coupe, fenêtres optiques, résonateurs (MEMS)).

En revanche, la microstructure influe énormément sur les propriétés de transports (thermique, électronique). En effet, dans un film polycristallin, la rencontre entre deux cristaux engendre la formation d'un joint de grain. Un joint de grain est la zone d'accolement entre deux cristaux de même nature et d'orientation différente. C'est une région de transition où un arrangement spécifique et localisé des atomes permet d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation. Un joint de grain a la particularité de pouvoir contenir d'autres imperfections du réseau cristallin comme du carbone graphitique (sp²), des impuretés chimiques, des lacunes et des dislocations, pour lesquelles il peut à la fois servir de sources ou de puits.

Tableau I.3: Les propriétés d'un film de diamant en fonction de sa microstructure.

		Film de diamant		
		Polycristallin texturé sur Si (001)	Mosaïque sur SiC*(001) ou Ir**(001)	Monocristallin CVD (001)
Taille maximale		8 pouces	1 pouces **	5x5mm
Propriétés mécaniques et optiques				
Dureté	GPa	81 [www,e6]	-	57-101 [www,e6]
Résistance à la compression	GPa	1-1,4	-	2,8 [www,e6]
Module élastique	GPa	900-980 [Bongrain09]	-	1050 [www,e6]
Transparence	nm	225-500 à 2500	-	225-500 à 2500
Propriétés électroniques				
Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$	335 [Wörner94]	2000** [Schreck10]	2500 [Vandersande94]
Résistivité électrique	$\Omega.cm$	10^{15} [Lions11]	-	10^{15-16} [Vandersande94]
Champ de claquage	$MV.cm^{-1}$	1,5-4 [Hessmer94]	10^* [Shiomi89]	10 [Werner97]
Mobilité des trous	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	30-40 [Polykov01]	309^* [Hee00]	3400 [Isberg02]
Mobilité des électrons	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	10-30 [Stoner93]	300-400* [Stoner93]	4500 [Isberg02]

Dans le cas des propriétés électroniques, la diminution des propriétés est en grande partie due à la présence de dislocations aux joints de grains qui peuvent piéger un porteur de charge. En effet, ces pièges sont initialement neutres mais ils se chargent par la capture de porteurs de charge créant des barrières de potentiel bloquant alors le passage des autres porteurs de charge.

La comparaison des propriétés électroniques entre le diamant polycristallin texturé et le diamant mosaïque montre que la diminution de la désorientation polaire et de la désorientation azimutale permet l'amélioration des mobilités des trous et des électrons. En effet, pour de faibles désorientations polaires et azimutales, des mécanismes comme la disclinaison permettent de diminuer la quantité de joints de grain lors de la coalescence et de la croissance des cristaux (cf. annexe A).

Le diamant monocristallin possède des propriétés exceptionnelles, mais le fait d'utiliser un substrat cher et limité en taille représente un véritable verrou pour sa démocratisation. Le diamant mosaïque se présente donc comme une alternative intéressante puisque la limite en taille et le prix du substrat devient secondaire. En effet dans le cas du diamant mosaïque, le premier challenge est de diminuer la quantité de joints de grains dans le matériau (donc les désorientations polaire et azimutale) afin d'approcher le plus possible les propriétés électroniques du diamant monocristallin.

Trois questions se posent alors :

- Quel substrat choisir pour la réalisation d'un film mosaïque ?
- Quelles sont les valeurs de désorientation des films mosaïque sur ce substrat ?
- Comment se positionnent les propriétés électroniques d'un tel film par rapport au diamant monocristallin ?

Avant de répondre à ces questions, il est intéressant de présenter les applications possibles du diamant mosaïque dans un futur plus ou moins proche.

III. Quelques applications du diamant mosaïque en électronique.

Le diamant mosaïque s'inscrit dans le futur du diamant sur deux thèmes majeurs. La première possibilité est d'utiliser le diamant non dopé (intrinsèque). Le diamant peut également être dopé pour permettre la fabrication de composants tels que diodes et transistors.

A. Le diamant mosaïque intrinsèque.

Un champ d'application intéressant s'appuie sur les propriétés de photoconduction du diamant intrinsèque. Celle-ci correspond à l'accroissement de la conductivité électrique d'un semi-conducteur sous l'effet d'une irradiation (figure I.9). L'interaction entre un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de bande interdite du matériau entraîne la création d'une paire électron-trou par le transfert d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La conductivité du matériau augmente alors proportionnellement avec le nombre de porteurs mobiles créés. Sous l'action d'un champ électrique E , appliqué entre deux contacts ohmiques, les paires électrons-trous présentes à l'équilibre peuvent se déplacer. Un électron quittant le semi-conducteur sera aussitôt remplacé par un électron provenant de l'électrode pour satisfaire la condition de neutralité électronique du matériau. Le rééquilibrage électronique entraîne la formation d'un photocourant proportionnel à la conductivité du matériau [Bergonzo07].

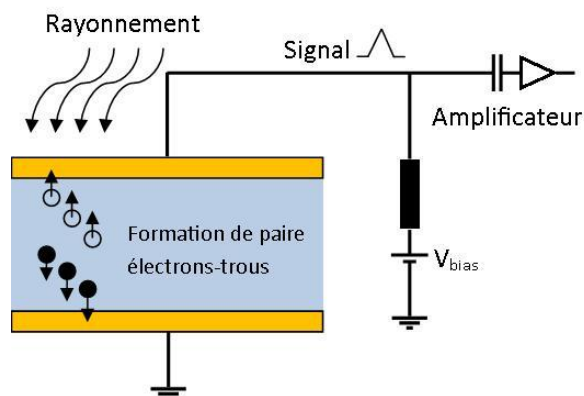


Figure I.9: Schéma d'un diamant soumis à un rayonnement et le schéma électrique associé.

A partir de cet effet de photoconduction propre aux semi-conducteurs et des propriétés physiques du diamant il est possible de réaliser trois actions élémentaires : détecter, compter et commuter.

La photoconduction se base sur la création de paires électrons-trous et de leur transport dans le matériau. Cependant le transport de ces paires électrons-trous est très dépendant de la densité de joints de grains dans le matériau et de la présence d'impuretés, ainsi il sera nécessaire de posséder un diamant mosaïque très pur (peu d'impuretés) avec une densité de joints de grains la plus faible possible.

1. Détecteur et compteur de particules.

La structure présentée en figure I.9 permet d'utiliser le diamant mosaïque comme détecteur ou compteur de particules. Ces particules sont de différentes énergies et correspondent au rayonnement α , aux photons γ ou X et aux particules de hautes énergies que l'on retrouve dans des domaines aussi variés que l'industrie nucléaire, la radioprotection, la physique des particules, la

cristallographie ou la physique médicale. Les avantages principaux du diamant pour la détection ou le comptage de particules par rapport aux autres semi-conducteurs (silicium, germanium) sont :

- La possibilité de travailler à haute température et/ou dans des milieux agressifs grâce à sa largeur de bande interdite et à sa conductivité thermique.
- La vitesse de réponse du détecteur grâce à sa vitesse de saturation des porteurs et les valeurs théoriques de mobilité des électrons et des trous (cf. tableau I.3).
- Le faible bruit de fond permettant une limite de détection basse grâce à la faible longueur de radiation.
- Sa résistance aux radiations donc sa stabilité dans le temps grâce à son énergie de déplacement élevée.
- Son caractère tissu équivalent pour les applications de physique médicale par son numéro atomique ($Z = 6$) proche de celui des tissus humains (6,4 - 7,5).

Afin de rendre compte de la qualité du diamant en tant que détecteur, il est intéressant de mesurer le rendement de détection nommé CCE pour efficacité de collecte de charge. Dans le cas d'un matériau ne présentant aucun défaut, la quantité de charges collectées est égale à la quantité de charges induites en supposant avoir appliqué un champ électrique assez intense pour entraîner tous les porteurs de charges vers les électrodes. Dans le cas d'un matériau présentant des défauts, une partie des charges va être piégée ou recombinaison lors du déplacement des porteurs de charges suivant la nature des défauts présents. Ainsi, une partie du signal ne va pas être collectée au niveau des électrodes, la quantité de charges collectées va être plus faible que le nombre de charges créées. Dans une thèse précédente [Tranchant2008], des mesures de CCE par excitation UV ont été effectuées sur des diamants monocristallins et sur un diamant polycristallin orienté.

Le tableau I.4 montre que pour un monocristallin sans azote le taux de collecte est proche de 100%. La présence d'azote dans un monocristal engendre une chute drastique de l'efficacité de collecte à 6,8%. Pour les applications aux détecteurs, la pureté est donc essentielle. En ce qui concerne la présence de joints de grain, les mesures sur un polycristallin sans azote montre une efficacité de collecte égale à 36%. Les joints de grains ont donc également une influence négative sur le CCE. L'utilisation de diamant mosaïque permettrait de réduire leur influence.

Tableau I.4 : Comparaison de l'efficacité de collecte de charge (CCE) en fonction du type de film de diamant utilisé.

	Concentration d'azote	CCE
Diamant naturel (001)	>100ppm	6,8% [Tranchant08]
Diamant CVD (001) commercial	<1ppm	100% [Tranchant08]
Diamant polycristallin texturé commercial	<1ppm	36% [e6]
Diamant polycristallin texturé	>100ppm	0,6% [Tranchant08]

2. Commutateur de puissance.

Une autre application mettant à profit le principe de la photoconduction est la réalisation de commutateur de puissance en diamant [Schneider05] que l'on retrouve de plus en plus à l'heure actuelle dans les convertisseurs haute tension, dans les variateurs-onduleurs de commande, les onduleurs des moteurs électriques et dans des ballasts électroniques. Les avantages principaux du diamant comme composant de base pour les commutateurs de puissance par rapport à ses concurrents que sont le carbure de silicium et nitrure de gallium :

- Une très grande tenue en tension grâce à la largeur de la bande interdite (théoriquement 10MV.cm^{-1}).
- Un temps de commutation très rapide en raison de la vitesse des porteurs.
- Un fonctionnement à haute température grâce à sa conductivité thermique.

Le dispositif se base sur la modulation de la conductivité du diamant sous l'action d'un faisceau électronique ou lumineux supérieur à l'énergie de bande interdite afin de fonctionner comme interrupteur pour des tensions de l'ordre de 20kV et des courants proches de 1000A. Un commutateur possède deux états antagonistes. Un état bloqué OFF où aucun courant ne circule et un état passant ON obtenu par la modulation de la conductivité du semi-conducteur. Lors de cet état ON, l'impédance de l'interrupteur devient négligeable permettant le passage du courant ainsi que l'alimentation de la charge en aval (cf. figure I.11).

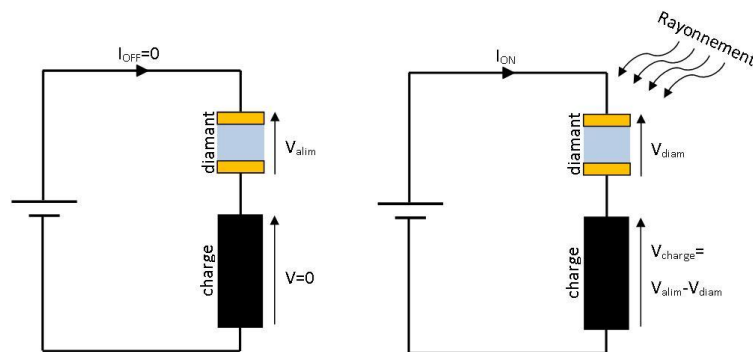


Figure I.11: Schéma de fonctionnement d'un commutateur de puissance en diamant dans l'état OFF et ON.

Comme pour les photodétecteurs, les pièges et les impuretés jouent un rôle néfaste sur les caractéristiques du dispositif. De plus, cette application suppose la formation de film épais de plusieurs centaines de microns donc de maîtriser la croissance du diamant à haute vitesse.

B. Le diamant mosaïque dopé.

Il est nécessaire de doper le matériau par l'ajout d'impuretés dans son réseau cristallin pour réaliser des composants électroniques de type diodes ou transistors. A ce jour, le dopage pendant la croissance est la méthode de dopage qui a donné les meilleures concentrations de dopants et les meilleures mobilités. L'impureté désirée est ajoutée dans la phase gazeuse lors de la croissance. Toute la difficulté consiste à trouver les conditions maximisant son incorporation en site substitutionnel, tout en créant un minimum de défauts dans le cristal de manière à garantir des bonnes propriétés de transport électronique.

Dans le cas du dopage p au bore (énergie d'activation 0.37eV), l'incorporation permet de réaliser des couches dont la concentration en impuretés varie sur une large gamme, allant des dopages modérés $10^{15} [\text{B}].\text{cm}^{-3}$ aux dopages élevés $10^{21} [\text{B}].\text{cm}^{-3}$. Les films obtenus sur diamant monocristallin ont aujourd'hui atteint de bons niveaux de pureté, ce qui se traduit par de faibles niveaux de compensation des dopants et de bonnes mobilités [Volpe09].

Le dopage pendant la croissance est également la méthode qui a donné les meilleurs résultats pour l'obtention de films dopés n au phosphore (énergie d'activation 0.6eV). Pour l'instant, les résultats les plus probants ont été obtenus dans le cas d'échantillons d'orientation cristalline (111) [Koizumi00][Kociniowski06]. Les tentatives réussies d'incorporation du phosphore dans du diamant (001) sont pour le moment peu nombreuses [Kato06][Frangieh09]. La plus forte densité d'impuretés atteinte sur (111) vaut $2 \times 10^{20} \text{P.cm}^{-3}$. Mais le phosphore est très peu actif au-delà de 10^{19}P.cm^{-3} . De

plus, le phosphore est un donneur trop profond (0,6eV) pour envisager des applications à température ambiante.

Malgré ces problèmes de dopage de type n, il est possible de réaliser des composants électroniques simples comme une diode Schottky dopée p. Ce composant élémentaire permet d'effectuer des caractérisations du matériau en réalisant par exemple des caractéristiques courant-tension. A l'heure actuelle, les diodes en diamant monocristallin CVD (001) les plus abouties permettent de tenir à des tensions de l'ordre de 1000 à 1500V en utilisant des diodes pseudo-verticales [Kumaresan09]. En ce qui concerne la réalisation de diode p-n ou p-i-n pour la fabrication de transistor, leur réalisation est encore au stade embryonnaire [Koizumi01] car le contrôle du dopage de couche (001) dopé n n'est pas suffisant. Cependant, il est à noter que certaines équipes sont parvenues à réaliser des diodes p-i-n verticales capables d'émettre en UV à une longueur d'onde de 240nm sur des couches monocristallines CVD (001) [Makino06].

Pour conclure sur ces applications en électronique, le diamant mosaïque pourra tendre vers les propriétés du diamant monocristallin sans les égaler. En conséquence, le diamant mosaïque ne vise pas les mêmes applications que le diamant monocristallin mais pourrait s'inscrire comme concurrent d'autres semi-conducteurs à grand gap comme le carbure de silicium ou le nitrure de gallium.

IV. Objectifs de la thèse.

Par ses multiples propriétés extrêmes, le diamant est le matériau idéal pour de nombreuses applications. Depuis une vingtaine d'année, des moyens considérables ont été mis en œuvre pour comprendre et maîtriser la croissance du diamant. Différentes techniques, comme la croissance de diamant en phase vapeur sont arrivées à maturité, mais le diamant reste un matériau difficile à synthétiser. De plus, la réalisation de films de diamant présentant une bonne qualité cristalline sur de grandes surfaces (supérieures à 1 pouce) n'est pas envisageable à l'heure actuelle. En effet, de tels films comportent beaucoup de défauts cristallins qui affectent fortement les propriétés de transport. Ces films sont utilisés pour des applications comme les outils de coupe, les revêtements résistant à l'abrasion ou les fenêtres optiques. A l'opposé, des films monocristallins sont réalisés à partir de monocristaux de diamant HPHT ou naturel permettant d'obtenir des films de diamant d'excellente qualité cristalline. Cependant, ces substrats sont de petite taille (inférieure à 5x5mm²) et extrêmement chers les réservant donc à des applications niches ou seul le diamant répond aux critères demandés (dosimétrie médicale, positionneur de faisceaux,...).

La solution la plus réaliste afin de franchir ce verrou technologique est de réaliser un diamant mosaïque ayant des propriétés cristallines proches d'un monocristallin sur de plus grandes surfaces. Pour cela, deux étapes sont indispensables afin d'obtenir des films utilisables pour de futures applications:

1. Les cristaux composant le film doivent avoir les plus faibles désorientations azimutales et polaires possibles, afin de limiter la présence de joints de grains. Ceci implique la maîtrise de l'hétéroépitaxie et des mécanismes de nucléation sur un substrat non diamant.
2. Les paramètres de la croissance du film de diamant doivent être optimisés afin de diminuer la quantité de défauts cristallins formés pendant la croissance dans les films.

- [Bergonzo07]** : P. Bergonzo, *Le diamant synthétique appliqué à la détection*, Habilitation à Diriger des Recherches, Université Paris VI, (2007).
- [Bongrain09]**: A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, S. Saada, P. Bergonzo, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **1** (2009) p.754.
- [Bundy55]**: FP Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentforf, *Nature*, **51** (1955) p.176.
- [Bundy96]**: F.P. bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, *Carbon*, **34** (1996) p.141.
- [Choi10]**: W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina, Y.S. Kang, *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, **35** (2010) p.52.
- [Derjaguin89]**: B.V. Derjaguin, D.V. Fedoseev, *Surface Coating Technology*, **38** (1989) p.131.
- [e6]** : <http://www.e6.com>
- [Frangieh09]**: G. Frangieh, M.A. Pinault, J. Barjon, T. Tillaher, F. Jomard, J. Chevalier, *Physica Status Solidi A*, **206** (2009) p.2000.
- [He00]**: X.C. He, H.S. Shen, Z.M. Zhang, X.J. Hu, Y.Z. Wan, T. Schen, *Diamond and Related Materials*, **98** (2000) p.1626.
- [Heimman97]**: R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga, Carbon, *Letters to the editor* (1997) p.1654.
- [Hessmer94]**: R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **3** (1994) p.951.
- [Hsu88]**: W.L. Hsu, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **6** (1988) p.1804.
- [Isberg02]**: J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S.E. Coe, G.A. Scrasbook, *Science*, **297** (2002) p.1670.
- [Kato06]**: H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, H. Okushi, *Diamond and Related Materials*, **15** (2006) p.548.
- [Kociniewski06]** : T. Kociniewski, *Homoépitaxie et dopage de type n du diamant*, Thèse de doctorat, Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, (2006).
- [Koizumi00]**: S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.935.
- [Koizumi01]**: S. koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Science*, **292** (2001) p.1899.
- [Kumaseran09]** :R. Kumaresan, H. Umezawa, N. tatsumi, K. Ikeda, S. Shikata, *Diamond and Related Materials*, **18** (2009) p.299.
- [Lettington98]**: A.H. Lettington, *Carbon*, **36** (1998) p.555.
- [Lions11]**: M. Lions, *Synthèse et caractérisations de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications diamond on silicon*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, (2011).
- [Makino06]** : T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Watanabe, S.G. Ri, Y.G. Chen, S. Yamasaki, H. Okushi, *Diamond and Related Materials*, **15** (2006) p.513.
- [NMAB90]**: National Material Advisory Board (NMAB-445), *ed. National Press*, 1990.
- [Polykov01]**: V. I. Polyakov, A. I. Rukovichnikov, N. M. Rossukanyi, V. G. Ralchenko, *Diamond and related Materials*, **9** (2000) p.1626.
- [Reich04]**: C. Reich, *Carbon nanotubes: basics concept and physical properties*, ed. Wiley International, (2004).

- [Robertson02]**: J. Robertson, *Materials Science and Engineering*, **37** (2002) p.129.
- [Schneider05]**: H. Schneider, J. L. Sanchez, and J. Achard, *Power Electronics and Applications*, (2005).
- [Schreck10]**: M. Schreck, C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **19** (2010) p.787.
- [Shiomi89]**: H. Shiomi, Y. Nishibayashi, N. Fukimori, *Japanese Journal of Applied Physics*, **28** (1989) p.2153.
- [Stoner93]**: B. R. Stoner, S. R. Sahaida, J. P. Bade, P. Southworth, P. J. Ellis, *Journal of Materials research*, **8** (1993) p.1334.
- [Tranchant08]**: N. tranchant, *Croissance de diamant monocristallin et application à la détection*, thèse de doctorat, Université de Rennes, (2008), p.139.
- [Vandersande94]**: J.W. Vandersande, *Properties and Growth of Diamond*, ed. G. Davies, (1994) p.33.
- [Volpe09]**: P.N. Volpe, J. Pernot, P. Muret, F. Omnes, *Applied Physics Letters*, **94** (2009) p.092102.
- [Werner97]**: M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, H.J. Fecht, *Diamond and Related Materials*, **6** (1997) 308.
- [Worner94]**: E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl, *Diamond and Related Materials*, **5** (1996) p.688.

Chapitre II: Etat de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant

Ce chapitre a pour but de donner les éléments théoriques et l'état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant sur lesquels je me suis appuyé pour accomplir le travail exposé dans ce mémoire.

Dans une première partie, je présenterai l'approche thermodynamique de la nucléation en guise d'introduction à la nucléation du diamant dans des conditions thermodynamiquement métastables. Par la suite, je discuterai des mécanismes de croissance du diamant et de la possibilité de contrôler la texture d'un film polycristallin de diamant par l'anisotropie des vitesses de croissances. Dans une seconde partie, je m'attacherai à faire un état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant, en présentant les différentes techniques de nucléation existantes pour l'hétéroépitaxie en fonction des différents substrats (silicium, carbure de silicium, cobalt, nickel, platine, rhénium et iridium). Dans la troisième et dernière partie, je présenterai plus précisément le cas de l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium par la nucléation assistée par polarisation, je développerai la nucléation par domaines qui fait de la nucléation du diamant sur l'iridium un processus spécifique.

I. NUCLEATION, EPITAXIE ET CROISSANCE.	30
A. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DE LA NUCLEATION.	30
B. CROISSANCE DU DIAMANT CVD.	36
C. CONTROLE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA TEXTURE.	40
II. ETAT DE L'ART DE L'HETEROEPITAXIE DU DIAMANT.	44
A. NUCLEATION NON EPITAXIALE SUR SILICIUM.	44
B. DIFFERENTS SUBSTRATS POUR L'HETEROEPITAXIE DU DIAMANT.	45
III. ETAT DE L'ART DE LA NUCLEATION ASSISTEE PAR POLARISATION ET DE L'HETEROEPITAXIE DU DIAMANT SUR L'IRIDIUM.	47
A. HISTORIQUE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	47
B. MISE EN EVIDENCE DU ROLE DES DOMAINES.	49
C. LA CROISSANCE EPITAXIALE DANS LES DOMAINES.	53
D. MODELES DECRIVANT LA NUCLEATION EPITAXIALE DU DIAMANT SUR IRIDIUM.	54
SYNTHESE.	55

I. Nucléation, épitaxie et croissance.

La nucléation consiste en la formation d'agrégats thermodynamiquement stables d'atomes, appelés *nuclei*. Cette nucléation peut être homogène si aucun élément extérieur au système n'est présent ou hétérogène s'il y a présence d'un système étranger, comme une surface. Lors de la nucléation hétérogène sur une surface, il peut y avoir une relation cristallographique entre l'agrégat et le substrat, l'épitaxie. Ce mot épitaxie provient d'une contraction de deux mots grecs anciens *ἐπί* (épi) qui signifie « sur, par-dessus, au-dessus » et *τάξις* (taxis) qui signifie « arrangement, ordonnancement ». Il s'agit d'un processus de croissance cristalline où l'organisation des entités atomiques du cristal qui se développe est dictée par le réseau cristallin de la matrice sous-jacente. Si le cristal est de même nature que le matériau sous-jacent, on parle d'homoépitaxie. S'il est de nature différente, il faudra parler d'hétéroépitaxie.

A. Approche thermodynamique de la nucléation.

Dans le cas de la théorie capillaire de Volmer-Weber de la nucléation [Volmer26], le formalisme montre qu'un agrégat de phase fille A_n constitué de n atomes est susceptible de devenir thermodynamiquement stable si l'enthalpie libre ΔG de formation de cet agrégat diminue lors de l'ajout d'un atome supplémentaire.

$$d(\Delta G) = \Delta G_{n+1} - \Delta G_n < 0 \quad [eq. II. 1]$$

Pour bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans la nucléation d'une nouvelle phase, il est intéressant de décrire et de détailler l'expression de l'enthalpie libre ΔG pour la formation d'un agrégat sans interaction particulière avec un substrat (nucléation homogène). Puis nous traiterons la formation d'un agrégat sur la surface d'un substrat (nucléation hétérogène pour l'épitaxie).

1. La nucléation homogène.

La nucléation homogène correspond à la condensation directe d'une phase gaz sans présence d'un substrat. Bien que rarement observée en pratique, la nucléation homogène se trouve être un point de départ utile afin de comprendre clairement les mécanismes mis en jeu lors de la nucléation. La nucléation homogène peut s'effectuer uniquement si la condition de sursaturation $S > 1$ est observée (cf. [eq.II.2]). C'est-à-dire que la pression du gaz P soit supérieure à la pression de vapeur à l'équilibre P_e du solide ou pression de vapeur saturante.

$$S = \frac{P}{P_e} \quad [eq. II. 2]$$

Pour faire passer un atome de la phase vapeur à la pression P à la phase solide, le potentiel chimique $\Delta\mu$ s'écrit :

$$\Delta\mu = kT \int_{P_e}^P \frac{dP}{P} = kT \ln \frac{P}{P_e} = kT \ln S \quad [eq II. 3]$$

L'enthalpie libre de formation d'un agrégat constitué de n atomes, limités par k faces cristallines à partir de la phase mère (ici phase gazeuse) s'écrit :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sum_{j=1}^k \sigma_j S_j \quad [eq. II. 4]$$

Où σ_j correspond à la tension superficielle de la face j de surface S_j . Cette tension exprime le fait qu'une variation d'aire dS_j de la face j conduit à une variation d'enthalpie libre surfacique positive dG de l'agrégat.

La surface d'aire S_j est défini par :

$$S_j = n^{2/3} \cdot C_j \quad [eq. II. 5]$$

Où n est le nombre d'atome du volume et C_j correspond à un facteur géométrique.

La combinaison des équations [II.4] et [II.5] permet de calculer l'enthalpie libre en fonction du nombre d'atomes n dans le volume soit :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + n^{2/3} \sum_{j=1}^k \sigma_j C_j \quad [eq. II. 6]$$

A sursaturation constante, l'enthalpie libre de formation d'un agrégat est représentée sur la figure II.1. L'évolution de la variation d'enthalpie libre montre que pour obtenir un agrégat susceptible de devenir stable thermodynamiquement, il faut que celui-ci atteigne un nombre critique d'atomes n^* . A partir de n^* , le formalisme correspondant à l'équation [eq. II.1] est respecté c'est-à-dire que l'ajout d'un atome entraîne une diminution de l'enthalpie libre de formation.

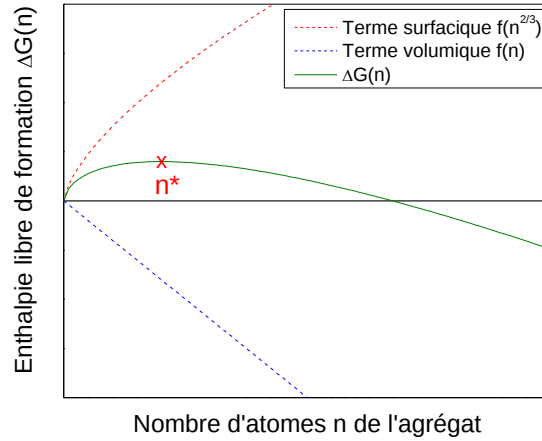


Figure II.1: Variation de l'enthalpie libre ΔG_n d'un agrégat composé d'un nombre d'atomes n .

La théorie de la nucléation homogène ne fait pas intervenir d'interaction avec un substrat, or dans le cas de l'épitaxie, le substrat est très important car c'est lui qui dicte l'orientation cristalline. Pour mieux comprendre les mécanismes de nucléation lors de l'épitaxie, il faut donc s'intéresser à la nucléation hétérogène.

2. La nucléation hétérogène.

a) Le mouillage de la surface.

Considérons un agrégat A dont une des faces cristallines de tension superficielle σ_A se retrouve en contact avec un substrat B de tension superficielle σ_B et exempt de défauts cristallins à sa surface. Il est alors possible de définir h_{AB} comme la distance entre le centre du cristal et la surface du substrat (figure II.2).

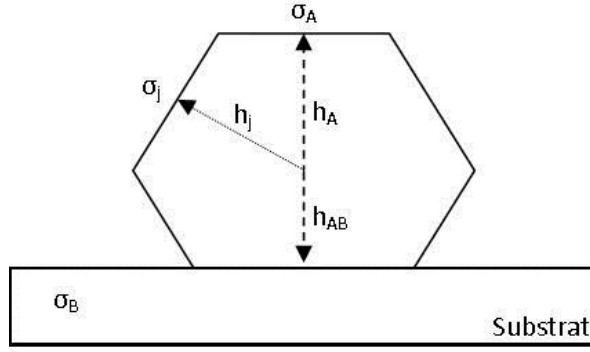


Figure II.2: Représentation schématique d'un agrégat A en contact avec un substrat B.

Le contact cristal/substrat crée une interface AB de surface S_{AB} pour laquelle il est possible de définir une énergie interfaciale γ_{AB} donnée par la relation de Dupré :

$$\gamma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B - \beta \quad [eq. II. 7]$$

Où σ_A et σ_B correspondent à la tension superficielle du cristal A et du substrat B. β correspond au travail isotherme réversible pour séparer A de B et correspond donc à l'enthalpie libre d'adhésion de A sur B.

Comme pour la nucléation homogène, il est possible d'exprimer la variation d'enthalpie libre de formation du cristal A possédant une interface AB de surface S_{AB} :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sum_{j=1}^k \sigma_j S_j + (\gamma_{AB} - \sigma_B) S_{AB} \quad [eq. II. 8]$$

La combinaison des équations [eq. II.5], [eq. II.7] et [eq. II.8] permet l'obtention de la variation d'enthalpie libre pour un potentiel chimique constant et de tracer son évolution en fonction de β (figure II.3).

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + n^{2/3} \left[\sum_{j=1}^k \sigma_j C_j + (\sigma_A - \beta) dS_{AB} \right] \quad [eq. II. 9]$$

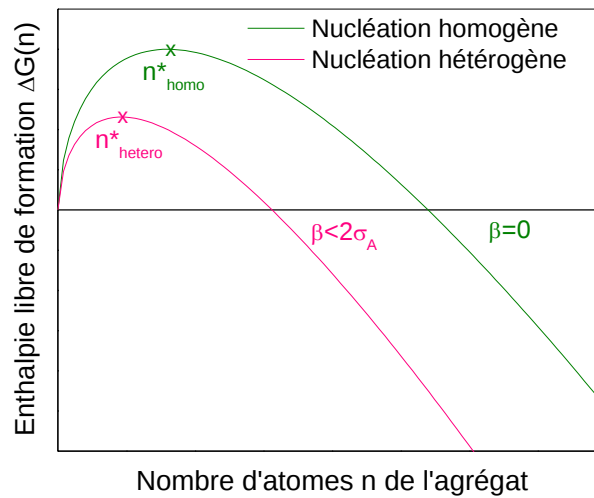


Figure II.3: Enthalpie libre de formation $\Delta G(n)$ d'un agrégat composé de n atomes en fonction de l'enthalpie libre d'adhésion β pour une nucléation homogène ($\beta=0$) ou hétérogène ($\beta < 2\sigma_A$).

On remarque que le nombre d'atomes pour qu'un agrégat devienne stable est plus faible dans le cas de la nucléation hétérogène. Ceci indique que la formation d'un contact entre A et B favorise la nucléation. La différenciation de l'expression [eq.II.8] pour la formation d'un cristal composé de n faces cristallines à la surface d'un substrat B donne [Barrat01]:

$$d(\Delta G) = -\frac{\Delta\mu}{2v_{at}} \sum_{j=1}^k h_j dS_j + h_{AB} dS_{AB} + \sum_{j=1}^k \sigma_j dS_j + (\gamma_{AB} - \sigma_B) dS_{AB} \quad [eq. II. 10]$$

Où v_{at} équivaut au volume occupé par un atome composant le cristal : $v_{at} = \frac{V_{cristal}}{n}$

L'agrégat sera stable si l'équilibre thermodynamique est respecté ce qui signifie la nullité de toutes les dérivées partielles. La résolution de l'équation $d(\Delta G)=0$ donne comme solution le théorème de Wulff généralisé [Wulff01].

$$\frac{\sigma_A}{h_A} = \frac{\gamma_{AB} - \sigma_B}{h_{AB}} = \frac{\sigma_A - \beta}{h_{AB}} = -\frac{kT \ln S}{2v_{at}} = \text{constante} \quad [eq. II. 11]$$

Cette équation implique que le centre du cristal A est situé à une hauteur h_{AB} de la surface et que cette hauteur est proportionnelle à la tension superficielle du cristal A σ_A et à l'enthalpie libre d'adhésion β . En fonction de cette énergie, il est possible de prévoir la morphologie du cristal A à la surface du substrat B (cf. figure II.4) :

- ✓ Pour le cas simple où $\beta=0$, le théorème de Wulff généralisé donne $h_A=h_{AB}$ soit les conditions de la nucléation homogène, il n'y a pas création d'interface entre le cristal A et la surface B.
- ✓ Pour $0<\beta<\sigma_A$, le théorème montre que $h_A>h_{AB}$ et que le centre du cristal A se retrouve au-dessus de l'interface AB.
- ✓ Pour $\sigma_A<\beta<2\sigma_A$, le théorème prouve que $h_A>h_{AB}$ et que le centre du cristal A se trouve en dessous de l'interface AB.
- ✓ Pour $\beta\geq 2\sigma_A$, le théorème de Wulff généralisé n'est plus valable. Le cristal ne comporte plus de faces latérales. Ce cas correspond au mode de croissance couche par couche (cf. figure II.6).

La valeur de β influe donc sur la forme de l'agrégat à la surface du substrat comme le montre la figure II.4, c'est le phénomène de mouillage.

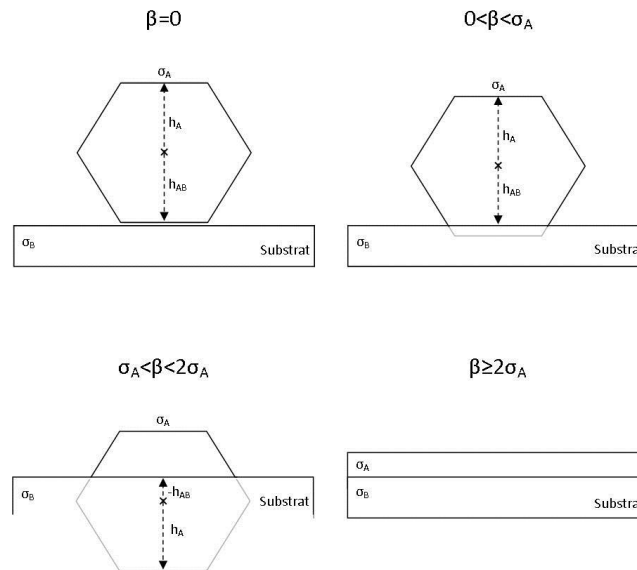


Figure II.4: Evolution du mouillage d'un cristal en fonction de l'enthalpie libre d'adhésion β .

L'analyse de l'évolution du mouillage d'un cristal en fonction de l'enthalpie libre d'adhésion montre qu'il existe deux possibilités de nucléation : (i) la nucléation en trois dimensions (3D) où le *nucleus* est composé de faces cristallines c'est-à-dire si $\beta < 2\sigma_A$, (ii) la nucléation en deux dimensions (2D) où le mouillage de la surface la formation d'un film monoatomique c'est-à-dire si $\beta \geq 2\sigma_A$.

b) Les modes de croissance.

En fonction du mouillage de la surface, plusieurs modes de croissance sont possibles.

Premièrement une nucléation tridimensionnelle (3D) de type Volmer-Weber (figure II.5) s'obtient pour $\beta < 2\sigma_A$ c'est-à-dire d'après la relation de Dupré si [eq.II.7]:

$$\sigma_A + \gamma_{AB} > \sigma_B \quad [eq. II. 12]$$

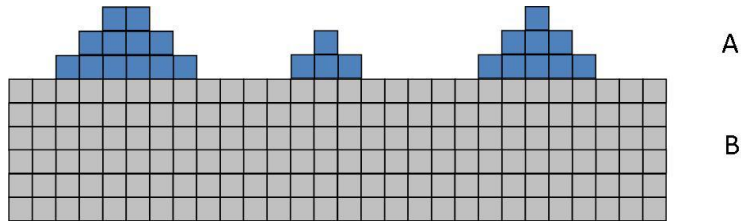


Figure II.5: Croissance de type Volmer Weber.

Deuxièmement, dans le cas où $\beta \geq 2\sigma_A$, l'expression [eq.II.8] n'est plus valable car le *nucleus* n'est pas composé de face cristalline mais se comporte comme un film monoatomique mouillant la surface qui va généralement croître par avancée de marches. L'équation [eq.II.8] doit être remplacée par une expression tenant compte de cette différence, la variation d'enthalpie libre de formation s'écrit :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + \sigma_A S_{AB} + (\gamma_{AB} - \sigma_B) S_{AB} + \sum_{j=1}^j L_j \rho_j \quad [eq. II. 13]$$

Avec L_j la longueur des marches et ρ_j l'enthalpie libre spécifique des marches. La longueur d'une marche est reliée au nombre d'atome par un facteur géométrique tel que $L_j = n^{1/2} \cdot C_j$. De plus $S_{AB} = n \cdot a^2$ où a^2 est égale à l'aire d'un atome composant le plan monoatomique.

L'enthalpie libre en fonction du nombre d'atome s'écrit alors :

$$\Delta G(n) = -n\Delta\mu + na^2(2\sigma_A - \beta) + n^{1/2} \sum_{j=1}^j \rho_j C_j \quad [eq. II. 14]$$

On parle alors de nucléation 2D qui s'obtient pour $\beta \geq 2\sigma_A$ c'est-à-dire d'après la relation de Dupré si :

$$\sigma_A + \gamma_{AB} \leq \sigma_B \quad [eq. II. 15]$$

Cette nucléation induit un mode de croissance de type Franck Van der Merve (figure II.6), qui s'effectue couche atomique après couche atomique.

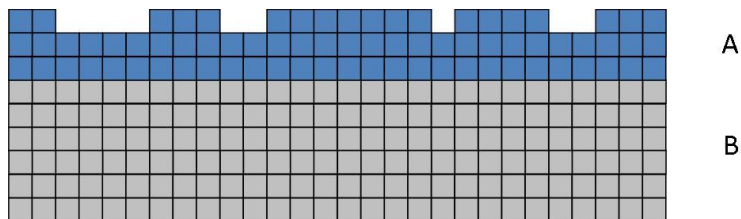


Figure II.6: Croissance de type Franck Van der Merve.

En pratique, ce mode de croissance n'intervient que si A et B sont de même paramètre de maille comme par exemple InGaAs sur GaAs. Mais en général, le paramètre de maille de A est différent de celui de B ce qui va entraîner la formation de contraintes dans le film déposé. L'énergie élastique augmente alors avec le nombre de monocouche n_c . Pour compenser la contrainte, le matériau A s'adapte par des déformations élastiques. Il est alors nécessaire de tenir compte un terme d'énergie élastique $\varepsilon(n_c)$ dans l'énergie interfaciale γ_{AB} .

$$\gamma_{AB}^{n_c} = \gamma_{AB} + \sum_1^{n_c} \frac{\varepsilon(n_c)}{a^2} \quad [eq. II. 16]$$

Avec a le paramètre cristallin du réseau A.

Dans le cas de la croissance d'une monocouche A sur un substrat B de forme cristalline différente (réseau cristallin, paramètre de maille,...) alors l'équation [II.15] s'écrit :

$$\sigma_A + \gamma_{AB} + \sum_1^{n_c} \frac{\varepsilon(n_c)}{a^2} \leq \sigma_B \quad [eq II. 17]$$

Deux cas sont alors possibles :

1. si $\sum_1^{n_c} \frac{\varepsilon(n_c)}{a^2} \leq \sigma_B - (\sigma_A + \gamma_{AB})$ alors les conditions de la nucléation à 2 dimensions sont remplies.
2. La contrainte est dépendante du nombre de monocouches. Lorsque $n_c \geq i$, alors $\sum_1^{n_c} \frac{\varepsilon(n_c)}{a^2} \geq \sigma_B - (\sigma_A + \gamma_{AB})$. La croissance s'effectue selon un mode 3D [eq.II.12].

$$\sigma_A + \gamma_{AB} + \sum_1^{n_c} \frac{\varepsilon(n_c)}{a^2} > \sigma_B \quad [eq. II. 18]$$

Ce type de croissance commence en mode Franck van der Merve sur quelques monocouches puis lorsque l'épaisseur critique est dépassée, elle bascule à un mode de croissance 3D pour relaxer les contraintes. Ce mode de croissance est dit de Stranski-Krastanov (figure II.7). Ce mode est caractérisé par la présence d'une couche de mouillage de quelques monocouches d'épaisseur, surmontée d'îlots tridimensionnels.

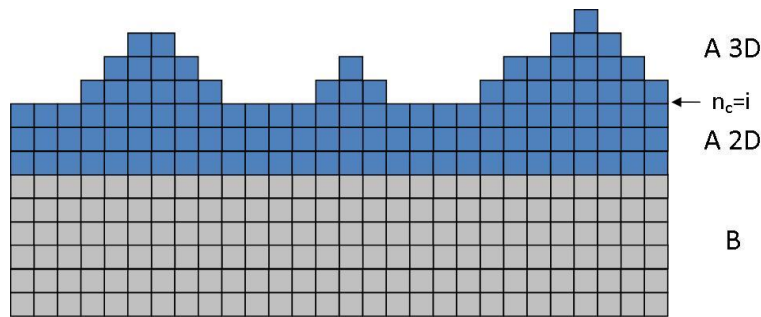


Figure II.7: Croissance du type Stranski-Krastanov.

3. Cas du diamant CVD.

En pratique, les conditions de nucléation et de croissance du diamant s'effectuent très loin des conditions de l'équilibre thermodynamique puisque l'on utilise un plasma. La discussion proposée précédemment n'est pas directement transposable au cas du diamant.

Pour le diamant élaboré en phase vapeur, le mélange gazeux est constitué d'hydrogène et de méthane rendus réactifs dans un plasma tandis que le substrat est dans notre cas de l'iridium.

Lorsque l'on expose la surface au plasma hydrogène/méthane, il y a formation de cristaux de diamant à la surface du substrat avec une très faible densité surfacique de *nuclei* (ou densité de nucléation), c'est-à-dire inférieure ou égale à 10^6cm^{-2} . Dans la littérature, cette faible densité de nucléation est présentée comme la conséquence de la valeur élevée de l'énergie de surface du diamant [Liu95] (cf. tableau II.1). En effet, la formation d'un *nucleus* est dépendante de l'enthalpie libre de formation ΔG , elle-même dépendante des énergies de surface, comme nous l'avons vu précédemment. Le diamant ayant une énergie de surface plus élevée (cf. tableau II.1), la probabilité de former un *nucleus* est faible, ce qui entraîne la faible densité de nucléation.

Tableau II.1: Energies de surface du diamant, du silicium et de l'iridium.

	$\sigma_{\text{Diamant}} (\text{J.m}^{-2})$ [Liu95]	$\sigma_{\text{Silicium}} (\text{J.m}^{-2})$ [Jacobine63]	$\sigma_{\text{Iridium}} (\text{J.m}^{-2})$ [Vitos98]
(001)	9,2	2,13	3,72
(111)	5,3	1,23	2,97

En particulier, nous nous intéresserons par la suite au cas de l'exposition au plasma hydrogène méthane d'une surface polarisée électriquement, dite nucléation assistée par polarisation. La figure II.8.i présente une surface d'iridium avec des cristaux de diamant isolés ainsi obtenus en densité bien plus importante (ici $6,3 \times 10^8 / \text{cm}^2$). La figure II.8.ii montre également une image par microscopie électronique en transmission (TEM) de l'interface entre un cristal de diamant et la surface d'iridium, on ne remarque pas la présence d'une couche de mouillage. Ainsi le mode de nucléation et de croissance est 3D sans couche de mouillage. On peut donc l'associer par analogie à une croissance de type Volmer-Weber présentée précédemment

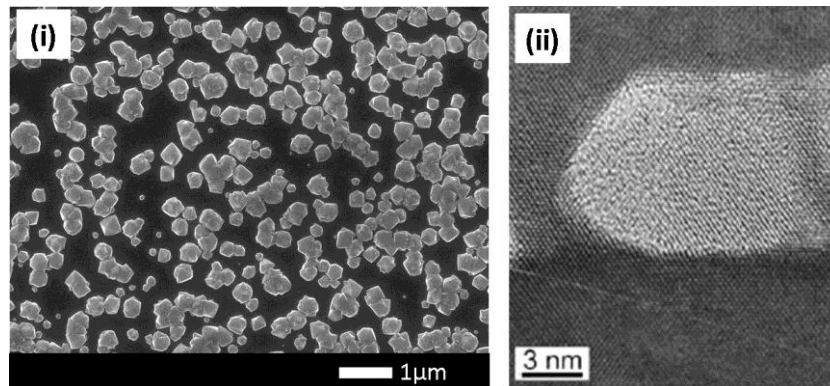


Figure II.8 : (i) Nucléation et croissance du diamant sur une surface d'iridium obtenue dans ce travail, (ii) image TEM en coupe d'un cristal de diamant à la surface de l'iridium où l'on n'observe pas de couche de mouillage [Schreck06].

B. Croissance du diamant CVD.

1. Le modèle des chaînes périodiques (periodic bond chain).

En 1955, Hartman et al. ont développé une théorie de croissance. Selon cette théorie, un cristal peut être considéré comme un réseau de chaînes de liaisons interconnectées appelées chaînes périodiques (PBC pour Periodic Bond Chain) reliant les différentes faces du cristal. Il en résulte trois comportements possibles rattachés à trois types de face [Hartman55] représentées sur la figure II.9.

- ✓ Les **faces F** pour 'Flat' constituées d'au moins deux chaînes. Ces faces sont lisses à l'échelle atomique et croissent lentement. Sur ces faces, la croissance s'effectue monocouche par monocouche. La création d'une nouvelle monocouche requiert la nucléation d'une marche

en surface ce qui nécessite de fournir une énergie d'activation. Ces faces étant de croissance très lentes, elles sont en général les seules présentes au niveau macroscopique.

- ✓ Les **faces S** pour 'Step' ne sont constituées que d'une seule chaîne et sont formées de terrasses planes et de marches. Les espèces sont adsorbées à la surface d'une terrasse et migrent vers une position thermodynamiquement stable en bord de marche. La vitesse de croissance de ces faces est rapide, elles n'apparaissent donc pas au niveau macroscopique.
- ✓ Les **faces K** pour 'Kinked' ne contiennent pas de chaîne PBC. La vitesse de croissance de ces faces est très rapide car l'énergie d'activation pour incorporer un atome sur ces faces est nulle, la vitesse de croissance de la face est liée au flux d'espèces arrivant donc sur la surface. Ces faces possèdent les vitesses de croissance les plus élevées et se résorbent donc rapidement au cours de la croissance au profit des autres faces.

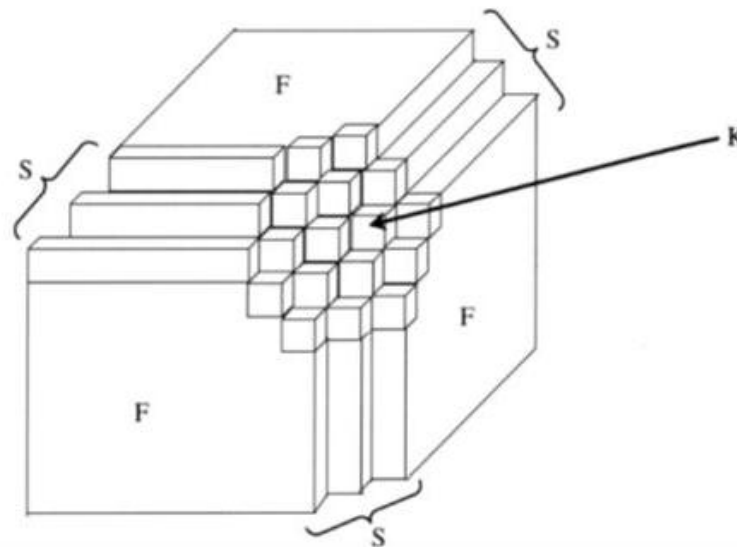


Figure II.9: Cristal hypothétique définissant les trois types de faces cristallines.

Dans le diamant, une seule sorte de PBC existe et correspond à des chaînes de liaisons carbone-carbone en zigzag parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ [Hartmann73]. Pour une structure cubique à faces centrées comme le diamant, on observe que la face (001) ne contient aucune PBC, la face (110) contient une PBC tandis que la face (111) en contient 3. Ainsi, la face (001) correspond à une face de type K, la face (110) est de type S et la face (111) de type F.

Selon cette théorie, seules les faces (111) devraient donc être visibles au niveau macroscopique. Cependant, dans le cas du diamant CVD, le cristal développe généralement des faces (111) et (001). Cette incohérence apparente s'explique par des phénomènes de reconstruction de surface lors de la croissance du diamant dans des conditions métastables et dans un environnement saturé d'hydrogène atomique [Gilling85]. En effet, la surface d'un cristal ne peut être considérée comme une simple coupe du cristal selon un plan cristallographique donné qui laisse la surface formée de liaisons pendantes. Les atomes de surface ne possédant pas la même configuration qu'au cœur du cristal, ceux-ci se réarrangent de façon à diminuer l'énergie libre de la surface en minimisant le nombre de liaisons pendantes, en préservant la longueur de liaison et en accordant la priorité aux liaisons σ par rapport aux liaisons π [Lannoo93]. Cette reconstruction de la surface dépend également de l'environnement : température, pression, présence d'impuretés.

Ainsi dans le cadre du diamant en phase vapeur, la surface (001) du diamant peut subir des reconstructions. Deux reconstructions du diamant (001) sont possibles, une monohydrogénée

C(001).(2x1):H et une dihydrogénée C(001).(1x1):2H. Il a été démontré que la forme la plus stable correspond à une couche monohydrogénée pour laquelle chaque liaison pendante est saturée par l'adsorption d'un atome d'hydrogène et d'une liaison avec un carbone proche voisin (figure II.10) et donc que les faces (001) se reconstruisent par dimérisation [Hayashi96].

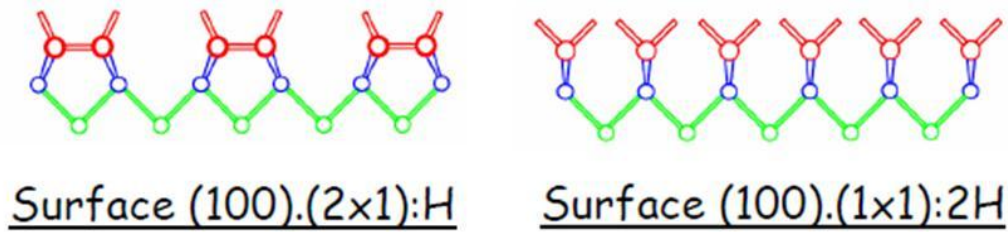


Figure II.10: Reconstruction proposée de la surface (001) du diamant.

Au niveau de la structure de la face (001), la reconstruction monohydrogénée permet de créer une PBC par le biais des colonnes de dimères. Pourtant cette unique PBC est insuffisante pour classer les faces (001) comme étant des faces F. Pour statuer sur la face (001), Gilling et al. ont montré que la formation d'une marche sur une face (001) monohydrogénée est plus coûteuse en énergie que pour une face S [Gilling85]. En conséquence, il est admis que la face (001) reconstruite correspond à une face pseudo-F.

La reconstruction des faces (111) procède par adsorption d'un simple atome d'hydrogène sur chaque atome de carbone pour former la structure stable C(111).(1x1):H [Hamza88], cette reconstruction ne modifie pas le caractère F de la face (111).

Il est à noter que dans le cadre de la croissance CVD sous forte densité de puissance (300mbar, 2000W) et dans les monocristaux HPHT, la présence des faces (110) et (311) a été montrée [Silva09]. Cependant à ce jour, les reconstructions de ces surfaces ne sont pas connues.

2. Chimie du plasma et croissance.

Dans les systèmes classiques, qui utilisent un mélange hydrogène/méthane, toutes les espèces produites dans le plasma ne participent pas à la synthèse du diamant. Les principales espèces réactives détectées près de la surface en croissance sont l'hydrogène atomique $H^{\bullet}$, le radical méthyl $CH_3^{\bullet}$ et l'acétylène C_2H_2 , figure II.11.

Les mécanismes de croissance issue de la littérature mettent en jeu des réactions successives entre l'hydrogène atomique, la surface et le radical méthyle. En effet, pendant la croissance, la surface de diamant est totalement saturée par des atomes d'hydrogène limitant ainsi la possibilité aux radicaux méthyles de s'incorporer en surface. Lorsqu'un hydrogène atomique arrache un atome d'hydrogène à la surface pour former du dihydrogène, il y a création d'un site actif en surface. Ce dernier peut être neutralisé par un hydrogène atomique mais occasionnellement un radical méthyl peut s'y recombiner, ajoutant ainsi un groupement CH_3 à la surface du cristal [Harris93]. Par répétition de cette étape, il y a croissance de la phase diamant.

Ainsi l'hydrogène atomique possède plusieurs rôles clefs pour la croissance du diamant :

- ✓ Il est l'espèce réactive majoritaire de la phase gazeuse et y contrôle donc les réactions chimiques.
- ✓ Il permet d'empêcher la formation de graphite ou de carbone hydrogéné amorphe en saturant les liaisons entre les atomes de carbone de surface.
- ✓ Il grave préférentiellement les phases sp^2 [Hsu88].

- ✓ Il active la surface du diamant en générant des liaisons pendantes lors de sa recombinaison [Angus88].

Cependant les mécanismes de croissance du diamant sont en réalité plus complexes. Les mécanismes exacts dépendent bien de la chimie de la phase gazeuse, mais également du type de réacteur utilisé et des orientations des faces du cristal c'est-à-dire principalement (001) ou (111).

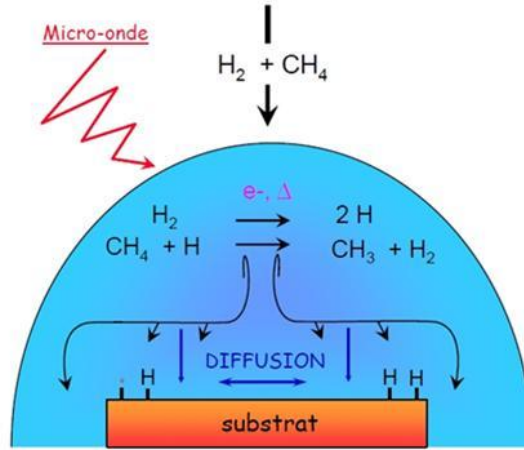
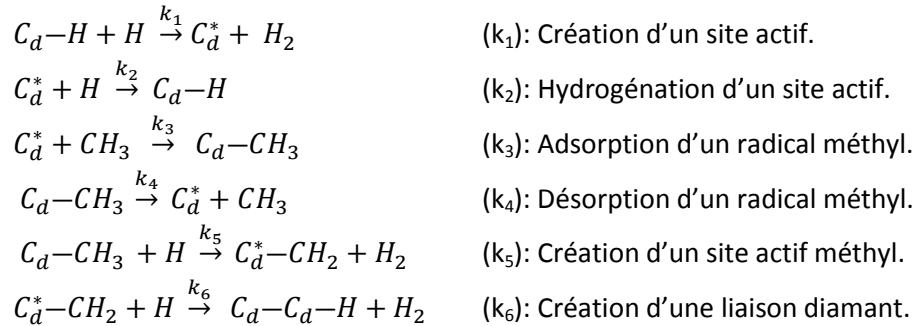


Figure II.11: Production des espèces radicalaires H et CH₃ au sein d'un plasma micro-ondes [Silva10].

a) Croissance des faces (001).

Le modèle de Harris & Goodwin développé en 1993 présente une analyse cinétique des réactions majoritaires se déroulant à la surface d'une face (001) [Harris93]. Selon ce modèle la croissance est décrite comme la combinaison de 6 étapes :



Le chemin réactionnel se représente de la façon suivante (figure II.12) :

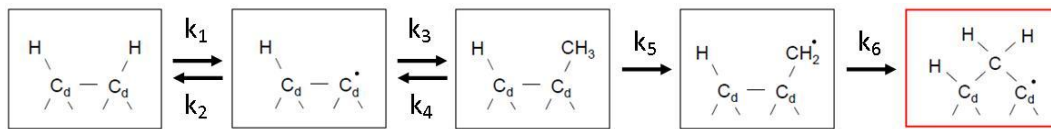


Figure II.12: Chemin réactionnel pour la croissance du diamant par incorporation d'un radical méthyl sur une face diamant (001).

Par ce mécanisme, il est possible de décrire la vitesse de croissance de la face (001) en fonction des différentes réactions [Harris93]:

$$V_{croissance}^{(001)} = k_3 \frac{n_s}{n_d} \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \frac{[CH_3]_s [H]_s}{\frac{k_4}{k_5} + [H]_s} \quad [eq. II. 19]$$

Avec $[H]_s$ et $[CH_3]_s$ les concentrations des radicaux hydrogène et méthyl à la surface.

Lorsque $[H]_s$ devient supérieur au rapport k_4/k_5 , ce qui est souvent le cas pour des plasmas micro-ondes, l'équation ci-dessus se simplifie et la vitesse de croissance de la face (001) est alors directement proportionnelle à la concentration en radicaux méthyles en surface $[CH_3]_s$. Expérimentalement, on obtient un bon accord avec cette loi, puisque aux fortes densités de puissance plasma, la vitesse de croissance est linéaire avec la concentration de méthane en phase vapeur [Silva09].

b) Croissance des faces (111).

Dans la littérature, la croissance de la face (111) a été beaucoup moins étudiée que la face (001). En effet, la croissance d'une couche (111) demande que trois atomes de carbone soient déposés sur des sites adjacents pour qu'ils puissent former une deuxième liaison C-C vers la surface et ainsi obtenir une configuration stable, cette nécessité entraîne que la croissance de la face (111) s'accompagne de la formation de nombreux défauts cristallins. Les mécanismes mis en jeu pour la croissance sont donc encore plus complexes que pour la face (001), il est ainsi extrêmement difficile d'écrire un chemin réactionnel pour la croissance de la face (111).

C. Contrôle de la morphologie et de la texture.

1. Evolution de la morphologie d'un cristal isolé.

Dans le cas du diamant en phase vapeur, les faces (001) et (111) possèdent les vitesses de croissance les plus lentes. En conséquence, la morphologie finale du cristal reflète l'anisotropie des vitesses de croissance de ces deux plans. Spitsyn et al. ont été les premiers à montrer une relation entre la géométrie des cristaux et le rapport des vitesses de croissances des faces (001) et (111) [Spitsyn88]. Par la suite, Wild et al. ont proposé un paramètre de croissance α correspondant à l'anisotropie des vitesses de croissance de la face (001) et (111) tel que [Wild93][Wild94] :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{(001)}}{V_{(111)}} \quad [eq. II. 20]$$

Où $V_{(001)}$ correspond à la vitesse de croissance des plans (001) et $V_{(111)}$ la vitesse de croissance des plans (111).

Lorsque ce paramètre α augmente, le cristal isolé évolue d'une forme cubique ($\alpha=1$) vers une forme octaédrique ($\alpha=3$) en passant par une forme cuboctaédrique ($\alpha=1,5$).

Outre la modification de la morphologie de cristallites isolées, l'anisotropie des vitesses de croissance modifie la direction de croissance la plus rapide ou axe de fibre, comme l'indique la flèche présente sur chaque cristal de la figure II.13.

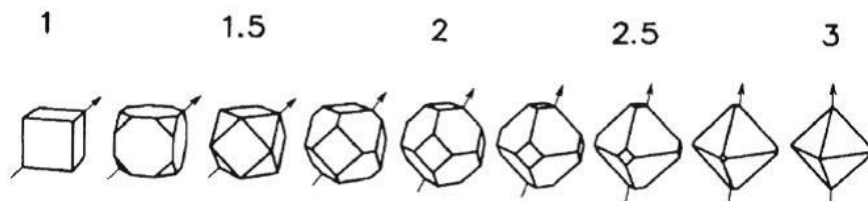


Figure II.13: Morphologie d'un cristal isolé de diamant en fonction de l'anisotropie des vitesses de croissance caractérisé par le paramètre α , les flèches sur les cristaux représentent la direction de croissance la plus rapide ou axe de fibre.

Lors de la croissance CVD du diamant, les paramètres de croissance comme la concentration de méthane dans la phase gazeuse, la température du substrat, la densité de puissance du plasma ou la présence d'impuretés vont influencer sur la vitesse de croissance des faces et donc sur la morphologie finale du cristal. Ainsi des cartographies d'iso-paramètres ont été tracées afin de prédire la morphologie finale des cristaux en fonction des conditions de croissance. Les travaux de Wild et al.

[Wild93][Wild94] ont permis de déterminer des tendances quant à l'évolution du paramètre α en fonction du pourcentage de méthane dans la phase gazeuse et de la température (figure II.14). Ainsi, la diminution de la température combinée à une augmentation du pourcentage de méthane fait évoluer la morphologie du cristal cubique vers un cristal octaédrique.

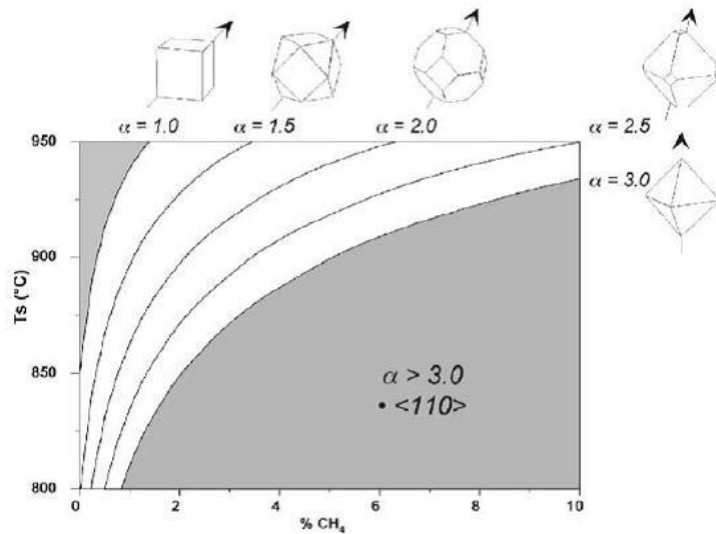


Figure II.14: Evolution du paramètre α d'après [Wild94].

De plus, l'ajout d'un atome à une face existante peut être plus coûteuse en énergie que de créer une nouvelle face. Il y a alors apparition de ce qu'on appelle «la nucléation secondaire», issue sans doute d'un multi-maclage qui se développe sur les facettes comme le montre la figure II.15. La formation des macles sur les faces (001) et (111) est développé dans l'annexe B [Angus93].

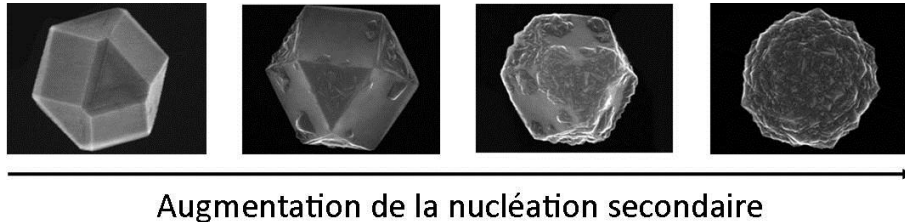


Figure II.15: Images MEB de cristaux de diamant à différents niveaux de nucléation secondaire à la surface.

Afin de travailler sur des gammes de pourcentage de méthane et de température plus larges, il est judicieux de travailler avec une densité de puissance plus élevée. Ceci permet également de travailler avec des vitesses de croissance plus rapides [Silva96][Silva01], figure II.16.

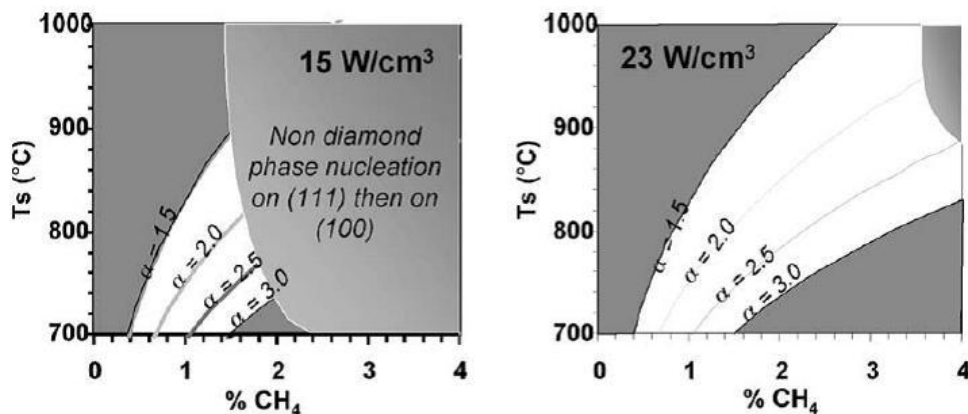


Figure II.16: Evolution de la fenêtre de croissance en fonction de la densité de puissance [Silva01].

Dernier point, l'ajout d'azote dans la phase gazeuse permet également de faire varier la vitesse de croissance [Locher94][Muller95] et de modifier l'anisotropie des vitesses [Wild94]. Dans ce cas on obtient une augmentation de vitesse de croissance sur les faces (001) [Muller95].

2. Texturation d'un film polycristallin.

L'ajustement précis des conditions de croissance permet de choisir la direction cristallographique de plus forte vitesse de croissance, et d'imposer un axe de fibre (cf. figure II.13). Dans le cas d'un film de diamant polycristallin constitué de cristaux de diamant aléatoirement orientés, les cristaux présentant une direction de croissance proche de l'axe de fibre vont croître plus rapidement, les autres vont être enterrés (cf. figure II.17). Les cristaux ainsi sélectionnés vont alors continuer à croître parallèlement entre eux et former ainsi des colonnes dirigées selon l'axe de fibre. Il y a alors formation d'un film polycristallin dit texturé. Ce processus de sélection des cristaux est présenté sur la figure II.17 et a été décrit initialement par Van der Drift [VanderDrift67].

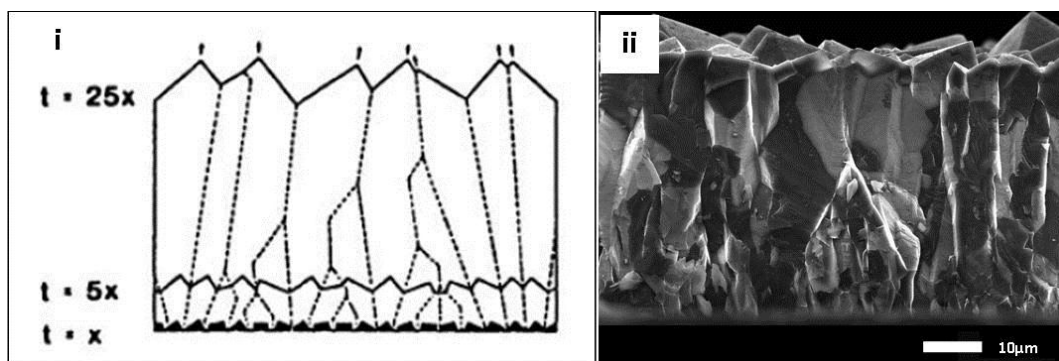


Figure II.17: (i) Illustration du processus de sélection de Van der Drift (ii) Observation au MEB d'un axe de fibre <001> pour un film de diamant polycristallin texturé sur silicium obtenu dans ce travail.

Dans le cas du diamant, l'axe de fibre et la morphologie finale de la surface du polycristal sont liés. En contrôlant l'axe de fibre, il est donc possible de contrôler l'orientation cristallographique des facettes majoritaires en surface :

- Dans le cas d'un axe de fibre <111> et après croissance, les faces majoritaires seront les faces (001). On notera la texturation du film polycristallin <111>(001) (figure II.18.i).
- Pour un axe de fibre <001>, les faces majoritaires seront les faces (111). On parlera alors d'un film polycristallin texturé <001>(111) (figure II.18.2).

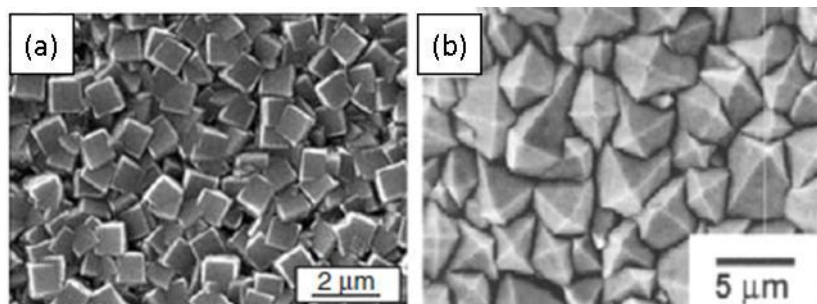


Figure II.18: Images MEB de films polycristallins texturés (a) <111>(001) [Sussmann09a] (b) <001>(111) [Kobashi96]. Des résultats équivalents seront présentés dans le chapitre V en figure V.16 et V.18.

La sélection au cours de la croissance permet d'obtenir en surface une majorité de cristaux orientés autour d'une même direction, l'axe de fibre, mais restant désorientés dans le plan du substrat. Les résultats obtenus sur la texturation seront présentés au chapitre V.§II.

3. Réalisation d'un film de diamant mosaïque.

Afin de conclure sur cette partie, il est intéressant de résumer les différentes étapes pour la réalisation d'un film de diamant polycristallin orienté selon le protocole que j'ai choisi d'utiliser durant ce travail de thèse, figure II.19.

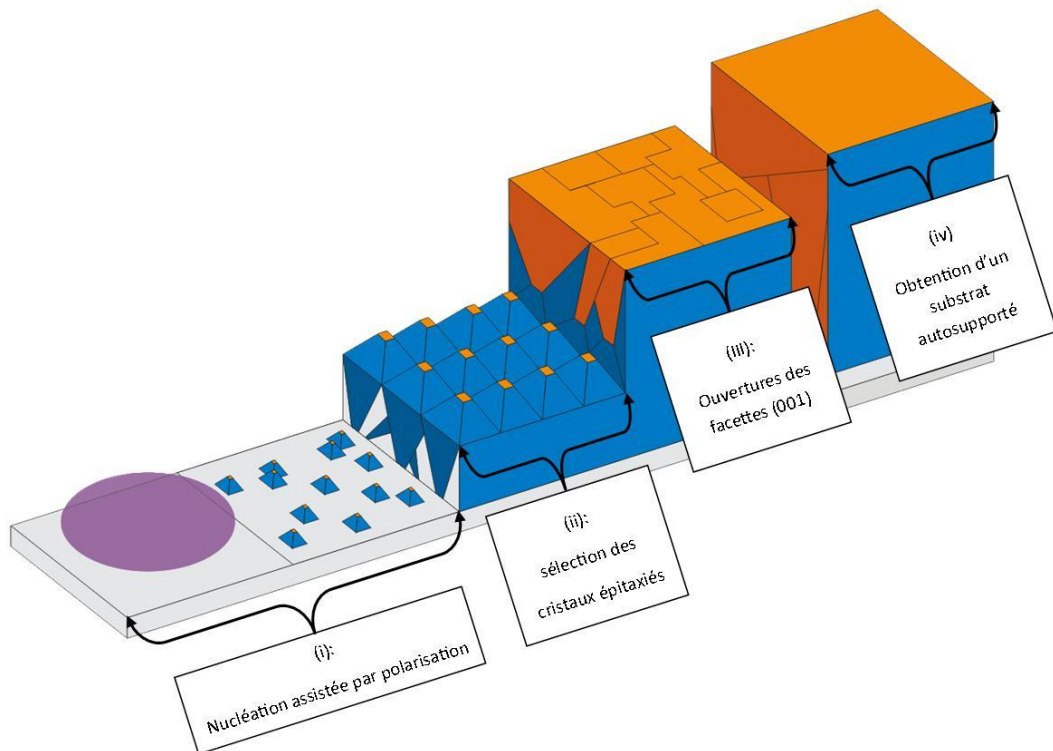


Figure II.19: Protocole pour la réalisation d'un film de diamant mosaïque (001).

Ce protocole se résume en quatre étapes majeures [Wild93].

- La première consiste en une étape de nucléation assistée par polarisation (figure II.19.i) (défini au §II.3) qui permet d'obtenir des cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec l'iridium. La relation d'épitaxie de ces cristaux s'écrit $(001)_{\text{Iridium}} // (001)_{\text{diamant}}$ $\langle 001 \rangle_{\text{Iridium}} // \langle 001 \rangle_{\text{diamant}}$.
- Dans certains cas, les cristaux de diamant ne sont pas tous en relation d'épitaxie avec le substrat. La deuxième étape consiste donc à sélectionner les cristaux de diamant épitaxiés (figure II.19.ii). Pour cela, on utilisera le mécanisme de sélection de Van der Drift (figure II.17). Les cristaux de diamant épitaxiés présentent une direction de croissance selon $\langle 001 \rangle$. Pour les sélectionner, il suffit alors d'appliquer des conditions de croissance correspondant à $\alpha=3$ (figure II.14).
- Lorsque la surface n'est composée que des cristaux épitaxiés, leur surface libre est formée de facettes (111). Afin d'obtenir une surface lisse (001), il suffit de modifier les conditions de croissance afin de favoriser la croissance des faces (001). C'est l'étape d'ouverture des facettes (001) (figure II.19.iii).
- La dernière étape consiste à obtenir un substrat autosupporté de diamant d'épaisseur 70-80 μm , utilisable pour les applications (figure II.19.iv).

II. Etat de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant.

A. Nucléation non épitaxiale sur silicium.

Précédemment nous avons vu que la nucléation du diamant est du type Volmer-Weber. Sans prétraitement de la surface, la densité de nucléation est faible de l'ordre de 10^6 cm^{-2} . Afin d'augmenter la densité de nucléation du diamant, différentes méthodes ont été développées.

1. Nucléation par création de défauts structuraux.

Historiquement, la première solution mise en œuvre utilisait un traitement abrasif provoquant la formation de rayures. La densité de nucléation est alors augmentée de deux à trois ordres c'est-à-dire 10^8 - 10^9 cm^{-2} [Cheng90][Iijima91]. Les abrasifs utilisés pour ce prétraitement sont des poudres d'oxydes, de siliciures, de nitrures, de carbures, de borures, ou encore de diamant. Cette technique présente néanmoins le désavantage de détériorer la rugosité de la surface et d'engendrer une contamination des films.

2. Dépôt de nanoparticules de diamant.

Les études précédentes ont montré que l'augmentation de la densité de nucléation n'était pas due à la formation de défauts géométriques (rayures) mais à des résidus nanométriques de cristaux de diamant [Iijima90][Iijima91][Ihara94]. De ces observations, une nouvelle méthode a été développée en déposant simplement des nanocristaux de diamant sur la surface du substrat à la tournette [Ihara94] ou par interactions électrostatiques avec un polymère chargé [Girard09]. Cette méthode dite « nanoseeding » est très répandue aujourd'hui pour réaliser des films polycristallins de diamant sur silicium [Williams07].

3. Nucléation assistée par polarisation.

Fin 1990, une nouvelle méthode de nucléation a été découverte par Yugo et al. [Yugo90]. Cette méthode consiste à appliquer une différence de potentiel entre un plasma micro-ondes et un substrat de silicium non traité. Les auteurs ont appliqué une tension de +100V à -200V pendant 2 à 15 minutes tout en faisant varier la concentration de méthane de 1 à 40%. Dans le cas d'une tension de -70V avec un mélange gazeux contenant 5% de méthane, ils ont induit une densité de nucléation de 10^{10} cm^{-2} . Cette technique nommée BEN pour Bias Enhanced Nucléation présente le net avantage de pouvoir être effectuée *in situ* juste avant la croissance. Cette technique est basée sur la formation d'une double décharge au-dessus de l'échantillon, ce qui engendre une accélération des espèces carbonées positives du plasma vers la surface et donc une augmentation du bombardement ionique [Schreck95]. Ce bombardement engendre une modification complexe de la chimie de surface qui favorise la nucléation du diamant. A l'heure actuelle deux théories ont été proposées : l'une impliquant une mobilité favorisée des espèces en surface [Stoner93] et l'autre, l'implantation d'espèces carbonées dans les premiers nanomètres du substrat [Lifshitz95].

La première stipule que la polarisation augmente la cinétique de dissociation des espèces carbonées ainsi que la concentration d'hydrogène au voisinage de la surface. Ces deux effets se manifestent par l'augmentation de la température de surface de l'échantillon, expérimentalement mesurable. La mobilité des espèces en surface ainsi que la cinétique des réactions se trouvent renforcées augmentant la probabilité de former un *nucleus*. Ainsi dans cette hypothèse, la nucléation du diamant s'effectue comme pour la nucléation à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire entre un site actif en surface et une espèce carbonée de la phase gazeuse.

La deuxième approche fait intervenir l'implantation des espèces dans les deux premiers nanomètres du silicium liée au bombardement des espèces carbonées [Lifshitz95]. Lors de la polarisation, les espèces positives du plasma acquièrent une énergie cinétique située dans une gamme de 50 à 100eV [Robertson95][Katai00] et la nucléation est favorisée sur les zones recevant ce flux d'espèces ioniques [McGinnis95]. Au fur et à mesure du bombardement, l'implantation ionique d'espèces carbonées sature les deux premiers nanomètres du silicium. Il y a alors formation d'une matrice de carbone amorphe hydrogéné (a-CH) dont la densité augmente au fur et à mesure de l'implantation. Lorsque la saturation est atteinte, il y a une précipitation spontanée du carbone. La plupart des *nuclei* sont amorphes mais certains sont des *nuclei* de diamant cristallin ($1 \text{ sur } 10^4\text{-}10^6$) ainsi qu'observé expérimentalement en microscopie électronique à transmission [Lifshitz04]. Par la suite, le *nucleus* de diamant croît par la transformation de la matrice de carbone hydrogéné en diamant. Cette transformation serait possible par le déplacement des atomes de carbone de site en site voisin, provoquée par le bombardement intense des ions hydrogène ($\text{H}^{3+} \rightarrow \text{H}^+$) [Lifshitz02][Hassouni10].

Les deux modèles proposés sont extrêmement différents. Dans le premier cas, il s'agit d'un mécanisme de surface où la création de sites est reliée à la formation d'une interface carbonée en surface. Pour le deuxième modèle qui fait plus largement consensus, il s'agit d'un mécanisme de sub-surface où la formation d'un nucléus de diamant est un événement improbable qui s'effectue à l'intérieur d'une matrice de carbone amorphe hydrogéné formée lors du bombardement.

B. Différents substrats pour l'hétéroépitaxie du diamant.

Le choix du substrat est essentiel pour la réalisation de film de diamant mosaïque par hétéroépitaxie. Durant ces dernières années, de nombreux substrats ont été utilisés avec plus ou moins de réussite. Les principaux : le silicium, le carbure de silicium, le nickel, le cobalt, le platine, l'iridium, le nitrure de bore, le rhénium ou le carbure de titane. Il est ainsi intéressant de discuter des mécanismes et des films mosaïques obtenus pour chacun de ces substrats. Le tableau II.2 rassemble les caractéristiques des films de diamant mosaïque réalisés sur ces différents substrats.

Tableau II.2: Caractéristiques des films diamant mosaïque obtenus sur 3C-SiC, platine, iridium et rhénium

Substrat	Mode de nucléation	Taux d'épitaxie	épaisseur du film (μm)	Désorientation polaire ($^\circ$)
3C-SiC (001)	nucléation assistée par polarisation	<50%	15 [Jiang95]	4,6 [Jiang95]
3C-SiC (001)	nucléation assistée par polarisation	<50%	300 [Kawarada97]	0,62 [Kawarada97]
3C-SiC (001)	nucléation assistée par polarisation	<50%	-	5 [Hayashi96]
Pt (111)	Ensemencement et traitement plasma	-	1,5 [Tashibana01]	1,1 [Tashibana01]
Ir (001)	nucléation assistée par polarisation	>90%	8 [Schreck98]	0,34 [Schreck98]
Ir (001)	nucléation assistée par polarisation	>90%	-	0,16 [Kusakabe00]
Ir (001)	nucléation assistée par polarisation	>90%	38 [Schreck02]	0,17 [Schreck02]
Ir (001)	nucléation assistée par polarisation	>90%	16,5 [Bauer05]	0,38 [Bauer05]
Ir (001)	nucléation assistée par polarisation	>90%	40 [Fischer08]	0,16[Fischer08]
Ir (111)	nucléation assistée par polarisation	>90%	1,5 [Fischer07]	0,96 [Fischer07]
Re (111)	nucléation assistée par polarisation	-	-	4,8[Bauer03]

1. Sur silicium.

L'unique méthode conduisant à l'hétéroépitaxie de diamant sur silicium est la nucléation assistée par polarisation. Deux mécanismes existent pour expliquer la nucléation du diamant sur silicium, l'implantation dans une matrice carbonée (croissance non épitaxiale présentée précédemment) ou la nucléation épitaxiale via une couche intermédiaire de carbure de silicium

offrant des sites favorables à la nucléation du diamant. Dans certaines conditions, le mécanisme le plus rapide des deux est la formation du carbure à la surface du silicium, des études par spectroscopie des photoélectrons X ont montré que sous plasma hydrogène/méthane, la surface de silicium évolue rapidement vers un carbure de silicium [Saada09]. Les observations de diamant hétéroépitaxié sur silicium l'ont pour la plupart observées sur ce type de couche [Yeng90][Stoner92]. En effet, lors de l'exposition à un plasma hydrogène/méthane, la surface de silicium se modifie et donne naissance à une couche de carbure de silicium de 2 à 3 nanomètres (figure II.20), cependant la qualité cristallographique de ce carbure est mauvaise et limite ainsi la quantité de cristaux de diamant épitaxiés à sa surface à des taux d'épitaxie inférieurs à 50% [Wolter93][Sarrieu09].

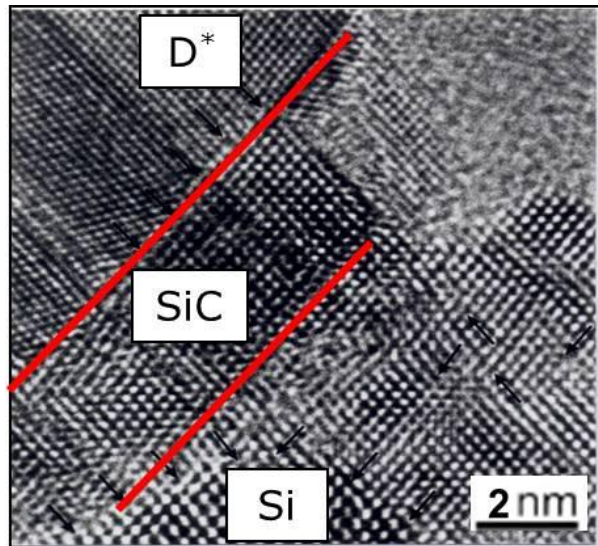


Figure II.20: Image TEM en coupe de la nucléation du diamant sur silicium par le biais d'une couche intermédiaire de carbure de silicium [Wittorf00].

2. Sur carbure de silicium cubique.

Le carbure de silicium cubique (3C-SiC) est stable sous l'environnement plasma [Arnault07] et permet d'obtenir un taux d'épitaxie d'environ 50% [Kawarada95][Kawarada97] [Hayashi96], c'est-à-dire qu'un cristal de diamant sur deux présente une relation cristallographique avec le 3C-SiC (001). Des films de diamant mosaïque ont été réalisés par nucléation assistée par polarisation, leurs caractéristiques sont données dans le tableau II.2. La réalisation de film de diamant sur 3C-SiC permet d'obtenir des films avec une désorientation polaire inférieure à 1° mais seulement après sélection des cristaux épitaxiés et un épaississement important d'environ 300µm. Pour des films plus fins, la mosaïcité reste très importante.

3. Sur cobalt, nickel et platine.

Les matériaux du groupe VIII correspondant aux métaux de transition comme le cobalt ($\Delta a/a=0.36\%$), le nickel ($\Delta a/a=1.4\%$) et le platine ($\Delta a/a=10\%$) ont été étudiés car ils ne forment pas de carbure. Lors d'une exposition d'une surface de nickel (001) à un plasma hydrogène méthane, il y a formation d'une couche de graphite désorienté sur lequel se produit la nucléation du diamant et qui empêche la relation d'épitaxie. Yang et al. ont développé une autre approche qui consiste à déposer des cristaux de diamant à la surface du nickel (001) et à effectuer une procédure de recuit à 1200°C sous hydrogène [Yang93]. Cette méthode permet la formation de cristaux de diamant épitaxiés isolés mais d'une faible densité ($10^7 \cdot \text{cm}^{-2}$) après croissance. La formation de ces cristaux serait liée à la présence d'une phase liquide du type Ni-C-H durant le recuit qui permet une solubilisation partielle

du diamant dans la matrice de nickel selon ces directions cristallographiques. Pour le platine (111), la surface est exposée à un plasma hydrogène/méthane après ensemencement. Cette exposition engendre des cristaux de diamant épitaxiés en surface. Cette équipe met en avant des mécanismes comparables à ceux observés sur le nickel et le cobalt, c'est-à-dire la formation d'un ternaire du type Pt-C-H qui permet aux cristaux de diamant de se réorganiser en surface selon les directions cristallographiques du substrat [Tachibana97]. Par la suite, cette équipe a montré qu'il était possible de faire croître des films de diamant mosaïque orientés (111) à partir d'un substrat de Pt(111) [Tachibana01]. Pour un film d'épaisseur 1,5µm réalisé sur Pt (111), une désorientation polaire de 1,1° est mesurée (tableau II.2). Les valeurs de désorientation polaires sont prometteuses et font du platine un substrat intéressant pour la réalisation de film mosaïque.

4. Sur rhénium et iridium.

Les études sur des métaux formant du graphite en surface montrent qu'il s'agit d'un point négatif pour la réalisation de film mosaïque. En conséquence, les études suivantes se sont portées sur des métaux ne formant pas de graphite lors d'une exposition à un plasma hydrogène méthane et solubilisant faiblement le carbone. Deux métaux ayant ces propriétés ont été étudiés. Le cas de l'iridium sera discuté ultérieurement dans la troisième partie de ce chapitre. Par la nucléation assistée par polarisation, il est possible d'obtenir des cristaux de diamant épitaxiés à la surface du rhénium (111) [Bauer03]. Cependant la désorientation polaire pour des films de diamant mosaïque préparés sur rhénium est supérieure à ce qu'il est obtenu sur platine, limitant ainsi son intérêt (tableau II.2). Les films réalisés sur iridium présentent un ordre de grandeur inférieur à ceux réalisés sur tous les autres substrats en termes de désorientation polaire. Ce qui place, à ce jour, l'iridium comme le meilleur substrat pour réaliser des films de diamant mosaïque.

5. Cas particulier du nitrure de bore cubique.

Dans la littérature, le nitrure de bore cubique (c-BN) est souvent présenté comme le matériau complémentaire du diamant car il possède la même structure cristallographique et une différence de paramètre de maille de 1.7%. Koizumi et al. ont montré qu'il est possible de faire croître, sans prétraitement, des cristaux de diamant épitaxiés sur une surface (111) terminée au bore d'un cristal de c-BN de 100-200µm préparé sous haute pression [Koizumi93]. Ultérieurement, cette même équipe a montré que la nucléation accompagnée d'épitaxie est également possible sur les faces (001) mais pas sur les faces (111) terminées à l'azote [Koizumi93].

Pour conclure sur le c-BN, il est important de dire que celui-ci est aussi difficile à produire que le diamant et n'est donc pas un candidat suffisamment maîtrisé pour la réalisation de substrat de grandes tailles [Wentorf61], mais peut rester intéressant pour la réalisation et l'étude fondamentale des hétérojonctions c-BN /diamant [Mirkarimi97].

III. Etat de l'art de la nucléation assistée par polarisation et de l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium.

A. Historique et techniques expérimentales.

Les premières recherches sur l'iridium remontent à 1996 et ont eu lieu au Japon [Sawabe96]. Par la nucléation assistée par polarisation, Sawabe et al. ont obtenu des cristaux de diamant présentant des directions cristallographiques $[001]_{\text{diamant}} // [001]_{\text{iridium}} <001>_{\text{diamant}} / <001>_{\text{iridium}}$ avec une densité de 10^8 cm^{-2} .

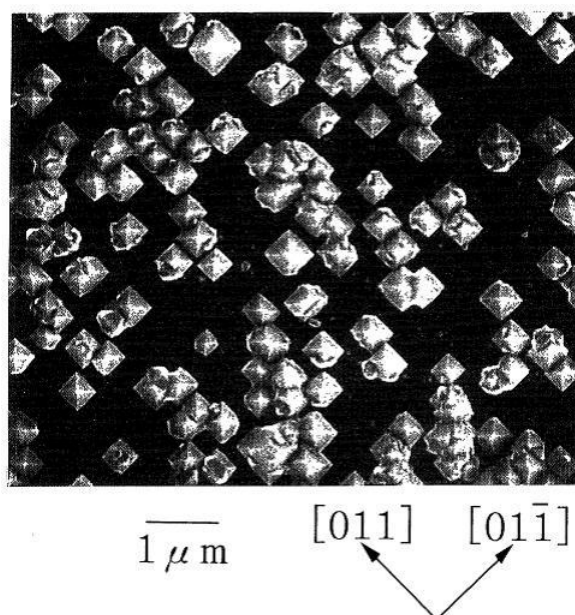


Figure II.21: Image MEB de cristaux de diamant épitaxiés à la surface d'un substrat d'iridium (001) [Sawabe96].

Par la suite d'autres équipes ont travaillé sur ce sujet principalement en Allemagne (Schreck et al.), aux Etats-Unis (Golding et al.) et au Japon (Fujisaki et al., Kusakabe et al.). Comme le montre clairement la figure II.21, il est possible d'obtenir par nucléation assistée par polarisation un taux de cristaux épitaxiés supérieur à ce qui est obtenu sur tous les autres substrats. Il est intéressant de comparer les paramètres expérimentaux des équipes ayant travaillé sur l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium. Ces données sont rassemblées dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Paramètres de la nucléation assistée par polarisation pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium.

Equipe	type de système	année	paramètres du plasma			Paramètres de la polarisation		
			Puissance (W)	Pression (mbar)	[CH ₄]/[H ₂] (%)	Tension (V)	t _{polarisation} (min)	T _{substrat} (°C)
Sawabe et al. [Sawabe96] [Sawabe01] [Sawabe02] [Sawabe04]	DC-CVD	1996	/	120	2	-250	10	900
		2001	/	153	2	-150	2	900
Kusakabe et al. [Kusakabe98] [Kusakabe00]	MP-CVD	1998	300	40	3	-200	30	700
Schreck et al. [Schreck98] [Schreck00] [Bauer05] [Gsell06]	MP-CVD	2000	1100	30	5	-250	60	700
		2003	1100	30	5	-250	45	700
Golding et al. [Golding03] [Golding04]	MP-CVD	2003	700	24	2	-200	60	700

Premièrement, il est important de noter que deux types de réacteurs assez différents sont utilisés dans la littérature. L'équipe de Sawabe utilise un plasma formé à partir d'une décharge en courant continu tandis que les autres équipes utilisent un plasma activé par micro-ondes. Les paramètres de polarisation utilisés en réacteur micro-ondes sont très similaires c'est-à-dire une tension élevée (-200 à -250V), une durée de polarisation longue (30-60 min) et une température de la surface lors de la polarisation de 700°C.

B. Mise en évidence du rôle des domaines.

Les premiers résultats parus sur l'iridium [Sawabe96][Schreck98] montrent la surface d'iridium après l'étape de nucléation par polarisation et une étape de croissance et laissent supposer un mécanisme de nucléation par cristaux isolés (figure II.22).

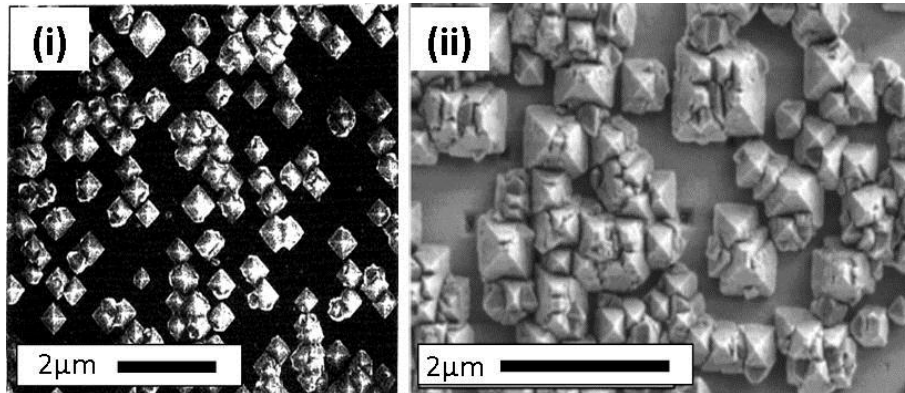


Figure II.22: Images MEB de la surface d'iridium après une étape de nucléation par polarisation et une croissance de (i) 30 minutes [Sawabe96] (ii) 2 heures [Schreck98].

Les premières images de la surface d'iridium après polarisation et sans croissance correspondent aux travaux de Tsubota et al. [Tsubota00]. Cette équipe observe après la nucléation par polarisation la formation des zones circulaires à la surface de l'iridium (cf. figure II.23) qui augmentent en densité avec la durée de polarisation. Néanmoins la croissance fait apparaître dans ces zones des cristaux de diamant épitaxiés. Par la suite des études plus approfondies ont été effectuées afin de comprendre le mécanisme de nucléation conduisant à un taux d'épitaxie si élevé sur iridium et l'origine de ces zones sphériques [Schreck03][Golding03]. Lorsque la surface d'iridium est observée après la nucléation par polarisation au microscope électronique à balayage équipé d'un détecteur In-Lens, on observe des zones plus ou moins circulaires de contraste plus clair qui ont été appelées « domaines » dans la littérature (figure II.23.i). A fort grandissement (figure II.23.ii) on ne voit pas de cristaux de diamant à la surface, ce qui est plutôt surprenant pour des temps de polarisation aussi longs (1 heure), ceci laisse penser à des cristaux de diamant de tailles inférieures à quelques nanomètres (ou inférieures à la résolution spatiale du microscope électronique à balayage).

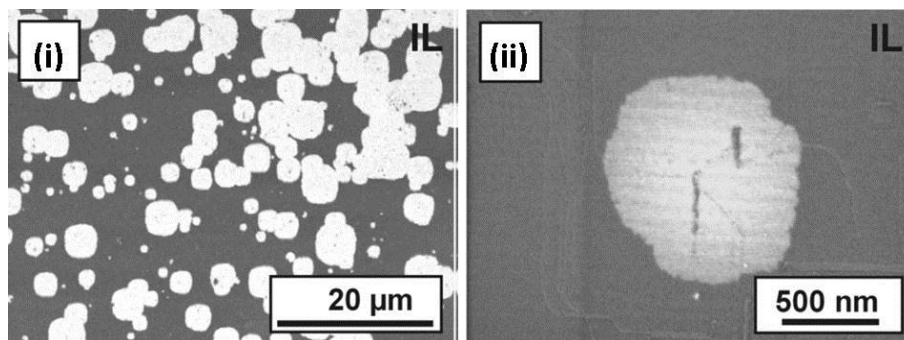


Figure II.23: Images MEB avec un détecteur In-Lens pour (i) une zone de nucléation contenant des domaines (ii) un domaine [Schreck03].

Par la suite, des analyses par microscopie à force atomique (AFM) ont été effectuées sur ces domaines afin d'avoir plus d'information sur la topographie de la surface et/ou également afin de détecter la présence de cristaux de diamant. Ces analyses ne montrent pas la présence de cristaux de diamant ni hors des domaines ni dans les domaines (figure II.24.i), de plus ces analyses montrent que

le domaine est légèrement plus bas que la surface d'iridium, donc qu'il s'agirait d'une structure enterrée et non déposée (figure II.24.ii).

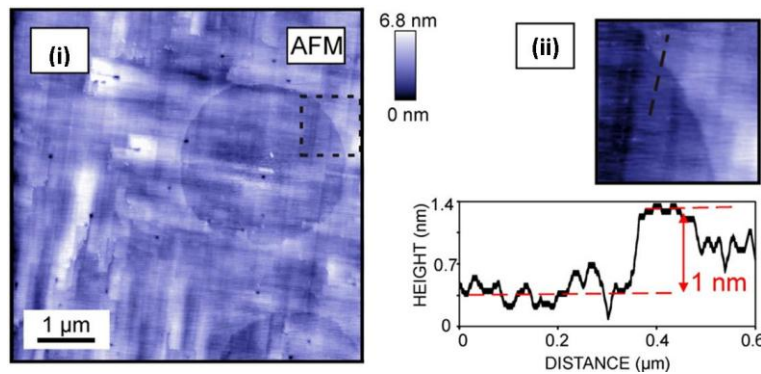


Figure II.24: (i) Image AFM de la surface d'iridium présentant un domaine (ii) analyse de la différence de hauteur dans le domaine et hors domaine [Schreck07].

Afin d'avoir des informations sur la structure cristallographique à l'intérieur des domaines, des études en microscopie en transmission à haute résolution ont été effectuées [Hörmann03][Schreck06][Brescia08]. Ces analyses montrent que la surface d'iridium est recouverte par une couche amorphe de carbone de 2 à 3 nm d'épaisseur après la nucléation assistée par polarisation (figure II.25).

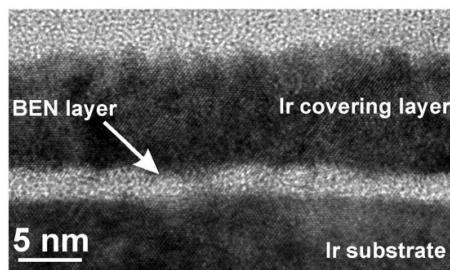


Figure II.25: Coupe TEM d'un échantillon d'iridium après polarisation selon [011] [Brescia08].

Les études précédentes montrent qu'après une étape de polarisation, il y a formation de domaines circulaires de plusieurs microns de diamètre composés d'un carbone amorphe de 2 ou 3 nanomètres d'épaisseur. Pour connaître l'état d'hybridation et l'ordre cristallin de cette couche de carbone composant les domaines, plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées.

Le nano-Auger, par sa taille de sonde nanométrique et sa sensibilité à l'hybridation de carbone, permet de discuter de la composition des domaines. Les analyses montrent que la surface d'iridium est recouverte d'une couche de carbone sp^2 et que dans un domaine, il y a aussi apparition d'une composante sp^3 [Schreck09]. La couche composant les domaines est donc constituée de carbone hybridé sp^2 et sp^3 .

Pour avoir plus d'information sur cette couche, des études complémentaires ont été réalisées par spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) qui permet de sonder l'ordre local, figure II.26 [Bernhard06]. Ces études confirment qu'après l'étape de nucléation par polarisation, la surface d'iridium est recouverte par du carbone hybridé sp^2 (présence d'une composante π^* sous la forme d'un pic à 285eV sur le spectre), cependant lorsque l'on se place dans un domaine, le pic π^* diminue en intensité et se divise. Cette division est le signe d'une modification de l'environnement du carbone hybridé sp^2 . En effet dans les domaines (spectre 7-10, figure II.26), deux composantes apparaissent, dans la région σ^* les pics à 293eV, 298eV, 307eV et à 302.5eV se renforcent, ce pic à 302.5eV correspond à la présence de diamant cristallin. Enfin à 289.6eV et

291eV, il y a une modification du signal, l'apparition du pic à 289.6eV correspond à des liaisons C-H* dans les domaines, ces liaisons C-H* sont présentées la présence de diamant hydrogéné.

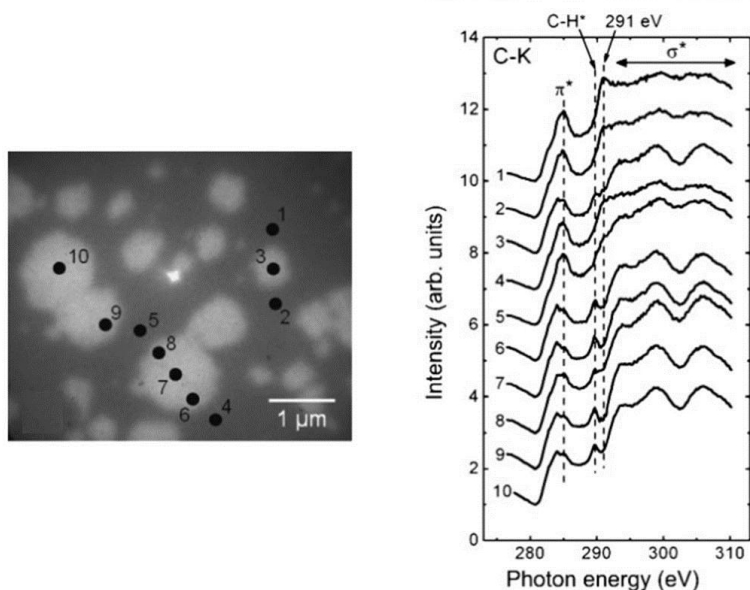


Figure II.26: Image en microscopie des photoélectrons X d'une surface d'iridium après nucléation par polarisation et les courbes XANES associées [Bernhard06].

Pour confirmer ces résultats, des analyses par spectroscopie de perte d'énergie d'électron à haute résolution (HR-EELS) ont été effectuées et permettent de suivre des excitations de basse énergie propre aux composantes de la surface comme les plasmons, les phonons ou le mode vibrationnel des atomes, figure II.27 [Hoffmann09]. Lorsque l'on analyse la surface d'iridium après nucléation par polarisation, deux pics majeurs apparaissent, le premier à 170meV (#1) correspond aux modes de vibrations des liaisons C-C dans CH_x pour $x \geq 2$ et le deuxième à 360meV (#3) est relié aux modes d'étirement des différentes liaisons $\text{C}(\text{sp}^{x=1,2,3})\text{-H}$. Lorsque l'on effectue un recuit de cette surface, à 300°C, 500°C et 700°C, il y a une modification des pics à 170meV et à 360meV ainsi que l'apparition d'un pic à 300meV. La courbe après un recuit à 500°C est la plus intéressante à commenter, le pic à 170meV (#1) se déplace vers 155meV qui correspond à la combinaison modes de vibrations des liaisons C-C dans CH_x pour $x > 2$ et du phonon optique du diamant, et le pic à 300meV correspond à l'harmonique du phonon optique du diamant. De plus le pic à 360meV (#3) se sépare en deux avec une composante à 360meV qui augmente et qui correspond aux liaisons $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ et un pic à 380meV qui diminue et qui correspond aux liaisons $\text{C}(\text{Sp}^2)\text{-H}$. Le recuit a pour effet de supprimer la composante de carbone hybridée sp^2 de la surface d'iridium et de ne laisser qu'en surface des cristaux de diamant hydrogénés.

La combinaison des analyses nano-Auger/XANES/HR-EELS permet de conclure qu'un domaine est constitué de cristaux de diamant hydrogénés recouverts par une matrice amorphe de carbone sp^2 hydrogénés qui désorbe pour des températures de 500°C. Cette couche amorphe recouvre la totalité de la surface d'iridium mais les cristaux de diamant ne sont contenus que dans les domaines. De plus la taille de ces cristaux de diamant est probablement inférieure au nanomètre car invisible en HR-TEM ce qui laisse supposer une taille de *nucleus* extrêmement faible. Puisqu'il y a présence de diamant à l'intérieur des domaines, l'orientation cristalline de ces cristaux serait un signe d'hétéroépitaxie. Les analyses en diffraction d'électrons lents (LEED en anglais) [Kono05][Gsell08] et en diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion (RHEED en anglais) [Gsell08][Brescia08] n'ont pas permis de détecter une orientation préférentielle de ces cristaux de

diamant à la surface de l'iridium. L'information a été obtenue avec des analyses de diffraction des photoélectrons X (XPD). Cette technique permet de détecter un ordre cristallin à courte portée, de la longueur d'un plan atomique contrairement au LEED et au RHEED. Les analyses XPD [Kono05][Gsell08] mettent en évidence l'existence d'une orientation préférentielle de cristaux de diamant subnanométriques. Les résultats sont présentés sur la figure II.28, après une nucléation par polarisation, la structure cristalline de l'iridium n'est pas modifiée, mais on observe la signature du diamant épitaxié. En conclusion, à la suite de la polarisation des cristaux de quelques dizaines d'atomes de diamant se forment au sein des domaines, en relation d'épitaxie avec l'iridium.

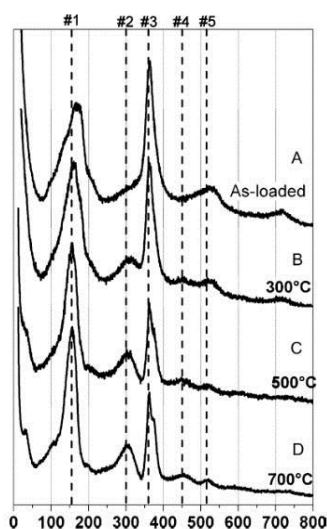


Figure II.27: Spectre HR-EEL d'une surface d'iridium après nucléation par polarisation (A) sans recuit, (B) recuit à 300°C, (C) recuit à 500°C et (D) recuit à 700°C. #1(155meV) mode de vibrations des liaisons C-C dans CH_x pour $x > 2$ et du phonon optique du diamant, #2(300meV) premier harmonique du phonon optique du diamant, #3(360meV) vibrations des liaisons $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$, #4(450meV) second harmonique du phonon optique du diamant et #5(515meV) pic du mode combiné à 155meV et 360meV.

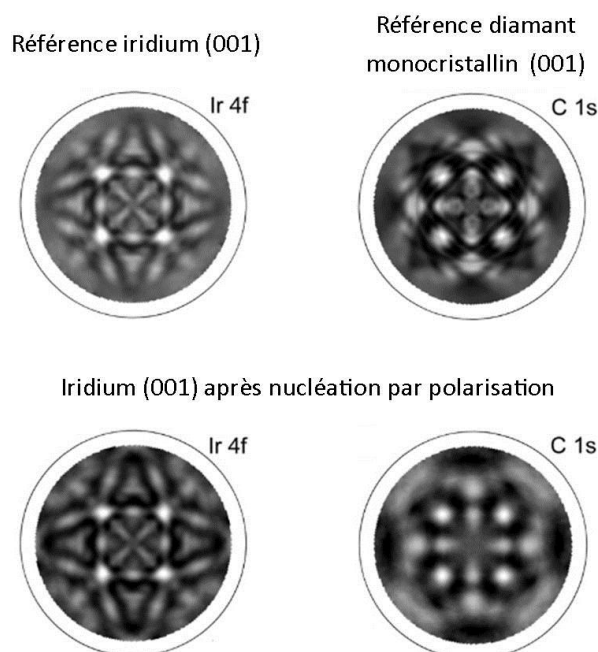


Figure II.28: Figure de diffraction des photoélectrons X pour une référence d'iridium (001), pour un diamant monocristallin (001) et pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation [Gsell08].

C. La croissance épitaxiale dans les domaines.

Les domaines contiennent des diamants cristallins orientés en surface mais de taille trop petite pour être observés juste après nucléation par polarisation par des méthodes de microscopie conventionnelles. Par contre, la présence des *nuclei* est révélée par une courte étape de croissance. Si l'on compare une surface d'iridium présentant des domaines avant et après une courte étape de croissance (figure II.29), on observe bien la croissance de cristaux de diamant dans les domaines. De plus, chaque domaine est composé de plusieurs cristaux ce qui sous-entend une densité de nucléation importante.

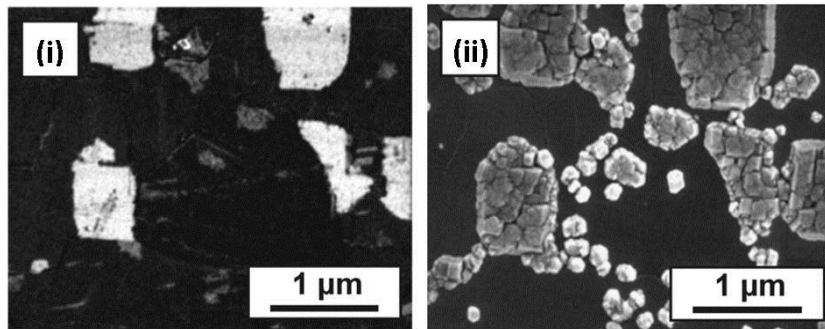


Figure II.29: Images MEB avec un détecteur In-Lens (i) après polarisation (ii) après une croissance de 30min [Schreck03].

Pour visualiser la croissance des cristaux de diamant dans les domaines, Brescia et al. ont réalisé des analyses en coupe par microscopie électronique en transmission à différents temps de croissance [Brescia08], figure II.30. Ces temps de croissance sont extrêmement courts (5s, 10s, 20s et 60s). Alors qu'aucun cristal de diamant n'est observable directement après la nucléation par polarisation, il suffit d'un temps de 5 secondes pour les faire apparaître et de 60 secondes pour obtenir la coalescence.

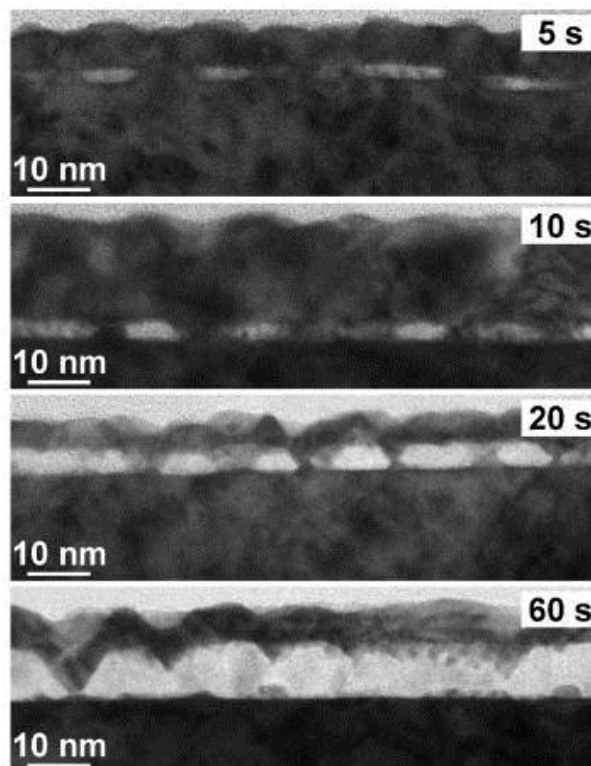


Figure II.30: Analyse en microscopie électronique en transmission d'une surface d'iridium après nucléation par polarisation [Brescia08].

La formation des domaines semble cependant aléatoire à la surface de l'iridium. Pour mieux la contrôler, Ando et al. ont mis au point une technique de masquage de l'iridium qui permet d'obtenir l'épitaxie uniquement dans les zones non exposées à un bombardement d'argon (figure II.31.i). La Figure II.31.ii montre le résultat d'une croissance prolongée, les cristaux de diamant se sont développés latéralement, et on retrouve ici la méthode ELOG (Epitaxial Lateral OverGrowth) bien connue pour l'épitaxie de GaN. La société spin off AGD MATERIAL® issue de ce groupe étudie et produit à l'heure actuelle des substrats de diamant mosaïque de 1 pouce de diamètre, dans l'optique d'une prochaine commercialisation.

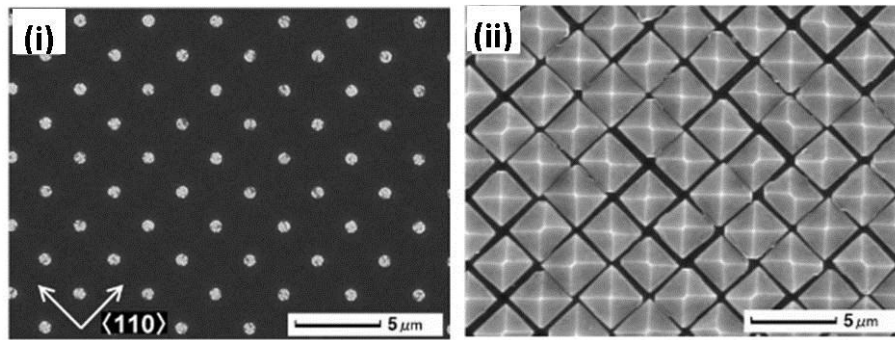


Figure II.31: image MEB d'une surface d'iridium après une étape de polarisation et de masquage (i) après 4 min de croissance (ii) après 15 min de croissance [Ando04].

D. Modèles décrivant la nucléation épitaxiale du diamant sur iridium.

La discussion des mécanismes de nucléation du diamant sur iridium est complexe car elle fait intervenir un grand nombre de phénomènes (implantation, diffusion induite par bombardement, réactions chimiques, etc...). Par ailleurs, la nucléation par domaine observée sur iridium est un phénomène qui n'a jamais été reporté à ma connaissance sur d'autres substrats. A l'heure actuelle, deux théories ont été proposées pour expliquer la formation de cristaux de diamant à l'intérieur de ces domaines.

Pour Golding et al. [Golding04], durant la polarisation, une couche de carbone se forme à la surface de l'iridium. Sous l'intense bombardement ionique, le carbone se trouverait être extrêmement mobile, l'auteur compare cet état à un état liquide. Lorsque la polarisation et le plasma se coupent, la température du substrat chute rapidement (passage de 700°C à 300°C en quelques secondes) et cette trempe forcerait le carbone à se condenser sous forme de structure diamant. Toutefois, ce modèle a été contredit par les expériences de Gsell et al. qui ont montré que la formation des domaines est un phénomène continu tout au long de la polarisation [Gsell07].

Un autre scénario est proposé par Schreck et al. pour expliquer la formation des domaines [Sussman09b]. Lors de la polarisation, le bombardement ionique engendrerait le dépôt d'une couche de carbone à la surface de l'iridium. La quantité de carbone atteindrait rapidement un seuil de saturation contrôlé par l'équilibre dynamique entre la gravure et le dépôt du carbone. Cette couche est amorphe, hautement résistive avec une épaisseur d'environ 1nm (figure II.25). Au cours du bombardement, il y aurait formation de *nuclei* à l'intérieur de cette matrice de carbone hydrogénée comme proposé pour la nucléation du diamant sur silicium [Lifshitz02]. La forte proportion de cristaux de diamant épitaxié après croissance indique que ce phénomène aurait lieu à l'interface iridium/carbone amorphe. Le bombardement extrêmement intense des *nuclei* empêcherait la

croissance perpendiculairement à la surface tandis que la croissance latérale et épitaxiale au contact de l'iridium resterait possible, conduisant ainsi à la formation des domaines.

Pour ce groupe, la forte densité de nanocristaux de diamant au sein des domaines s'explique par la subdivision des cristaux à l'intérieur de la matrice carbonée. Cette subdivision résulte du bombardement par les espèces carbonées du plasma ainsi que par des contraintes issues de la différence de paramètre de maille entre le diamant et l'iridium. Cette supposition est appuyée par des calculs *ab-initio* qui montrent que la subdivision en îlots permet une très forte relaxation et que la rugosification de la surface d'iridium doit également y jouer un rôle [Brescia07]. Cette subdivision est également appuyée par des analyses TEM qui montrent la formation de cristaux de diamant séparés d'une dizaine de nanomètres après une très courte croissance de 5 secondes, figure II.30. Enfin, après l'arrêt de la polarisation, l'exposition à un plasma hydrogène/méthane entraînerait la gravure quasi-instantanée de la matrice de carbone hydrogéné et simultanément les nanocristaux de diamant commenceraient à croître.

Ce modèle se base sur de nombreuses études, cependant un point est difficilement admissible, il s'agit de la formation d'une couche de carbone amorphe, hautement résistive et de 1nm contrôlée par un équilibre dynamique entre gravure et dépôt. Nous avons vu précédemment que l'hydrogène atomique (espèce majoritaire du plasma) grave préférentiellement le carbone sp^2 . Or dans des conditions de polarisation intenses c'est-à-dire avec un bombardement important d'ions H^+ , $C_2H_5^+$ et $C_2H_3^+$ [Hassouni10], il est difficilement admissible qu'une couche de carbone amorphe soit stable, il serait plutôt logique d'avoir une gravure des phases carbonées encore plus intense. Nous verrons qu'un autre mécanisme peut expliquer la formation de cette couche de carbone observée après polarisation (cf. chapitre VI).

Synthèse.

Afin de réaliser des films de diamant mosaïque possédant des propriétés proches de celles obtenues pour des films monocristallins, il est nécessaire de disposer d'un substrat adéquat.

Nous avons vu durant ce chapitre qu'il est possible d'associer le mode de nucléation du diamant sur un substrat non-diamant, à un type Volmer-Webber, malgré l'utilisation d'un plasma qui place le système dans un état hors équilibre. Néanmoins, sans prétraitement de surface nous avons vu que l'énergie de surface élevée du diamant empêche d'obtenir des densités de nucléation suffisantes pour la réalisation de films mosaïque.

Par la suite, nous avons montré que les mécanismes de croissance du diamant sont complexes mais que la vitesse de croissance des faces dominantes que sont (001) et (111) peut être contrôlée précisément par la maîtrise des paramètres de croissance. Le contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance permet ainsi de développer un protocole pour la réalisation de films de diamant mosaïque.

Dans la continuité, l'état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant a permis de présenter les différentes techniques permettant d'augmenter la densité de nucléation du diamant. L'hétéroépitaxie sur les différents substrats a ensuite été comparée. Ces discussions nous ont permis de conclure que la nucléation du diamant sur l'iridium est la plus prometteuse pour la réalisation de film de diamant mosaïque.

Dans la dernière partie, nous avons présenté et discuté le mode très particulier de la nucléation du diamant sur l'iridium par la formation de domaines, mécanisme singulier qui n'a été répertorié sur

aucun autre substrat. Ce mode de nucléation permet d'obtenir une très forte densité de cristaux en relation d'épitaxie à la surface de l'iridium et ainsi de réaliser des films de diamant mosaïque avec une désorientation polaire et azimutale très largement inférieure à ce qu'il a été obtenu sur les autres substrats. Les mécanismes de formation de ces domaines contenant les *nuclei* de diamant ne sont pas encore clairs à l'heure actuelle, notamment en ce qui concerne le rôle de la couche de carbone amorphe observée en surface.

- [Ando04]:** Y. Ando, J. Kuwabara, H. Suzuki, A. Sawabe, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) p.1975.
- [Angus88]:** J.C. Angus, C.C. Haymann, *Science*, **241** (1988) p.913.
- [Angus93]:** J.C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, Y. Wang, *Philosophical transactions: Physical Sciences and Engineering*, **342** (1993) p.195.
- [Arnault07]:** J.C. Arnault, S. Delcos, S. Saada, N. Tranchant, P. Bergonzo, *Journal of Applied Physics*, **101** (2007) p.014904.
- [Barrat01]:** S. Barrat, *Vide: science, technique et applications*, **2/4** (2001) p.320.
- [Bauer03]:** T. Bauer, M. Schreck, S. Gsell, F. Hörmann, B. Stritzker, *Physica Status Solidi a*, **199** (2003) p.19.
- [Bauer05]:** T. Bauer, S. Gsell, M. Schreck, J. Goldfuß, *Diamond and Related Materials*, **14** (2005) p.314.
- [Belton89]:** D.N. Belton, S.J. Schmieg, *Journal of Applied Physics*, **66** (1989) p.4223.
- [Bernhard06]:** P. Bernhard, C. Ziethen, G. Schoenhense, M. Schreck, T. Bauer, S. Gsell, B. Stritzker, *Japanese Journal of Applied Physics*, **45** (2006) p.984.
- [Brescia08]:** R. Brescia, M. Schreck, S. Gsell, M. Fischer, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **17** (2008) p.1045.
- [Cheng90]:** Y. Cheng, C. Sho, G. Shu, *Journal of Crystal growth*, **99** (1990) p.1196.
- [Fischer07]:** M. Fischer, R. Brescia, S. Gsell, M. Schreck, T. Brugger, T. Grebber, J. Osterwalder, B. Stritzker, *Journal of Applied physics*, **104** (2008) p.123531.
- [Fischer08]:** M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **17** (2008) p.1035.
- [Gilling85]:** L.J. Giling, W.J.P. Van Enckevort, *Surface Science*, **161** (1985) p.567.
- [Girard09]:** H. Girard, S. Perruchas, S. Gesset, M. Chaigneau, L. Vieille, J.C. Arnault, P. Bergonzo, J.P. Boilot, T. Gacoin, *ACD Applied Materials and Interfaces*, **1** (2009) p.2738.
- [Golding03]:** B. Golding, C. Bednarski, Z. Dai, A.P. Li, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) p.241.
- [Golding04]:** B. Golding, C. Bednarski-Meinke, Z. Dai, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) p. 545.
- [Gsell06]:** S. Gsell, M. Fischer, Th. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **15** (2006) p.479.
- [Gsell07]:** S. Gsell, M. Schreck, G. Benstetter, E. Lodermeier, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **16** (2007) p.665.
- [Gsell08]:** S. Gsell, S. Berner, T. Brugger, M. Schreck, R. Brescia, M. Fischer, T. Greber, J. Osterwalder, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **17** (2008) p.1029.
- [Hamza88]:** A.V. Hamza, G.D. Kubiak, R.H. Stulen, *Surface Science*, **206** (1988) p.L833.
- [Harris93]:** S.J. Harris, D.G. Goodwin, *Journal of physical chemistry B*, **97** (1993) p.23.

- [Hartmann55]:** P. Hartman, W.G. Perdok, *Acta Crystallography*, **8** (1955) p.49.
- [Hartmann73]:** P. Hartmann, *Crystal Growth and Introduction*, ed. Elsevier, (1973) p.367.
- [Hassouni10]:** K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, *Journal of Physics D*, **43** (2010) p.153001.
- [Hayashi96]:** K. Hayashi, T. Tachibana, K. Kobashi, *Applied Physics Letters*, **68** (1996) p.1491.
- [Hoffmann09]:** A. Hoffmann, Sh. Michaelson, R. Akhvlediani, N.K. Hangaly, S. Gsell, R. Brescia, M. Schreck, B. Stritzker, J.C Arnault, S. Saada, *Physica Status Solidi a*, **206** (2009) p.1972.
- [Hörmann03]:** F. Hörmann, Th. Bauer, M. Schreck, S. Gsell, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) p.350.
- [Hsu88]:** W.L. Hsu, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **6** (1988) p.1804.
- [Ihara94]:** M. ihara, H. Komiyana, T. Okubo, *Applied Physics Letters*, **65** (1994) p.1192.
- [Iijima90]:** S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba, *Applied Physics Letters*, **57** (1990) p.34.
- [Iijima91]:** S. Iijima, Y. Aikawa, K. Baba, *Journal of materials research*, **6** (1991) p.1491.
- [Jacobine63]:** R.J. Jacobine, *Jounral of the Electrochemical Society*, **110** (1963) p.524.
- [Katai00]:** Sz. Kátai, A. Kováts, I. Maros, P. Deák, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.317.
- [Kawarada95]:** H. Kawarada, T. Suesada, *Applied Physic Letters*, **66** (1995) p.583.
- [Kawarada97]:** H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, H. Nagasawa, *Journal of Applied Physics*, **81** (1997) p.3490.
- [Koizumi93]:** S. Koizumi, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physic*, **32** (1993) p.3920.
- [Kono05]:** S. Kono, M. Shiraishi, N.I. Plusnin, T. Goto, Y. Ikehima, T. Abukawa, M. Schimomura, Z. Dai, C. Bernarski-Meinke, B. Golding, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, **15** (2005) p.363.
- [Kusakabe00]:** K. Kusakabe, T. Tsubota, M. Masanari, S. Morooka, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.1380.
- [Kusakabe98]:** K. Kusakabe, T. Saito, S. Tsuruga, N. Ohya, *Diamond and Related Materials*, **7** (1998) p.1381.
- [Lannoo93]:** M. Lannoo, *Materials Science and Engineering B*, **22** (1993) p.1.
- [Lifshitz02]:** Y. Lifshitz, Th. Kölher, Th. Frauenheim, I. Guzmán, A. Hoffman, R.Q. Zhang, X.T. Zhou, S.T. Lee, *Science*, **297** (2002) p.1531.
- [Lifshitz04]:** Y. Lifshitz, X.M. Meng, S.T. Lee, R. Akhveldiany, A. Hoffman, *Physical Review Letters*, **93** (2004) p.056101.
- [Lifshitz95]:** T. Lifshitz, G.D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton, J.W. Rabalais, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) p.318.
- [Liu95]:** W Liu, D.S. Dandy, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) p.1173.
- [Locher94]:** R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, *Applied Physics Letters*, **65** (1994) p.34
- [McGinnis95]:** S.P. McGinnis, M.A. Kelly, S.B. Hagström, *Applied Physic Letters*, **66** (1995) p.3117.

- [Mirkarimi97]:** P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, *Materials Science and Engineering*, **21** (1997) p.47.
- [Muller95]:** W. Muller-Sebert, E. Worner, F. Fuchs, C. Wild, P. Koidl, *Applied Physic Letters*, **68** (1995) p.759.
- [Robertson95]:** J. Robertson, J. Gerber, S. Sattel, M. Weiler, K. jung, H. Ehrhardt, *Applied Physic Letters*, **66** (1995) p.3287.
- [Saada09]:** S. Saada, J.C. Arnault, N. Tranchant, M. Bonnauron, P. Bergonzo, *Physical Status Solidi a*, **240** (2009) p.2854.
- [Sarrieu09]:** C. Sarrieu, N. Barth, A. Guise, *Physica Status Solidi a*, **206** (2009) p.1967.
- [Sato91]:** Y. Sato, I. Yashima, T. Ando, M. Kamo, *Proceedings of 2nd International Conference of New Diamond Science and Technology* (Eds R.J. Messier, J.T. Glass, E. Butler and R. Roy) p.371
- [Sawabe01]:** A. Sawabe, K. Suzuki, H. Fukuda, T. Yamada, *Diamond and Related Materials*, **10** (2001) p.2153.
- [Sawabe02]:** A. Sawabe, T. Tamada, T. Yokoyama, *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) p.780.
- [Sawabe04]:** A. Sawabe, S. Konio, T. Goto, Y. Ikejima, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) p.2081.
- [Sawabe96]:** A. Sawabe, K. Ohtsuka, K. Suzuki, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physic*, **8** (1996) p.1072.
- [Schreck00]:** M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.256.
- [Schreck02]:** M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. roll, B. Strizker, *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) p.676.
- [Schreck03]:** M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, B. Stritzker, *Diamond and Relted Materials*, **12** (2003) p.262.
- [Schreck06]:** M. Schreck, F. Hörmann, S. Gsell, Th. Bauer, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **15** (2006) p.460.
- [Schreck07]:** M. Schreck, S. Gsell, G. Benstetter, E. Lodermeier, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **16** (2007) p.665.
- [Schreck09]:** M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, M. Fischer, P. Bernhard, P. Prucini, P. Hess, *Diamond and Related Materials*, **18** (2009) p.107.
- [Schreck95]:** M. Schreck, T. Baur, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) p.553.
- [Schreck98]:** M. Schreck, H. Roll, B. Stritzker, *Applied Physics Letters*, **74** (1998) p.650.
- [Silva01]:** F. Silva, A. Gicquel, K. Hassouni, J. Achard, *Current Applied Physics*, **1** (2001) p.479.
- [Silva09]:** F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte, J. Barjon, *Diamond and Related Materials*, **18** (2009) p.683.
- [Silva10]:** F. Silva, cours GDR Diamant (réacteur), (2010).

- [Silva96]: F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Clédat, T. Chauveau, *Diamond and Related Materials*, **5** (1996) p.338.
- [Spitsyn88]: B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov , *Crystal Growth and Characterisation*, **17** (1988) p.79.
- [Stoner92]: B.R. Stoner, J.T. Glass, *Applied Physic Letters*, **60** (1992) p.698.
- [Stoner93]: B.R. Stoner, S.R. Sahaida, J.P. Blade, *Journal of Materials Research*, **8** (1993) p.1334.
- [Sussman09a]: S. Sussmann, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, ed. Wiley, (2009) p.149.
- [Sussman09b]: S. Sussmann, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*, ed. Wiley, (2009) p.147.
- [Tachibana01]: Takeshi Tachibana, Yoshihiro Yokota, Kazushi Hayashi, Koji Kobashi, *Diamond and Related Materials*, **10** (2001) p.1633.
- [Tachibana96]: T. Tachibana, Y. Yokota, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kobashi, Y. Shintani, *Diamond and Related Materials*, **5** (1996) p.197.
- [Tachibana97]: T. Tachibana, Y. Yokota, K. Miyata, K. Kobashi, Y. Shintani, *Diamond and Related Materials*, **6** (1997) p.266.
- [Tsubota00]: T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusakabe, S. Morooka, M. Watanabe, H. Maeda, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.1380.
- [VanderDrift67]: A. Van der Drift, *Philips Results Reports*, **22** (1967) p.267.
- [Vitos98]: L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollan, *Surface Science*, **411** (1998) p.186.
- [Volmer26]: M. Volmer, A. Weber, *Z. Physik Chem.*, **199** (1926) p.277.
- [Wentorf61]: R.H. Wentorf, *Journal of Chemical Physics*, **34** (1961) p.809.
- [Wild93]: C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Khol, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, *Diamond and Related Materials*, **2** (1993) p.158.
- [Wild94]: C. Wild, R. Khol, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Diamond and Related Materials*, **3** (1994) p.373.
- [Williams07]: O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Osawa, M. Takahashi, *Chemical Physic Letters*, **445** (2007) p.255.
- [Wittorf00]: D. Wittorf, W. Jäger, C. Dieker, A. Flöter, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p. 1696.
- [Wolter93]: S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, *Applied Physic Letters*, **62** (1993) p.1215.
- [Wulff01]: G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie*, **34** (1901) p.449.
- [Yang93]: P. C. Yang, W. Zhu, J. T. Glass, *Journal of Materials Research*, **8** (1993) p.1773.
- [Yeng90]: D. G. yeng, H.S. Tuan, *Applied Physic Letters*, **56** (1990) p.1968.
- [Yugo90]: S. Yugo, T. Kimura, T. Muto, *Vacuum*, **41** (1990) p.364.
- [Zhu93]: W. Zhu, P. C. Yang, J. T. Glass, *Applied Physic Letters*, **63** (1993) p.1640.

Chapitre III: Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les principaux réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur ainsi que les principales techniques d'analyse utilisés durant cette thèse.

Premièrement, une présentation de l'équipement DIADEME sera effectuée afin de montrer l'originalité de cet appareillage composé d'un réacteur de croissance et d'un ensemble d'analyse sous ultravide, puis j'aborderai succinctement les autres réacteurs utilisés durant cette thèse. Dans une seconde partie, je discuterai plus précisément des méthodes de spectroscopie utilisées que sont la spectroscopie de photoélectrons X et la spectrométrie d'électrons Auger. Pour cela un descriptif de ces deux méthodes sera effectué avant de discuter de la complémentarité des deux techniques. Pour finir, je présenterai les points importants des autres techniques de caractérisation des propriétés physiques du diamant que sont la diffraction des rayons X, la cathodoluminescence, la spectrométrie Raman, l'analyse ionique (SIMS), la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique.

I.	PRESENTATION DES REACTEURS DE CROISSANCE.	62
A.	L'ENSEMBLE EXPERIMENTAL DIADEME.	62
B.	AUTRES REACTEURS DE CROISSANCE.	64
II.	TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE DE SURFACE.	65
A.	ANALYSE DE SURFACE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X.	65
B.	ANALYSE DE SURFACE PAR SPECTROSCOPIE DES ELECTRONS AUGER.	72
C.	COMPLEMENTARITE ET LIMITE DES ANALYSES SPECTROSCOPIQUES.	77
III.	AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE.	79
A.	DIFFRACTION DES RAYONS X.	79
B.	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.	81
C.	CATHODOLUMINESCENCE.	82
D.	LA SPECTROSCOPIE RAMAN.	83
E.	SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES.	83
F.	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE.	84

I. Présentation des réacteurs de croissance.

A. L'ensemble expérimental DIADEME.

L'ensemble expérimental DIADEME (pour DIAMond DEvelopment for Micro-Electronics), présenté en figure III.1, est un outil de développement qui se compose de deux sous-ensembles :

- Un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes pour la nucléation et la croissance du diamant.
- Une chambre d'analyse et de préparation sous ultravide (UHV) pour les analyses de spectroscopies présentées dans la deuxième partie de ce chapitre.

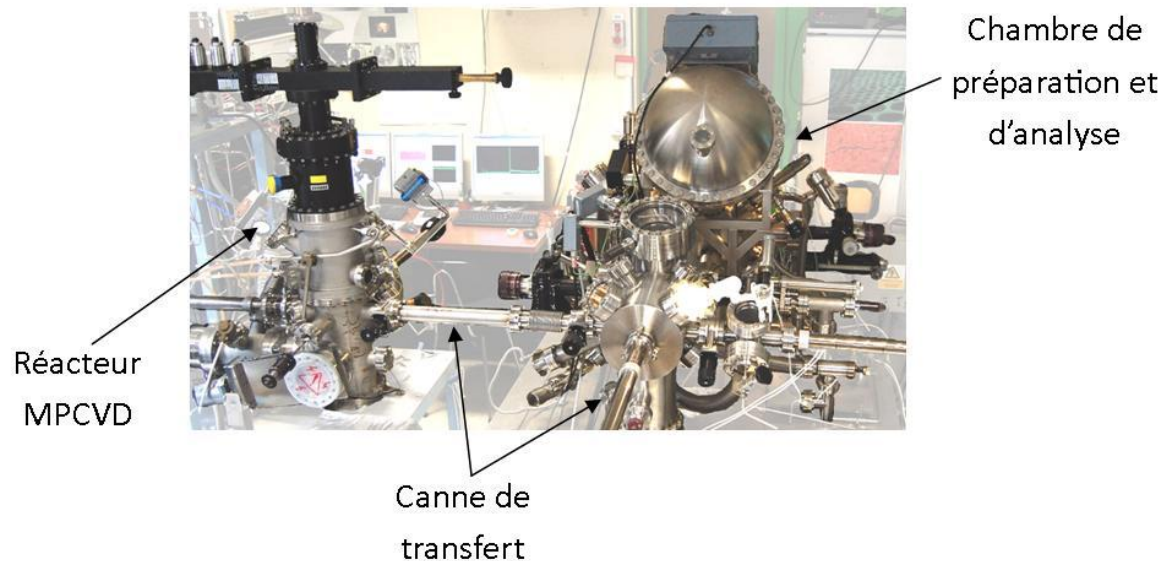


Figure III.1: Photographie de l'ensemble de recherche DIADEME.

L'originalité de cet équipement réside dans le fait que le réacteur de synthèse de diamant soit connecté à la chambre de préparation et d'analyse sous ultravide. Cet ensemble a donc été conçu afin d'être complètement compatible UHV, c'est-à-dire que des échantillons provenant du réacteur peuvent être introduits dans la chambre d'analyse et de préparation sans remontée de pression. Des cannes de transfert ainsi qu'une pince de préhension permettent le transfert d'échantillons du réacteur vers la chambre de préparation. Ces transferts s'effectuent sur des échantillons fixés sur des supports en inox ou en molybdène appelés raquettes (cf. chapitre IV §III). Ainsi, ce système permet des études séquentielles d'analyse de surface sans risque de contamination des échantillons par le milieu extérieur (oxygène, azote, eau, poussière, etc...).

Le réacteur MPCVD utilisé pour la nucléation du diamant et les premiers instants de la croissance est un réacteur développé en interne au Laboratoire Capteurs Diamant par Bertrand Bazin et Samuel Saada. Une vue de face du réacteur est présentée en figure III.2, le réacteur peut se décomposer en quatre parties.

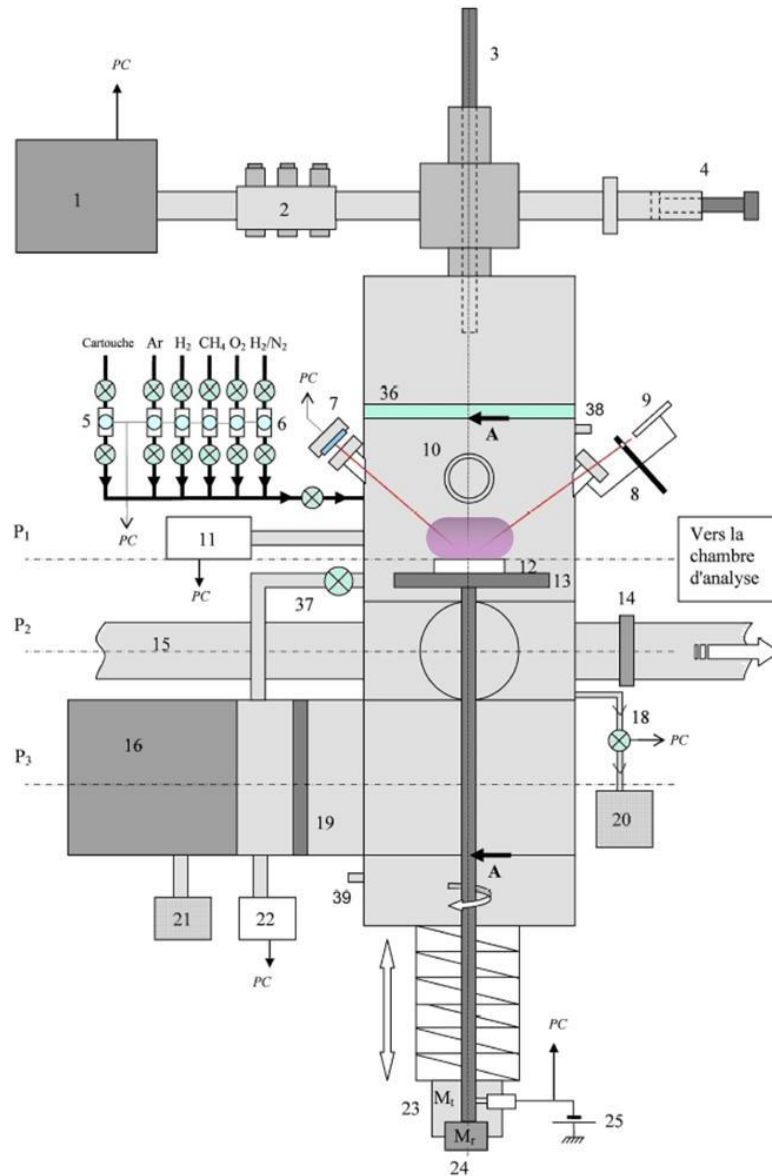


Figure III.2: Vue de face du réacteur de synthèse MPCVD [Lions11].

(i) Micro-ondes.

Le milieu réactionnel, le plasma, est obtenu par un champ d'ondes électromagnétiques. Ces dernières sont générées par un magnétron SAIREM (1) de fréquence 2,45Ghz et de puissance maximale 2kW refroidi par circulation d'eau. L'onde électromagnétique se propage à travers le guide d'onde jusqu'à l'antenne de couplage (3). Cette antenne oriente l'onde vers la cavité résonante formée par les parois du réacteur. Le réglage des adaptateurs d'impédance (2) permet l'établissement d'ondes électromagnétiques stationnaires dont le maximum d'amplitude se trouve au niveau du porte échantillon (12). Une fenêtre en quartz de 150mm de diamètre (36) est nécessaire pour permettre à l'onde électromagnétique de se propager du guide d'onde vers l'enceinte du réacteur sous basse pression contenant le mélange gazeux.

(ii) Pompage, régulation de la pression et mesure des paramètres expérimentaux.

L'injection des différents gaz se fait via des débitmètres massiques (5) dont l'échelle de débit a été ajustée en fonction des gaz utilisés. Le vide est assuré par une pompe primaire à palettes (21) (de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de 10^{-3} mbar) couplée à une pompe turbo-moléculaire

permettant l'obtention d'un vide allant jusqu'à 10^{-8} mbar. Lors des dépôts, la pression est contrôlée par une vanne de régulation de pression (18) connectée à une pompe primaire à membrane (20) et pilotée par informatique. La mesure de la pression dans le réacteur, entre la pression atmosphérique et 0,1 mbar, est assurée par une jauge capacitive de type baratron (11) ; la mesure du vide secondaire est quant à elle obtenue par une jauge à filament de type Bayard-Alpert (22). Enfin la mesure de la température de la surface du substrat ou du porte-échantillon se fait via un pyromètre optique à simple longueur d'onde Infratherm IGA 140 de marque Impac® (27). Le pyromètre est centré sur une longueur d'onde de $1,6\mu\text{m}$. L'émissivité de l'iridium sur une gamme de 300 à 1000K pour cette longueur d'onde est mal connue. En conséquence j'ai choisi de garder l'émissivité à une valeur de 0,6 correspondant au silicium et de corrigé après expérience la température mesuré sur iridium. Cette valeur de correction a été déterminée par la mesure la température sur un substrat de silicium puis sur un substrat d'iridium pour la même expérience, cette valeur de correction est ainsi égale à 50°C.

(iii) Polarisation du porte-échantillon.

La polarisation du porte-échantillon s'effectue par une alimentation Delta Elektronika® ES-0300, 307V/450mA. L'anode du générateur est branchée sur l'axe du système de rotation du porte-échantillon par une traversée de paroi électrique étanche (25). La masse électrique du circuit est réalisée par les parois du réacteur, plus spécifiquement par une contre-électrode (17) fixée à la paroi du réacteur et située à proximité de l'échantillon. La mesure de courant circulant dans le circuit de polarisation est réalisée à l'aide d'une résistance ($15,3\Omega$) insérée en série. La différence de potentiel à ses bornes est mesurée par un multimètre Keithley® 197A. Enfin, cette tension est suivie par informatique à l'aide d'une connexion GPIB.

(iv) Interface informatique.

L'interface informatique entre le réacteur et l'utilisateur a été développée sous Labview® par Samuel Saada et Guillaume Palissier. Deux écrans permettent la visualisation simultanée des panneaux de contrôle de la synthèse ainsi que l'évolution des paramètres. Ces évolutions sont stockées toutes les secondes et stockées après chaque expérience (pression, puissance micro-onde, débits massiques des gaz, température, courant de polarisation, ...).

B. Autres réacteurs de croissance.

1. Le réacteur Astex.

Le réacteur utilisé pour la croissance des couches de diamant est un réacteur industriel du type ASTEX (Applied Science and Technology, inc.) permettant d'injecter une puissance micro-onde à 2,45GHz allant de 0,5 à 5kW pour travailler sur des surfaces maximales de 2". Ce réacteur a été modifié lors d'une thèse précédente afin de répondre aux contraintes de vide avant dépôt par l'ajout d'un groupe de pompage secondaire. Une présentation complète de cet appareillage a été réalisée dans une thèse antérieure [Tranchant08].

2. Le réacteur de croissance SEKI.

Un autre réacteur a été utilisé au cours de cette thèse et correspond à un réacteur SEKI AX6500 permettant l'injection d'une puissance micro-onde de 0,5 à 6kW pour travailler sur des surfaces maximales de 4". Ce réacteur n'est pas équipé d'un système de pompage turbo-moléculaire. Le niveau non contrôlé des impuretés résiduelles s'est avéré limitant en terme de reproductibilité du contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (001) et (111).

II. Techniques spectroscopiques d'analyse de surface.

A. Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons X.

1. Principe physique.

La spectroscopie de photoélectrons X (ou XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) se base sur l'effet photoélectrique résultant de l'interaction des photons avec les atomes de la matière (figure III.3). En irradiant la surface par un rayonnement X mono-énergétique de fréquence ν , des électrons occupant un niveau d'énergie donné peuvent être émis avec une énergie cinétique caractéristique E_c . La loi de conservation de l'énergie permet d'établir le bilan énergétique suivant :

$$E_c = h\nu - E_L - \Delta\Phi \quad [eq. III.1]$$

Avec E_L correspondant à l'énergie de liaison caractéristique du niveau électronique donné du matériau, $\Delta\Phi$ le travail de sortie du matériau étudié, h la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s).

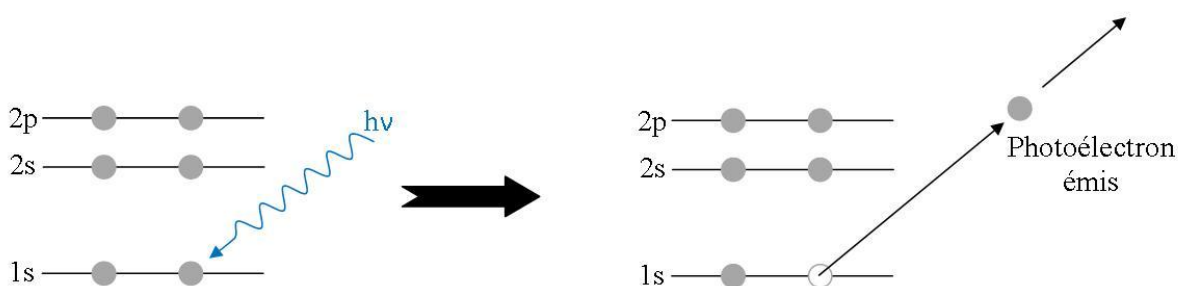


Figure III.3: Principe de la photoémission au niveau de cœur du carbone 1s par une excitation d'énergie $h\nu$.

Le processus de photoémission se décrit comme la succession de trois étapes [Spicer58].

- Premièrement, le processus d'excitation optique c'est à dire la photoémission.
- Deuxièmement, le processus de transport de l'électron vers la surface de l'échantillon. Au cours de cette étape, l'électron subit des interactions avec la matière environnante sous la forme de collisions avec les électrons ou les plasmons [Briggs03]. On définit le libre parcours moyen comme la distance parcourue par l'électron sans subir de perte d'énergie. Ces interactions engendrent l'émission d'électrons ayant subi des pertes d'énergie. Ces électrons sont à l'origine du fond inélastique observé sur les spectres. Le libre parcours moyen limite dépend du matériau sondé et sera discuté dans la suite de ce chapitre.
- Troisièmement, le franchissement de surface de l'échantillon qui correspond au travail de sortie du matériau.

2. Matériel expérimental.

La figure III.4 représente schématiquement les différents composants de l'appareillage OMICRON utilisé lors de ce travail. Celui-ci se compose d'une source de rayons X produits par bombardement électronique d'une anode d'aluminium. La radiation ainsi créée notée $Al K\alpha_{1,2}$ se compose d'une raie principale à 1486,6 eV possédant une largeur à mi-hauteur de 0,85 eV. Afin de diminuer la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la radiation principale, la source de rayons X est couplée à un monochromateur qui permet d'abaisser celle-ci à $\Delta E_x = 0,25$ eV. L'utilisation du monochromateur entraîne également l'élimination des raies satellites, l'amélioration du rapport signal / bruit et la réduction de la taille de sonde à 0,6 mm. L'échelle des énergies de liaison est calibrée par rapport au pic $Au 4f_{7/2}$ situé à 84,0 eV [Seah93]. Ces rayons X mono-chromatisés sont alors focalisés sur l'échantillon qui par photoémission réémet des photoélectrons. Ceux-ci sont alors collectés par des lentilles avant d'être séparés selon leur énergie par l'analyseur hémisphérique. Les électrons sont

ensuite multipliés par des multiplicateurs d'électrons avec un facteur d'amplification compris entre 10^7 et 10^8 . Le signal amplifié est ensuite transmis vers l'interface. Une description très détaillée du fonctionnement des différentes parties de l'appareillage est développé dans le livre de Briggs et Al. [Briggs03].

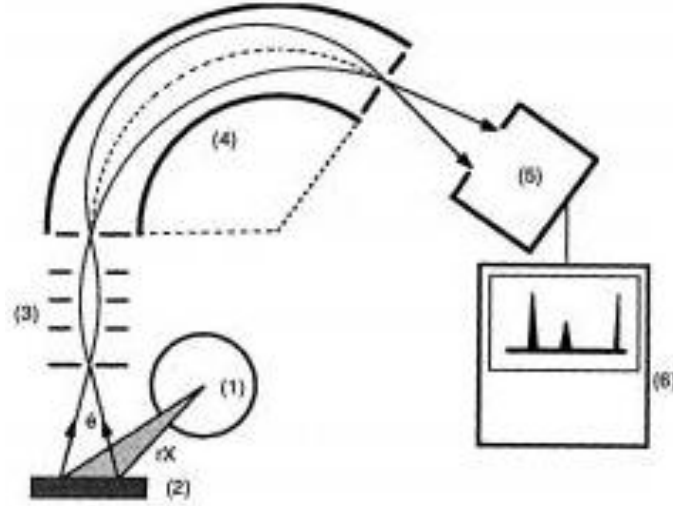


Figure III.4: Représentation schématique d'un équipement de spectroscopie de photoélectrons X. (1) Source de rayons X et monochromateur, (2) échantillon, (3) lentilles collectrices, (4) analyseur hémisphérique concentrique, (5) multiplicateurs d'électrons et électronique de mesure, (6) interface.

3. Intensité d'un pic.

Le bombardement de la surface par des photons X d'énergie $h\nu$ engendre l'émission d'électrons issus d'un niveau électronique donné de l'élément A. Pour un volume $dx dy dz$ situé à une profondeur z , le flux électronique d'intensité dI_A détecté dans la direction θ (figure III.5) peut s'écrire :

$$dI_A = J \cdot [A] \cdot \sigma_A \cdot T(E_c) \cdot D(E_c) \cdot L \cdot e^{\frac{-z}{\lambda_A \cos \theta}} \cdot dx dy dz \quad [eq. III. 2]$$

- J : flux de photons
- $[A]$: la concentration atomique de l'élément A dans le volume $dV=dx dy dz$ et $[A] = \frac{\rho_A \cdot N_a}{M_A}$ avec ρ_A la masse volumique de A, N_a le nombre d'Avogadro et M_A la masse molaire de A.
- σ_A : section efficace de photo ionisation du niveau électronique de l'élément A pour l'énergie $h\nu$ utilisée
- $T(E_c)$: transmission de l'analyseur à l'énergie cinétique E_c d'analyse.
- $D(E_c)$: efficacité du détecteur à l'énergie cinétique E_c d'analyse.
- L : terme d'anisotropie angulaire dépendant de l'appareillage $L = 1 + 0.5 \cdot \beta \left(\frac{3}{2} \sin^2 \Phi - 1 \right)$ avec β le paramètre d'asymétrie du niveau sondé [Reilman76] et $\Phi = 63^\circ$.
- $e^{\frac{-z}{\lambda_A \cos \theta}}$: terme d'atténuation en fonction de la profondeur d'analyse
- λ_A : libre parcours moyen du photoélectron issu du niveau électronique donné de l'élément A dans la matrice [Tanuma88]
- z : profondeur d'analyse.
- θ : angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et la direction de collection du spectromètre $\theta=51^\circ$.

Il est ainsi possible d'écrire :

$$I_A = J \cdot [A] \cdot \sigma_A \cdot T(E_c) \cdot D(E_c) \cdot L \cdot \iiint e^{\frac{-z}{\lambda_A \cos \theta}} dx dy dz \quad [eq. III. 3]$$

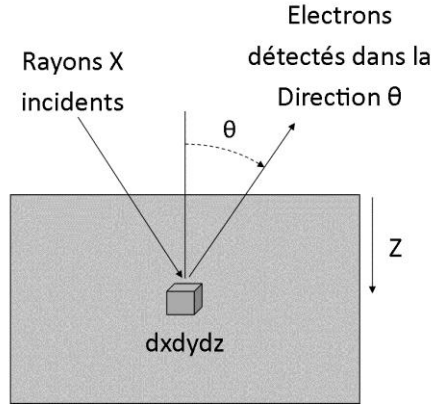


Figure III.5: Schématisation de la réponse d'un volume élémentaire $dxdydz$ à une profondeur z .

4. Simulation d'un pic.

En spectroscopie des photoélectrons X, un pic est caractéristique d'un niveau électronique donné. En théorie, le pic devrait donc représenter une bande d'énergie infiniment mince c'est-à-dire un signal monochromatique. En pratique, le pic possède une certaine largeur qu'il est possible de décrire par une fonction de Voigt (correspondant au produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction Lorentzienne possédant le même maximum) combinée à la présence du fond inélastique. La simulation d'un pic nécessite la soustraction du fond continu par la méthode de Shirley [Shirley72] et l'utilisation d'un logiciel spécifique pour traiter la complexité mathématique de la fonction de Voigt, dans notre cas le logiciel Peakfit®.

Ainsi la fonction Voigt utilisée par le logiciel peut s'écrire :

$$y = voigtgl\left(A_0, A_1, \frac{A_2}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)}}, \frac{A_3}{2}\right) \quad [eq. III. 4]$$

Avec A_0 l'intensité du pic, A_1 la position du pic, A_2 la largeur du pic reliée à la gaussienne et A_3 la largeur naturelle de la raie de photoémission (Lorentzienne).

La largeur d'un pic de photoémission reliée à la gaussienne noté ΔE_G est fonction de plusieurs contributions : la largeur inhérente à la source de rayons X ΔE_x , la résolution de l'appareillage d'acquisition $\Delta E_a = 0,60 \text{ eV}$ et la largeur naturelle de raie du niveau de cœur ΔE_N . Cette largeur s'écrit alors :

$$\Delta E_G = \sqrt{\Delta E_x^2 + \Delta E_a^2 + \Delta E_N^2} \quad [eq. III. 5]$$

La largeur naturelle de la raie de photoémission notée ΔE_N qui correspond à une Lorentzienne dépend du niveau électronique de l'élément considéré. Elle est reliée à la durée de vie de l'état excité τ correspondant à la présence de la lacune, cette valeur de ΔE_N varie ainsi avec la nature de l'atome et de l'orbitale ionisée.

$$\Delta E_N = \frac{\hbar}{\tau} \text{ (eV)} \quad [eq. III. 6]$$

L'application numérique dans le cas de notre appareillage pour la raie 1s du carbone notée C1s avec $\Delta E_N = 0,42 \text{ eV}$ donne $\Delta E_G \approx 0,77 \text{ eV}$.

Dans la suite de ce travail, j'ai choisi pour la déconvolution des différents signaux d'utiliser une largeur de gaussienne égale à $0,8 \text{ eV}$.

5. Analyse qualitative et quantitative.

a) L'analyse chimique.

L'environnement chimique immédiat d'un atome A affecte légèrement les énergies de liaison des électrons occupant les niveaux de cœur et donc l'énergie cinétique des électrons émis par photoémission. Il est donc possible de détecter un déplacement chimique par XPS.

La modification de l'énergie de liaison est déterminée par l'équation suivante :

$$E_L = E_L^0 + k \times Q_i + \sum \frac{q_i}{r_{ij}} \quad [eq. III. 7]$$

Avec E_L^0 l'énergie de liaison de référence du niveau électronique considéré de l'élément A, k une constante reliée à l'appareillage, Q_i la charge formelle portée par l'élément i, q_i la charge partielle portée par l'élément i et r_{ij} la distance entre l'atome i et ses premiers atomes voisins.

La charge partielle q_i est reliée à la liaison formée entre l'élément A et l'élément B tel que :

$$q_i \propto 1 - e^{[-0.25(\chi_A - \chi_B)]^2} \quad [eq. III. 8]$$

Avec χ_A et χ_B l'électronégativité de l'élément A et de l'élément B, l'électronégativité correspond à la capacité d'un élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

b) Analyse quantitative de la concentration atomique d'un élément.

L'aire d'un pic de photoémission est proportionnelle à la composition atomique de l'élément dans le volume de matière sondé tel que :

$$A_i = k \times X_i \times \lambda \times \cos\theta \quad [eq. III. 9]$$

Avec k une constante reliée à l'appareillage et au matériau sondé, X_i la concentration atomique de l'élément, λ le libre parcours moyen [Tanuma88] et θ l'angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et le spectromètre (figure III.5).

La concentration atomique de l'élément i se détermine selon la formule suivante :

$$X_i = \frac{A_i / \sigma_i}{\sum_i A_i / \sigma_i} \quad [eq. III. 10]$$

Avec σ_i la section efficace de photo-ionisation du niveau électronique de l'élément i pour l'énergie $h\nu$ utilisée [Scolfield76].

c) Analyse quantitative de l'épaisseur d'une couche mince.

Par l'équation [III.3], il est possible de déterminer l'intensité d'un pic pour trois cas spécifiques.

Le cas le plus simple correspond à l'intensité du pic de photoémission pour un solide nu et infiniment épais qui s'écrit alors :

$$I = J \cdot [A] \cdot \sigma_A \cdot T(E_c) \cdot D(E_c) \cdot L \cdot \lambda_A \cdot \cos\theta = I_0 \quad [eq. III. 11]$$

Il est également possible de déterminer l'intensité du pic de photoémission pour une couche mince d'épaisseur d , homogène, continue et contenant l'élément A:

$$I = I_0 \cdot \left[1 - e^{-\frac{d}{\lambda_A \cdot \cos\theta}} \right] \quad [eq. III. 12]$$

Et de déterminer l'intensité d'un pic pour un substrat contenant l'élément B recouvert par une couche mince d'épaisseur d.

$$I = I_0 \cdot \left[e^{\frac{-d}{\lambda_B \cdot \cos \theta}} \right] \quad [eq. III. 13]$$

Ainsi, par les équations [III.12] et [III.13], la détermination de l'épaisseur d'une couche mince est possible en effectuant un rapport d'intensité. Prenons le cas simple, d'une couche de carbone graphitique continue et homogène d'épaisseur d_{eq} couvrant un substrat d'iridium, on peut alors écrire :

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Ir4d}} = \frac{I_0 \cdot \left[1 - e^{\frac{-d_{eq}}{\lambda_{C1s} \cdot \cos \theta}} \right]}{I_0 \cdot \left[e^{\frac{-d_{eq}}{\lambda_{Ir4d} \cdot \cos \theta}} \right]} = \frac{[C] \cdot L_C \cdot \lambda_{C1s} \cdot \sigma_{C1s} \cdot \left[1 - e^{\frac{-d_{eq}}{\lambda_{C1s} \cdot \cos \theta}} \right]}{[Ir] \cdot L_{Ir} \cdot \lambda_{Ir4d} \cdot \sigma_{Ir4d} \cdot \left[e^{\frac{-d_{eq}}{\lambda_{Ir4d} \cdot \cos \theta}} \right]} \quad [eq. III. 14]$$

L'application numérique donne avec :

- $[C_{\text{graphite}}] = 1,13 \times 10^{23} \text{ at.cm}^{-3}$ $[Ir] = 7,02 \times 10^{22} \text{ at.cm}^{-3}$
- $L_c = 1,19$ avec $\beta = 2$ pour le niveau C1s $L_{Ir} = 1,11$ avec $\beta = 1,25$ pour le niveau Ir4d_{5/2}
- $\lambda_{C1s} = 2,10 \text{ nm}$ $\lambda_{Ir4d} = 1,77 \text{ nm}$
- $\sigma_{C1s} = 1,00$ $\sigma_{Ir4d5/2} = 10,90$

$$\frac{I_{C1s}}{I_{Ir4d5/2}} = 0,2 \times \left(\frac{1 - e^{-7.5 \times 10^8 d_{eq}}}{e^{-9.0 \times 10^8 d_{eq}}} \right) \quad [eq. III. 15]$$

L'équation III.15 permet de tracer l'abaque reliant le rapport des intensités en fonction de l'épaisseur d'une couche homogène de carbone graphitique sur un substrat d'iridium, figure III.6.

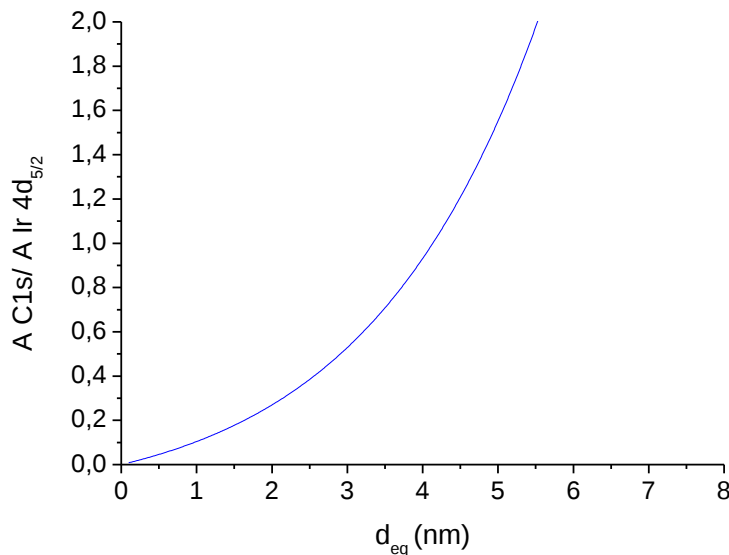


Figure III.6: Evolution du rapport des aires du pic C1s sur le pic Ir4d_{5/2} en fonction de l'épaisseur de la couche homogène de carbone graphitique d_{eq} .

6. Analyse d'échantillons de référence.

a) Iridium.

La figure III.7 présente le spectre global d'une surface d'iridium après une exposition à un plasma hydrogène. La plage d'énergie recouvre 800eV et permet de sonder plusieurs niveaux de coeurs des atomes présents en surface. Ainsi, on retrouve le niveau de cœur Ir 5p ainsi que les doublets Ir4f, Ir4d et Ir4p. La figure III.8 rassemble les doublets Ir4d et Ir4f mesurés selon une plus grande résolution et le fond continu a été soustrait par une correction de type Shirley [Shirley72]. La comparaison des positions des pics, de leurs largeurs à mi-hauteur et de l'écart en énergie des composantes du doublet Ir4f avec les valeurs données dans la littérature confirme le caractère métallique de l'iridium (tableau III.1).

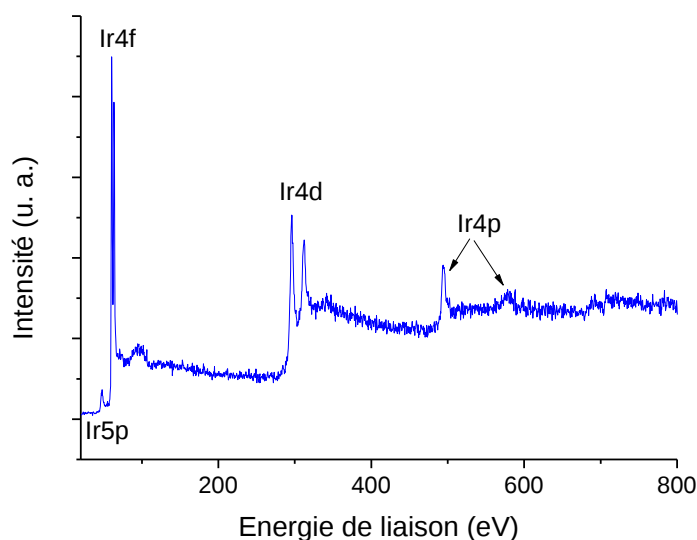


Figure III.7: Spectre XPS global d'une surface d'iridium après un plasma hydrogène (550W, 18mb, 600°C, 15min, porte échantillon molybdène).

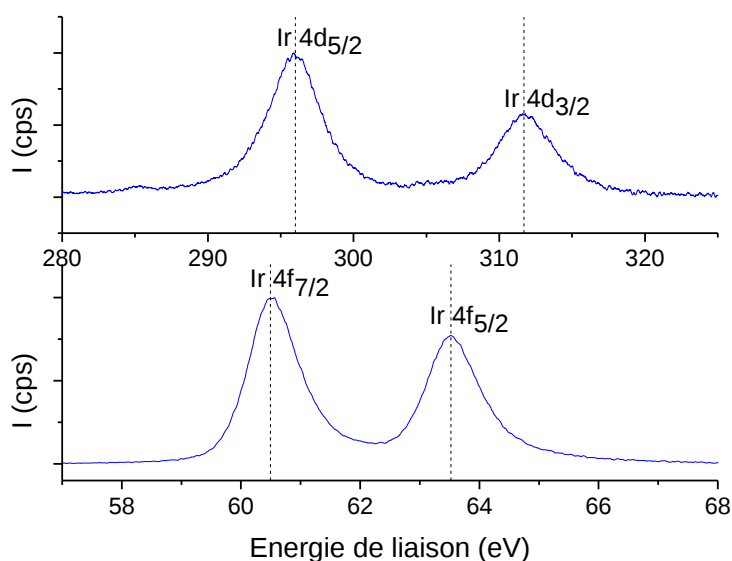


Figure III.8: Spectres XPS du doublet Ir4d et Ir4f d'une surface d'iridium après un plasma hydrogène (550W, 18mb, 600°C, 15 min, porte échantillon molybdène).

Tableau III.1: Position et largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics XPS de la figure III.8.

	Ir4d _{5/2}		Ir4d _{3/2}		Ir4f _{7/2}		Ir4f _{5/2}	
	Position (eV)	FWHM (eV)	Position (eV)	FWHM (eV)	Position (eV)	FWHM (eV)	Position (eV)	FWHM (eV)
Analyse	295,9±0,1	4,0	311,9±0,1	4,1	60,5±0,1	1,0	63,5±0,1	1,1
Ref. iridium [XPS99]	-	-	-	-	60,5±0,1	1,0	63,5±0,1	1,0

b) Graphite hautement orienté.

La figure III.9 présente le pic C1s pour un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) analysé après clivage de la surface suivi d'une exposition à un plasma hydrogène de nettoyage pendant 5 minutes. Selon nos mesures, le spectre est positionné à 284,1eV à comparer aux références de la littérature plus proches de 284,4eV, tableau III.2. Le pic C1s présente une largeur à mi-hauteur plus importante que la référence ce qui s'explique par la présence d'une asymétrie du pic liée au caractère métallique du graphite [Jackson95][Yang02]. La déconvolution du pic C1s du graphite orienté n'utilise en conséquence qu'une seule composante située à 284,1eV, les détails de la déconvolution sont reportés dans le tableau III.2. Il faut noter qu'ici le caractère asymétrique du pic n'a pas été pris en compte.

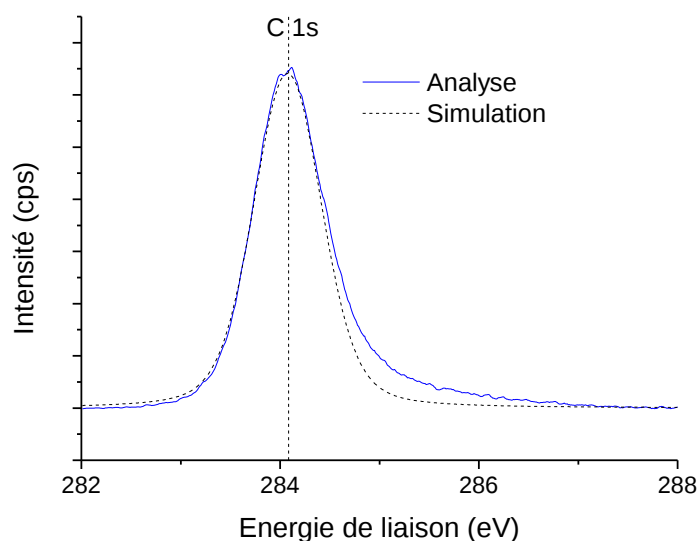


Figure III.9: Spectre XPS pour un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) après clivage et un plasma hydrogène (550W, 18mb, 600°C, 5min, porte échantillon molybdène).

Tableau III.2: Position, largeur à mi-hauteur (FWHM) et caractéristiques du pic utilisé pour la déconvolution du pic C 1s pour la figure III.9 correspondant au graphite pyrolytique hautement orienté.

Analyse				
		C1s		
		Position (eV)	FWHM (eV)	
Graphite HOPG		284,1 ±0,1	0,8	
Reference [Mérel98]		284,4 ±0,1	0,6	
Simulation				
Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
Liaisons sp ²	100	284.1	0.8	88

c) Diamant.

La figure III.10 présente le pic C1s d'une surface de diamant polycristallin de 200nm après un nettoyage par un plasma hydrogène de 5 minutes. Nos mesures montrent un pic centré à 285,0eV pour une largeur de 0,8eV. La position et la largeur en énergie sont inférieures aux valeurs de références présentés dans le tableau III.3, et au contraire du graphite hautement orienté, le signal ne présente pas d'asymétrie. Les caractéristiques de la déconvolution utilisées pour décrire le spectre C1s du diamant polycristallin sont présentées dans le tableau III.3.

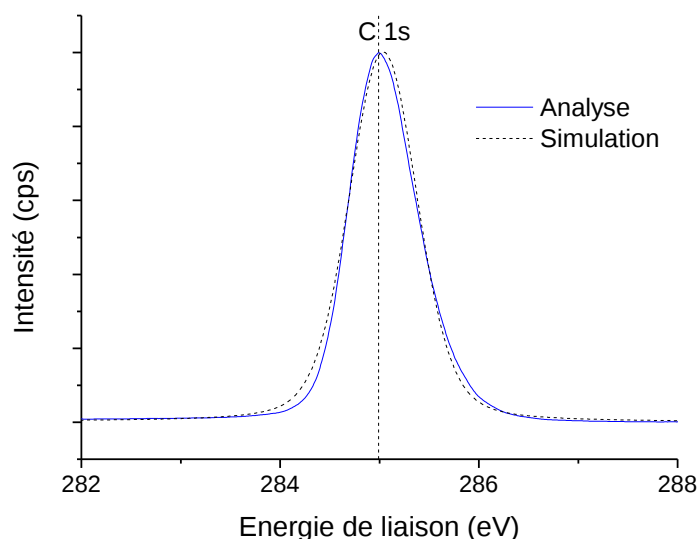


Figure III.10 : Spectre XPS pour un film de diamant polycristallin de 200nm après un plasma hydrogène (550W, 18mb, 600°C, 5min, porte échantillon molybdène).

Tableau III.3: Position, largeur à mi-hauteur (FWHM) et caractéristiques du pic utilisé pour la déconvolution du pic C 1s pour la figure III.10 correspondant à un film de diamant polycristallin.

Analyse				
		C1s		
		Position (eV)	FWHM (eV)	
Diamant polycristallin		285,0 ±0,1	0,8	
Reference [Mérel98]		285,2 ±0,1	1,0	
Simulation				
Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
Liaisons sp ³	100	285,0	0,8	100

B. Analyse de surface par spectroscopie des électrons Auger.

1. Principe physique.

Cette spectroscopie d'électrons se base sur l'effet Auger (découvert par le physicien français Pierre Auger en 1925) qui correspond à un phénomène d'excitation / désexcitation, figure III.11. L'envoi d'un rayonnement (photons ou électrons) sur un atome provoque l'excitation d'un niveau atomique et l'éjection d'un électron. Un électron d'une couche moins liée vient combler le trou de cœur et cette désexcitation peut s'opérer selon deux processus : soit par émission d'un photon dont l'énergie est égale à $E_L(K) - E_L(L_1)$ (on parle de désexcitation radiative, qui correspond à la fluorescence

X), soit par émission d'un électron Auger (on parle de désexcitation non radiative). Pour l'émission Auger, la loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$E_c(KL_1L_{23}) = E_L(K) - E_L(L_1) - E_L(L_{23}) \quad [eq. III. 16]$$

On remarque ainsi que dans le cas de la spectroscopie Auger, l'énergie cinétique d'un électron est indépendante de l'énergie incidente au contraire de l'XPS.

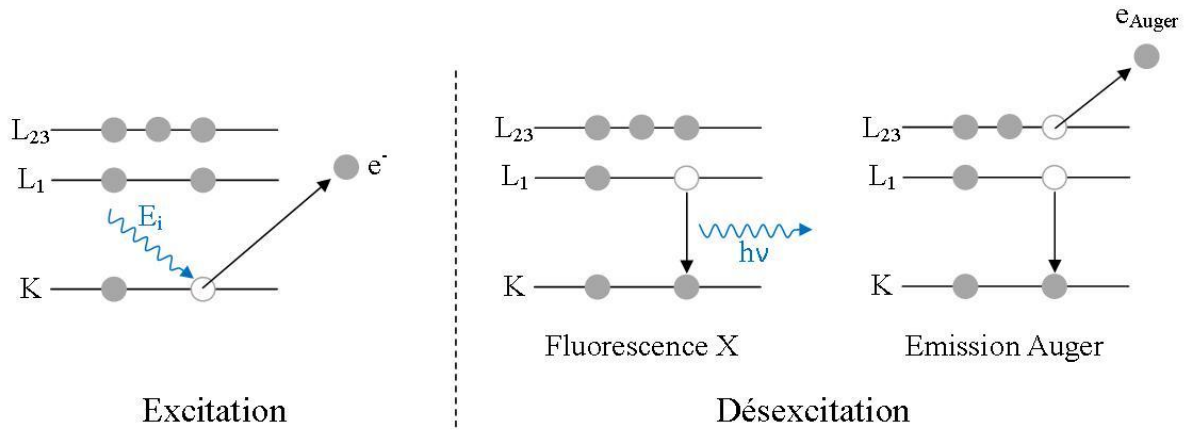


Figure III.11: Processus d'excitation et de désexcitation atomique entraînant la fluorescence X ou l'émission Auger.

La figure III.12 montre que la probabilité d'émission d'un électron Auger est dépendante du numéro atomique de l'élément sondé. En effet, pour des éléments légers comme le carbone, la probabilité de désexcitation par l'émission d'un électron Auger est supérieure à la probabilité de désexcitation par fluorescence X. On observe le contraire pour des éléments lourds comme l'iridium ($Z=77$).

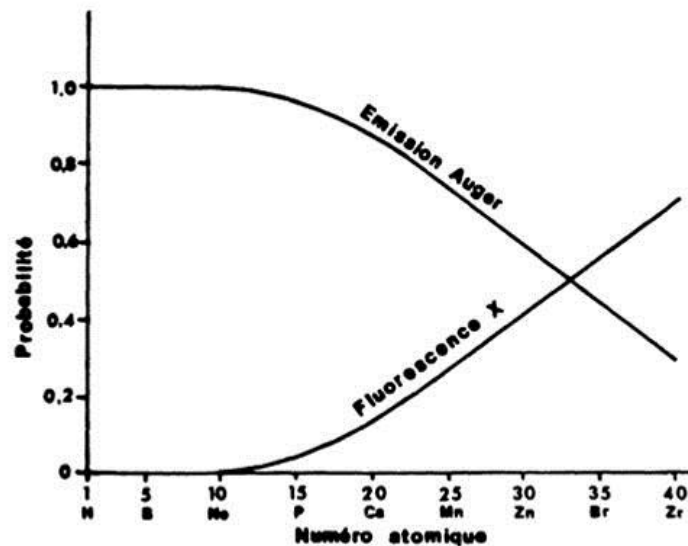


Figure III.12: Rendement de l'émission Auger et de la fluorescence X en fonction du numéro atomique Z [Burggraf76].

Le principe de mesure consiste à collecter et à compter les électrons Auger en fonction de leur énergie cinétique. Le spectre obtenu peut être présenté en mode comptage $N(E)$ ou en mode dérivé $dN(E)/dE$ afin d'obtenir une meilleure sensibilité pour les pics composant le signal.

2. Matériel expérimental.

Afin de détecter et de collecter les électrons Auger, deux types d'analyseurs en énergie sont possibles : (i) les analyseurs non dispersifs basés sur l'utilisation de grilles retardatrices, (ii) les analyseurs dispersifs de géométrie hémisphérique concentrique ou cylindrique.

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'ensemble d'analyse est équipé d'un LEED-Auger 4 grilles OMICRON dont le schéma de principe est présenté en figure III.13. Un faisceau d'électrons collimaté produit par un canon à électrons arrive en incidence normale. L'énergie des électrons est comprise entre 1,5 et 3keV en mode Auger.

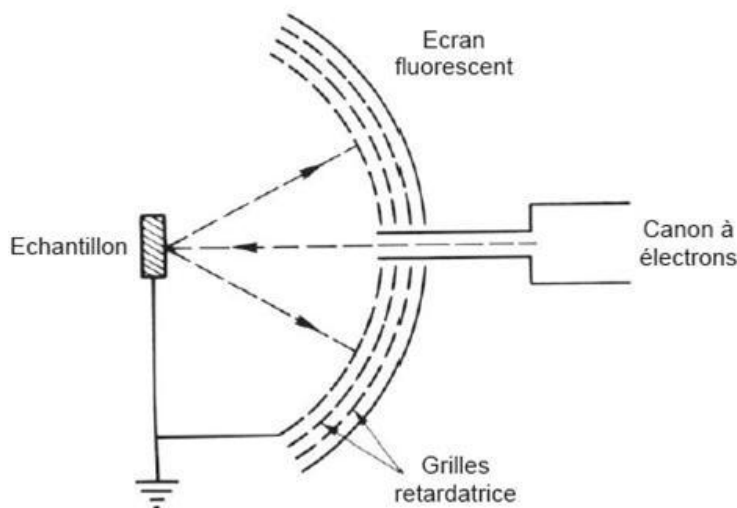


Figure III.13: Schéma de principe de l'analyseur 4 grilles LEED-Auger Omicron.

Le courant Auger émis par l'échantillon est mesuré par l'écran fluorescent. La sélection en énergie des électrons Auger s'effectue en variant la tension appliquée aux grilles retardatrices qui se comportent comme un filtre passe haut. Les électrons Auger dont l'énergie cinétique est supérieure à la tension des grilles retardatrices sont collectés par l'écran. Le spectre Auger est obtenu par dérivation du signal brut provenant de l'écran à l'aide d'une détection synchrone, ainsi, le signal Auger correspond directement au signal dérivé $dN(E)/dE$. Les transitions Auger font intervenir des électrons de valence. La forme des pics est donc sensible à l'environnement chimique et cristallographique [Lurie77].

3. Exploitation des spectres Auger.

a) Détermination des écarts au minimum principal.

Dans la littérature, le premier moyen d'exploiter les spectres Auger est de mesurer les écarts entre le minimal principal P_0 et les maximums [Pregliasco96]. La figure III.14 présente le spectre Auger dérivé d'une surface de graphite hautement orienté analysé par des grilles retardatrices et par un analyseur hémisphérique. Le point P_0 correspond au minimum principal et les écarts au minimum sont notés ΔE_1 et ΔE_2 . Bien que le signal issu de l'analyseur soit moins résolu dans le cas d'un analyseur 4 grilles, il est possible de déterminer les deux écarts (tableau III.4). Néanmoins, les valeurs mesurées en fonction du type d'analyseur sont différentes ce qui laisse sous-entendre que celles-ci sont dépendantes de l'appareillage utilisé. La comparaison de ces valeurs avec la littérature est donc difficile. C'est pourquoi nous avons réalisé dans les mêmes conditions expérimentales des spectres Auger d'échantillons références (diamant, graphite HOPG).

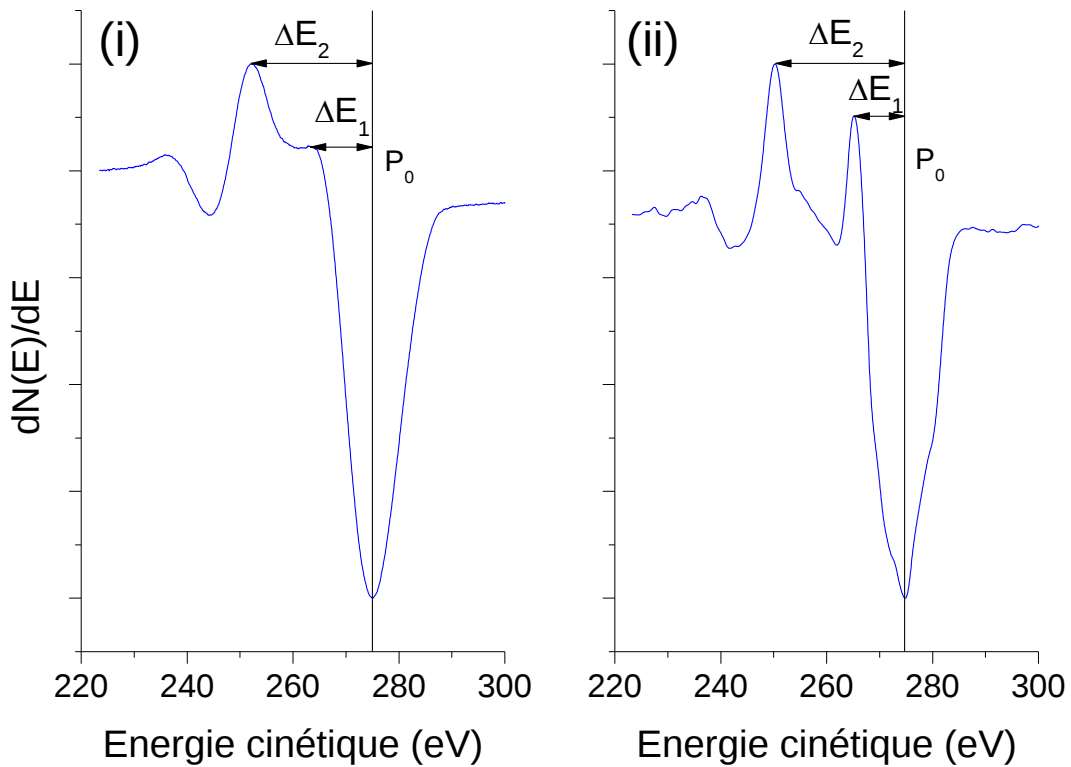


Figure III.14: Comparaison du signal Auger dérivé $dN(E)/dE$ pour un échantillon de graphite hautement orienté. L'analyse en énergie des électrons est faite par (i) 4 grilles retardatrices (ii) analyseur hémisphérique concentrique [Constant97].

Tableau III.4: Ecarts en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour du graphite hautement orienté.

Ecart au minimum	(i) Grille retardatrice	(ii) Analyseur hémisphérique
ΔE_1 (eV)	$11,9 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,1$
ΔE_2 (eV)	$22,8 \pm 0,1$	$24,8 \pm 0,1$

b) Déterminations des points d'inflexions par le calcul de la dérivée seconde des spectres Auger.

Nos spectres étant enregistrés en mode dérivé, ce sont les points d'inflexion qui ont une signification physique. Ainsi pour déterminer ces points d'inflexion, il est nécessaire de tracer la dérivée seconde $d^2N(E)/dE^2$ et de mesurer les minimums négatifs [Lurie77]. La figure III.15 présente la dérivée seconde du signal Auger d'un substrat de graphite hautement orienté analysé par 4 grilles retardatrices et par un analyseur hémisphérique. Alors que pour l'analyseur hémisphérique, la résolution est suffisante pour déterminer l'essentiel des points d'inflexion, il n'en est pas de même pour les grilles retardatrices, tableau III.5. La résolution de l'appareillage 4 grilles n'est pas suffisante pour déterminer tous les points d'inflexion de la courbe $dN(E)/dE$ à partir de la dérivée. On touche ici à la limite de notre appareillage pour la discussion des courbes. La méthode de discussion des courbes se basera donc dans la suite de ce travail sur les écarts au minimum.

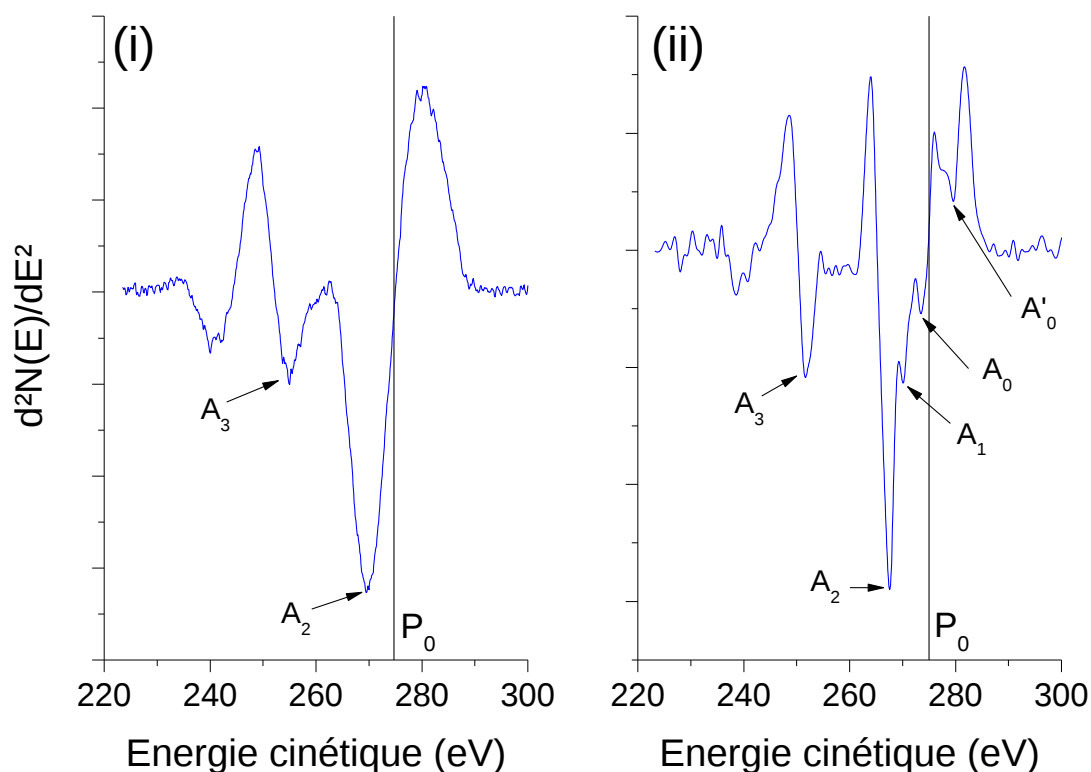


Figure III.15: Comparaison du signal Auger dérivé $d^2N(E)/dE^2$ pour un échantillon HOPG. L'analyse en énergie des électrons est faite par (i) 4 grilles retardatrices (ii) analyseur hémisphérique concentrique [Constant97].

Tableau III.5: Comparaison des points d'inflexion.

Point d'inflexion	Identification	(i) Grille retardatrice	(ii) Analyseur hémisphérique
A_0	KV_1V_1	-	$273,5 \pm 0,1$ eV
A_1	KV_2V_2	-	$270,1 \pm 0,1$ eV
A_2	KV_4V_3	$265,5 \pm 0,3$ eV	$267,5 \pm 0,1$ eV
A_3	$A_0 - \omega_s$	$255,0 \pm 0,3$ eV	$251,6 \pm 0,1$ eV
A'_0	$\pi \rightarrow \pi^*$	-	$280,4 \pm 0,1$ eV

4. Echantillons de référence.

a) Graphite hautement orienté.

La figure III.16 présente le spectre Auger dérivé d'un substrat de graphite hautement orienté. Le maximum majoritaire correspond à l'écart au minimum ΔE_2 , alors que le maximum qui correspond à ΔE_1 est plus difficilement identifiable ce qui augmente ainsi l'erreur sur sa position précise.

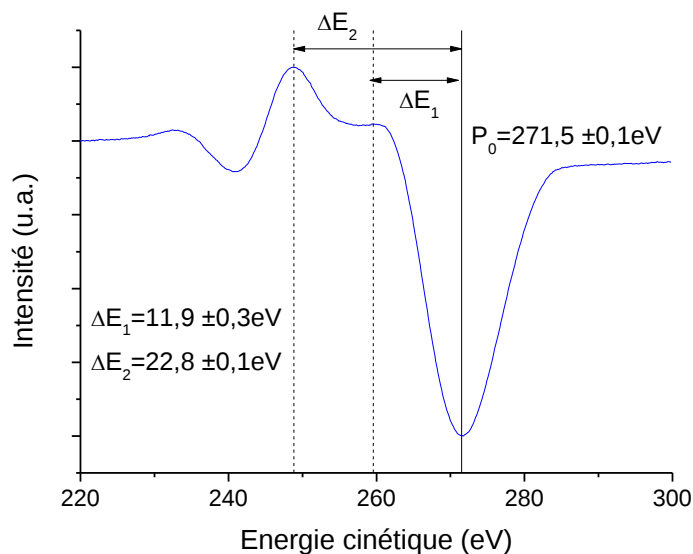


Figure III.16: Spectre Auger dérivé $dN(E)/dE$ pour substrat un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté.

5. Diamant polycristallin.

La figure III.17 correspond au spectre Auger dérivé d'un substrat de diamant polycristallin après une exposition à un plasma hydrogène. A l'opposé de la référence de graphite orienté, le maximum majoritaire correspond à ΔE_1 alors que ΔE_2 devient moins intense et moins précis.

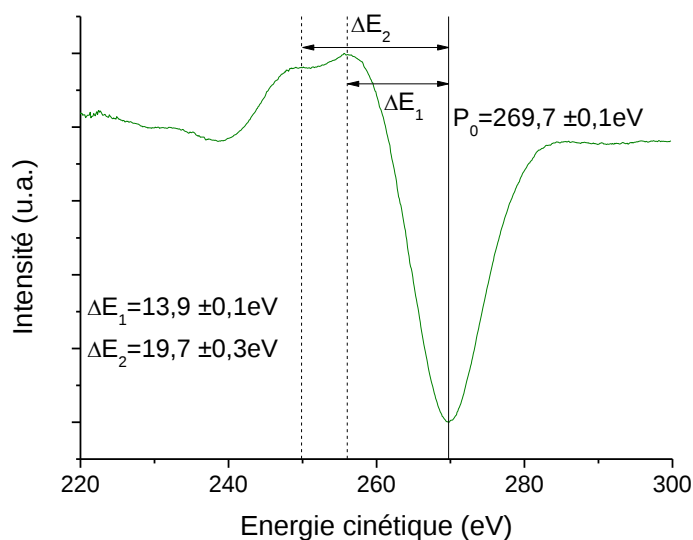


Figure III.17: Spectre Auger dérivé $dN(E)/dE$ pour substrat un échantillon de diamant polycristallin CVD.

C. Complémentarité et limite des analyses spectroscopiques.

1. Sensibilité à l'hybridation du carbone.

Selon nos conditions opératoires et matérielles, la résolution de notre analyseur pour la spectroscopie de photoélectrons X est de 0,6 eV. Cette résolution est proche de l'écart en énergie de liaison de la composante C1s des références graphite et diamant (0,9 eV). C'est pourquoi la spectroscopie Auger est une technique très complémentaire de la spectroscopie de photoélectrons. En effet, cette technique est beaucoup plus sensible à l'état d'hybridation du carbone car deux

électrons de valences sont impliqués dans la transition du carbone KVV. Malgré la résolution limitée de notre appareillage, le calcul des positions des maxima du signal Auger par rapport au minimum principal permet de discuter l'hybridation du carbone en surface.

2. Profondeur d'analyse.

Lorsqu'une source X ou un canon à électrons excite une surface, on observe principalement une émission d'électrons. Ces électrons, issus d'atomes, parcourent avant d'atteindre la surface, une certaine distance dans la matière. Cette distance dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont : l'énergie cinétique initiale de l'électron et la nature du milieu que cet électron traverse.

On considère que la probabilité pour que ces électrons générés à une profondeur z puissent être détectés sans avoir perdu leur énergie initiale est donnée par une loi d'atténuation de la forme $\exp(-\frac{z}{\lambda \cdot \cos\theta})$ dans lequel θ est l'angle de détection par rapport à la normale à la surface et λ le libre parcours moyen d'un électron. Selon cette même loi d'atténuation, pour une détection selon la normale au substrat, il est admis que plus de 95% du signal provient d'une profondeur correspondant à 3λ [Watts03].

a) Profondeur d'analyse en spectroscopie des photoélectrons X.

Comme le montre la figure III.5, en XPS, l'angle d'analyse θ ne correspond pas dans notre cas à la normale au substrat mais à une valeur de 51° . Ainsi la profondeur d'analyse en XPS sera égale à $P_{analyse} = 3 \cdot \lambda \cdot \cos(51)$.

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois matrices seront rencontrées : une matrice d'iridium, une matrice de diamant et une matrice de graphite (cf. tableau III.6). Les photoélectrons correspondants aux pics du C1s et de l'Ir 4d_{5/2} ont des énergies cinétiques très proches (1190,7 eV et 1201,6 eV). Leurs parcours moyens sont donc égaux pour une même matrice. Les profondeurs analysées $P_{analyse}$ sont données dans le tableau 6 pour chacune des matrices.

Tableau III.6 : Estimation de la profondeur d'analyse en spectroscopie des photoélectrons X en fonction de la matrice.

	Iridium	Diamant	Graphite
libre parcours moyen d'un électron λ (nm)	1,77 [Tanuma88]	1,88 [Tanuma04]	2,10 [Tanuma04]
$P_{analyse}$ (nm)	3,34	3,54	3,96

b) Profondeur d'analyse en spectrométrie des électrons Auger.

La figure III.14 montre qu'au contraire de l'XPS, pour la spectroscopie des électrons Auger, la détection ne se fait pas selon un angle donné mais selon une plage d'angle allant de la normale à un angle 59° d'ouverture des grilles retardatrices. En conséquence, le choix d'un angle d'analyse selon la normale au substrat prend en compte la valeur maximale de la profondeur analysée. Celle-ci correspond à $P_{analyse} = 3 \cdot \lambda$.

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois matrices seront rencontrées : une matrice d'iridium, une matrice de diamant et une matrice de graphite (tableau III.7). Les électrons Auger correspondants aux transitions C KVV et Ir MNN ont des énergies cinétiques très proches (275 eV et 229 eV). Leurs parcours moyens peuvent donc être considérés égaux pour une même matrice. Les profondeurs analysées $P_{analyse}$ sont données dans le tableau III.7 pour chacune des trois matrices. Compte-tenu de

la proximité des trois valeurs obtenues, j'ai choisi de considérer une valeur de 2,0 nm comme profondeur d'analyse en Auger.

Tableau III.8: Estimation de la profondeur d'analyse en spectroscopie des électrons Auger en fonction de la matrice.

	Iridium	Diamant	Graphite
libre parcours moyen d'un électron λ (nm)	0,67 [Tanuma88]	0,68 [Tanuma04]	0,72 [Tanuma04]
$P_{analyse}$ (nm)	2,01	2,04	2,16

III. Autres techniques d'analyse.

A. Diffraction des rayons X.

L'état cristallin est caractérisé par la répétition périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h, k, l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å- 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Lorsqu'un matériau cristallin est irradié par un rayonnement X, les atomes de ses plans cristallins vont diffracter le rayonnement. Les interférences vont être constructives quand les conditions de Bragg sont satisfaites (équation [III.17]) est vérifiée comme représentée sur la figure III.18.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad [eq. III. 17]$$

Avec n l'ordre de diffraction (nombre entier), λ la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} la distance entre les plans interréticulaires et θ l'angle d'incidence des rayons X par rapport à la surface de l'échantillon.

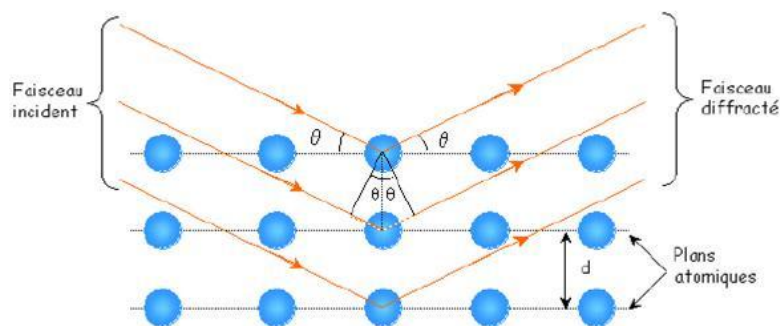


Figure III.18: Représentation des conditions de Bragg.

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre Rigaku® Smartlab de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) équipé d'un tube à rayon X à anode tournante permettant d'obtenir un rayonnement X intense correspondant à la raie $K\alpha_1$ du cuivre à 1,540562Å. L'appareillage utilise une géométrie θ -2 θ Bragg-Brentano couplée à berceau d'Euler 4 cercles. La géométrie du montage Bragg-Brentano est présentée en figure III.19. Quand l'échantillon fait un angle θ_{hkl} par rapport au faisceau incident, les plans $\{hkl\}$ qui sont parallèles à la surface vont vérifier la loi de Bragg et la diffraction s'opère dans la direction $2\theta_{hkl}$. Le détecteur placé en 2θ permet de relever l'intensité du rayonnement diffracté par le matériau et de déterminer la position angulaire pour laquelle un plan vérifie la loi de Bragg. Le résultat est alors représenté sous la forme d'un diagramme de diffraction où l'évolution de l'intensité diffractée est donnée en fonction de la position angulaire.

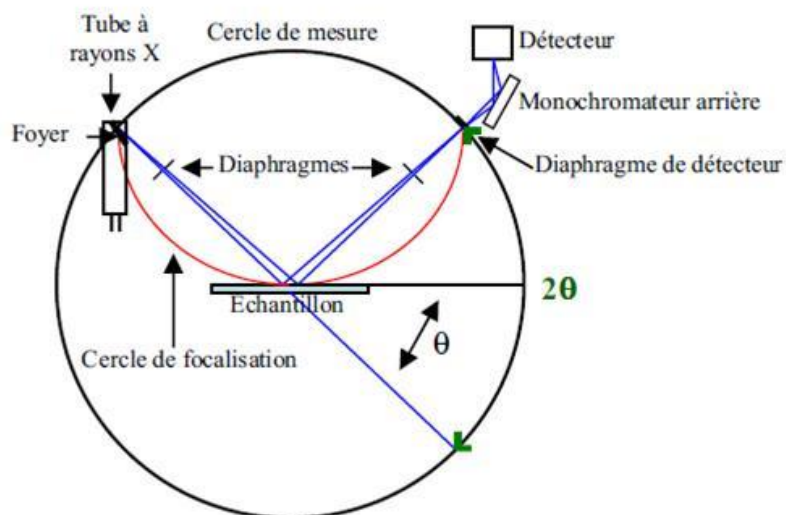


Figure III.19: Schéma de principe du montage Bragg-Brentano.

Le balayage en θ - 2θ d'une couche mince polycristalline permet d'accéder aux orientations des cristaux composant la couche, durant le balayage, la source de rayons X et le détecteur se déplacent sur le cercle de mesure alors que l'échantillon reste fixe. Dans le cas d'une couche mince monocristalline, le diagramme de diffraction ne sera composé que d'une famille de plan (hkl).

Les mesures de la mosaïcité d'une couche par diffraction X sont un moyen puissant et rapide de déterminer la qualité cristallographique de la couche. Pour cela, il est nécessaire de quantifier la désorientation polaire (tilt) des cristaux et la désorientation azimutale (twist). Pour cela deux mesures sont couramment utilisées, le balayage en ω et le balayage en φ . Une description très précise et accessible de ses deux techniques se trouve dans le livre de R. Guinebretière [Guinebretière07].

La mesure de la désorientation polaire a été effectuée par balayage en ω couramment appelé « rocking curve ». L'analyse consiste à se placer en géométrie θ - 2θ classique pour trouver la position d'un pic de la couche à étudier, puis à fixer le détecteur sur l'angle 2θ . Dans cette position, selon la sélectivité très élevée de la loi de Bragg, une unique famille de plans (hkl) diffracte. Or dans le cas d'une couche mince mosaïque, si l'on fait varier l'angle d'incidence sur une petite plage angulaire $d\omega$ à position du détecteur fixe, d'autres cristaux légèrement désorientés par rapport aux précédents diffractent. La largeur de la plage angulaire pour laquelle on observe une intensité diffractée traduit directement le tilt des cristaux par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic obtenu.

La mesure de la désorientation azimutale a été effectuée par balayage en φ couramment appelé « phi-scan ». Cette analyse se base sur l'utilisation du berceau d'Euler 4 cercles. Avec ce système, plusieurs mouvements sont permis, un mouvement θ - 2θ du détecteur, une rotation dans le plan selon φ et une inclinaison selon χ . La rotation en φ s'effectue autour de la normale à la surface de l'échantillon et l'axe de la rotation en χ est défini par l'intersection du plan d'incidence avec la surface de l'échantillon. Ainsi, n'importe quelle famille de plans (hkl) peut être mesurée en fixant correctement les angles θ - 2θ et χ . La mesure consiste pour un couple θ - 2θ et χ à faire varier l'angle φ de 0 à 180° et de mesurer la largeur à mi-hauteur de l'un des pics qui correspond alors au twist moyen des cristaux composant la couche.

B. Microscopie électronique à balayage.

La microscopie électronique à balayage se base sur l'interaction d'un faisceau électronique incident avec un échantillon. Il en résulte des modifications internes de la cible (agitation thermique, absorption d'électrons, création de paires électron-trou,...), diverses émissions électroniques (secondaires, rétrodiffusées, transmises et Auger) et de photons sur un spectre large de longueur d'onde. Ces particules sont utilisées en imagerie ou en spectroscopie et apportent des informations sur l'échantillon. Une présentation très complète du fonctionnement et des possibilités offertes par la microscopie électronique à balayage sont reportées dans la publication du groupement national de microscopie électronique à balayage et de microanalyse [Brisset06a].

Durant ce travail de thèse, la microscopie électronique à balayage a été utilisée selon deux modes, le mode SE (Secondary Electron) et le mode BSE (Back Scattered Electron).

Le mode SE se base sur la détection des électrons secondaires. Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau incident et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On l'appelle électron secondaire. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires. Les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. C'est pourquoi l'imagerie en électrons secondaires sera très sensible aux variations de la surface de l'échantillon. Ce mode est celui utilisé à fort grandissement car il permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Le mode BSE repose sur la détection des électrons rétrodiffusés. Ces électrons résultent de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux atomiques. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution latérale atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre. De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon de façon qualitative.

Il est important de noter également les limites de la microscopie électronique à balayage et en particulier au point de vue de la résolution spatiale ou pouvoir séparateur. Ceci correspond à la distance minimale séparant deux points infiniment petits du plan objet que l'on pourra détecter sur le plan image. Cette résolution est liée à la « fonction de réponse point » (PSF de l'instrument utilisé) [Brisset06b].

Durant ce travail deux microscopes à effet de champ (MEB FEG) ont été utilisés :

- Un JEOL 7001F du Groupement d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC)
- Un Zeiss Supra40 du Laboratoire Capteur Diamant (LCD).

Ces deux microscopes sont de dernière génération, ainsi la résolution spatiale est quasi-identique et sera prise dans le reste de ce document comme inférieure à 3nm.

C. Cathodoluminescence.

La cathodoluminescence correspond à la luminescence d'un matériau excité par un bombardement électronique. L'interaction entre le faisceau électronique de plusieurs keV et un matériau semi-conducteur génère des paires électrons trous dans la bande de conduction et de valence, créant ainsi localement un état hors équilibre [Brisset06]. Le retour à l'équilibre s'effectue par désexcitation de ces niveaux électroniques excités sous différentes formes :

- Par des transitions non radiatives sous la forme de phonons qui entraîne alors un échauffement du matériau.
- Par des transitions radiatives bande à bande avec ou sans émission de phonons suivant que le semi-conducteur est à bande interdite directe ou indirecte.
- Par des transitions radiatives via des niveaux donneurs et/ou accepteurs, ou sur des niveaux profonds
- Par des transitions radiatives excitoniques. En effet, parmi les paires électrons-trous créées dans le semi-conducteur, certaines sont susceptibles de voir leurs électrons et leur trou interagir de façon coulombienne et de conduire à la formation d'un nouvel état : l'exciton.

Dans le diamant, la plupart des possibilités de recombinaison radiatives a été répertoriée [Zaitsev01]. Il est à noter pour l'interprétation des images qui seront présentées dans le chapitre V, qu'en présence d'impuretés ou de défauts profonds, les recombinaisons sur les états associés rentrent en compétition avec les recombinaisons de bord de bande, notamment celles de l'exciton libre. Ainsi les zones noires observées en imagerie de CL témoignent de la présence d'impuretés ou de défauts. Les analyses de cathodoluminescence permettent ainsi d'observer les défauts d'un matériau semi-conducteur par la mesure des recombinaisons de l'exciton libre. Pour le diamant cet exciton libre est noté FE et est assisté par des phonons (le phonon le plus efficace pour franchir le gap indirect est le transverse optique noté TO). Cet exciton libre correspond à une longueur d'onde de 235nm. Les analyses de cathodoluminescence permettent aussi de détecter directement la présence de défauts à travers leurs recombinaisons radiatives. Par exemple, une bande importante à 420nm, noté bande A, est attribuée à des dislocations [Kiflawi94] et plus précisément aux liaisons sp^2 le long des dislocations [Takeuchi01]. Il y a également présence d'une bande signalant la présence d'azote dans le diamant CVD formée par le centre NV^0 à 575nm.

La cathodoluminescence est généralement associée à un microscope électronique à balayage dont le faisceau d'électron sert de source d'excitation afin de produire le rayonnement de cathodoluminescence. Le microscope utilisé dans ce travail est un JEOL7001F du GEMaC. Les photons produits par l'interaction électron-matière sont collectés par un miroir parabolique percé d'une ouverture permettant de laisser passer les électrons incidents. Le faisceau est ensuite collimaté vers la sortie du microscope puis refocalisé par des miroirs métalliques en direction de la fente d'entrée d'un monochromateur. Le monochromateur permet l'analyse spectrale et la lumière dispersée par celui-ci est analysée grâce aux photodétecteurs en silicium d'une caméra CCD refroidie afin de diminuer le bruit électronique essentiellement d'origine thermique.

La profondeur d'arrêt dans le matériau noté R_p est dépendante des caractéristiques physiques du matériau ainsi que de la tension d'accélération selon la formule [Kayana72]:

$$R_p = \frac{0.0276 \times A}{Z^{0.889} \times \rho} \times E^{1.67} \quad [eq. III. 18]$$

Avec, A la masse molaire de l'élément en $g.mol^{-1}$, Z le numéro atomique de l'élément, ρ la densité volumique de l'élément en $g.cm^{-3}$ et E la tension d'accélération du faisceau électronique en keV.

Dans notre cas pour une surface de diamant de masse molaire 12.011g.mol^{-1} , de numéro atomique 6, de densité volumique 3.51g.cm^{-3} et d'une tension d'accélération de 10keV, la profondeur d'arrêt vaut $0.9\mu\text{m}$.

D. La spectroscopie Raman.

Par un jeu de lentilles, il est possible de focaliser un faisceau de lumière monochromatique (c.-à-d. un Laser) en un point d'un échantillon à étudier. Les photons incidents peuvent alors être :

- *Transmis*, ils traversent les matériaux.
- *Absorbés*, ils pénètrent dans le matériau et leur énergie est transformée en chaleur.
- *Réfléchis*, ils frappent le matériau qui agit alors comme un miroir.
- *Diffusés*, ils frappent le matériau et en modifient l'énergie, donc l'état vibratoire. Ils existent deux types de diffusion. D'un côté, les diffusions élastiques pour lesquelles il n'y a pas de modification d'énergie entre photons incidents et diffusés c'est la diffusion de Rayleigh. D'un autre côté, les diffusions inélastiques pour lesquelles il y a une perte (processus Stokes) ou un gain (processus anti-Stokes) d'énergie, on parle alors dans ces deux cas de diffusion Raman.

Dans le cas du diamant, la raie Raman Stokes est la plus intense et sera donc celle mesurée dans le cadre de nos analyses. L'analyse RAMAN permet de révéler la présence de diamant cubique dans un matériau par la présence d'une raie caractéristique située à 1332cm^{-1} (mode de vibration du 1^{er} ordre, F2g) [Zaitsev]. Selon la nature et la qualité du diamant étudié, la raie à 1332cm^{-1} présente une intensité et une largeur à mi-hauteur variables. Cette largeur à mi-hauteur peut varier de 1.5cm^{-1} pour les diamants monocristallins à plus de 13cm^{-1} pour les films diamant polycristallin, l'élargissement de la raie s'explique par la présence de défauts, d'impuretés ou de contraintes dans le matériau [Knight89]. Outre le diamant il est possible de détecter la présence de graphite, de carbone amorphe ou de liaisons C-H, les positions et les largeurs à mi-hauteur de ces pics sont données dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Position et largeur à mi-hauteur du diamant, du graphite, du carbone amorphe et des vibrations C-H.

	Diamant	Graphite bande D	Graphite Bande G	carbone amorphe a-C	Vibrations C-H non diamant
position (cm^{-1})	1332	1350	1570	1500	2930
FWHM (cm^{-1})	1.5-13	80-400	40-200	80-400	-

Nos mesures Raman ont été réalisées sur une microsonde confocale HR800 Jobin-Yvon®. Cet appareil est très résolutif spatialement grâce à l'association d'un microscope muni d'objectif x10 à x100. Une présentation complète de cet appareillage a été effectuée dans le cadre du travail de thèse de T. Kociniewski [Kociniewski06] ainsi que dans l'article de Barbillat et al. [Barbillat].

E. Spectrométrie de masse des ions secondaires.

L'analyse ionique par spectrométrie d'ions secondaires (ou SIMS pour Secondary Ion Mass Spectrometry) consiste à pulvériser progressivement la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions primaires. La pulvérisation entraîne alors l'émission de différentes espèces : atomes, molécules neutres, ions mono ou poly-atomiques, électrons et phonons. Le faisceau ionique issu de l'érosion est alors appelé faisceau secondaire. Les espèces ionisées arrachées à la surface sont ensuite sélectionnées suivant leur rapport masse sur charge au moyen d'un spectromètre de masse et renvoyées dans un dispositif de comptage d'ions.

Le SIMS permet la mesure de n'importe quel élément du tableau périodique présent dans une matrice. Sa sensibilité peut atteindre le ppm voir le ppb pour des mesures à très haute résolution. Cependant, il s'agit d'une technique destructive et afin d'effectuer des analyses quantitatives, il est nécessaire de posséder des étalons c'est-à-dire un élément implanté à différentes doses dans une matrice connue.

Les analyses SIMS réalisées dans ce travail ont été effectuées sur l'analyseur ionique CAMECA IMS4f du GEMaC. Les ions primaires utilisés sont des ions césium dans notre cas et forment un spot primaire focalisé (1µm). La taille du cratère formé correspond à la zone de balayage qui est typiquement de 200µm de côté. La colonne secondaire assure ensuite le tri des ions secondaires extraits de l'échantillon avant la détection et le comptage. Après un tri des ions en énergie par un prisme électrostatique, ceux-ci sont filtrés selon le rapport masse sur charge par un secteur magnétique. Dans le secteur magnétique, les ions sont soumis à un champ magnétique B perpendiculaire à leur vecteur de déplacement et prennent une trajectoire circulaire vers le détecteur. En couplant le détecteur et le champ magnétique B, on peut alors discriminer les différents ions en fonction de leur masse.

F. Microscopie à force atomique.

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est un microscope à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur les forces d'interaction (forces de Van der Waals) et de répulsion électrostatique s'exerçant entre la surface de l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier lorsque la distance les séparant devient faible (< 10 nm). La pointe balaie la surface à étudier et l'on agit sur la hauteur selon un paramètre de rétroaction, finalement un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une image de la surface.

Il existe plusieurs modes d'utilisation de l'AFM en fonction du paramètre de rétroaction utilisé que l'on peut regrouper en deux catégories, le mode contact et le mode non-contact. En mode non contact, le mode le plus utilisé est le mode vibrant (ou tapping) qui consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz), avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface, l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du levier.

Par les mesures AFM, il est possible de déterminer l'amplitude des profils des hauteurs (peak to valley), la rugosité moyenne (R_a) ainsi que la rugosité quadratique moyenne (R_q ou RMS).

La rugosité arithmétique moyenne correspond à la moyenne de hauteur et se détermine par la formule suivante :

$$R_a = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} \quad [eq. III. 19]$$

Avec x qui correspond à la différence entre la hauteur du pic et la ligne moyenne.

La rugosité quadratique moyenne équivaut à l'écart type de la distribution des hauteurs et se calcule par la formule ci-après :

$$R_q = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2}{n}} \quad [eq. III. 20]$$

Avec x qui correspond à la différence entre la hauteur du pic et la ligne moyenne.

- [Barbillat]:** J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhay, P. Dhamelinourt, F. Fillaux, Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur*, P2865.
- [Briggs03]:** D. Briggs, S.T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, ed. IM publication, 2003.
- [Brisset06a]:** F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, ed. EDP Sciences, (2006) p. 1-60.
- [Brisset06b]:** F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, ed. EDP Sciences, (2006) p. 770-773.
- [Burggraf76]:** C. Buggraff, B. Carriere, S. Goldsztaub, *Revue de Physique Appliquée*, **11** (1976) 13.
- [Constant97]:** L. Constant, *Surface Science*, **387** (1997) p.28.
- [Guinebretière07]:** R. Guinebretière, *X-ray Diffraction by polycrystalline materials*, ed. ISTE, 2007, p.293-300.
- [Jackson95]:** S. T. Jackson, *Applied Surface Science*, **90** (1995) p.195.
- [Kayana72]:** K. Kayana, S. Okagama, *Journal of Physics D*, **5** (1972) p.43.
- [Kiflawi94]:** I. Kiflawi, A.R. Lang, *Philosophical Magazine*, **30** (1974) p.219.
- [Kociniewski06]:** T. Kociniewski, *Homoépitaxie et dopage de type n du diamant*, Thèse de doctorat, Université de Saint-Quentin-En-Yvelines, 2006, p.62-66.
- [Lions11]:** M. Lions, *Synthèse et caractérisations de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications diamond on silicon*, Thèse de doctorat, Université Paris VI, (2011).
- [Lurie77]:** P.G. Lurie, J.M. Wilson, *Surface Science*, **65** (1977) p.476.
- [Mérel98]:** P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, *Surface Science*, **136** (1998) p.105.
- [Pregliasco96]:** R. G. Pregliasco, G. Zampieri, H. Huck, E.B. Halac, M.A.R. de Benyacar, R. Righini, *Applied Surface Science*, **103** (1996) p.261.
- [Reilman76]:** R.F. Reilman, A. Msezane, S.T. Manson, *Journal of Electron Spectroscopy and Relative Phenomena*, **8** (1976) p.389.
- [Scolfield76]:** J.H. Scofield, *Journal of Electronic Spectroscopy and Relative Phenomena*, **8** (1976) p.129.
- [Seah93]:** M.P. Seah, *Surface Interface Analysis*, **20** (1993) p.243.
- [Shirley72]:** D.A Shirley, *Physical Review B*, **5** (1972) p.4709.
- [Spicer58]:** W. Spicer, *Physical Review B*, **112** (1958) p.114.
- [Takeuchi01]:** D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, T. Seguchi, K. Kajimura, *Physical Review B*, **63** (2001) p.245328.
- [Tanuma04]:** S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **36** (2004) p.1.
- [Tanuma88]:** S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **11** (1988) p.577.

[Tranchant08]: N. Tranchant, *Croissance de diamant monocristallin et application à la détection*, Thèse de doctorat, Université de Rennes, 2008, p30-32.

[XPS99]: Fundamentals XPS data from pure elements, ed. XPS International, 1999.

[Yang02]: D.Q. Yang, E. Sacher, *Surface Science*, **504** (2002) p.125.

[Watts03]: J. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, ed. Wiley, 2003, p.11-12.

[Zaitsev01]: A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*, ed. Springer, 2001.

Chapitre IV: Substrats d'iridium et porte-échantillons polarisables.

Ce chapitre a pour but de présenter les échantillons d'iridium et les porte-échantillons développés pour la maîtrise de la nucléation assistée par polarisation du diamant. Pour cela, la première et la deuxième partie décrivent les différentes possibilités de substrats pour la réalisation de films d'iridium compatibles avec l'hétéroépitaxie du diamant avant de s'intéresser à la qualité structurale des couches d'iridium réalisées durant ce travail. Par la suite, le développement de portes-échantillons spécialement conçus pour répondre aux contraintes induites par le substrat est présenté. Nous verrons que leur géométrie et leur résistance thermique sont déterminantes pour une bonne formation et accroche du plasma. Pour conclure, une introduction au phénomène de gaine cathodique aura pour but de quantifier les grandeurs importantes du plasma puis de discuter l'évolution de celui-ci lors de l'ajout de la polarisation en effectuant un parallèle avec les décharges à courant continu.

I.	ELABORATION DES SUBSTRATS D'IRIDIUM.	88
A.	CHOIX DU SUBSTRAT POUR LA REALISATION DE FILMS D'IRIDIUM EPITAXIES.	88
B.	AUTRES EMPILEMENTS POSSIBLES.	90
II.	CARACTERISATION DES COUCHES D'IRIDIUM EPITAXIEES SUR SRTIO₃.	92
A.	TOPOGRAPHIE DE LA SURFACE D'IRIDIUM.	92
B.	MOSAÏCITE DE LA COUCHE D'IRIDIUM.	92
III.	DEVELOPPEMENT DU PORTE ECHANTILLON POUR LA NUCLEATION ASSISTEE PAR POLARISATION.	94
A.	LES ENJEUX DE LA MAITRISE DU PORTE-ECHANTILLON.	94
B.	MISE EN ŒUVRE DES PORTE-ECHANTILLONS EN INOX ET EN MOLYBDENE.	96
IV.	QUELQUES ELEMENTS SUR LA GAINÉ CATHODIQUE.	99
A.	FORMATION D'UN PLASMA ET INTERACTIONS AVEC UNE SURFACE.	99
B.	OBSERVATION VISUELLE DE LA GAINÉ CATHODIQUE.	104
C.	DISCUSSION SUR L'ÉVOLUTION DU COURANT DE POLARISATION.	105
	CONCLUSION.	107

I. Elaboration des substrats d'iridium.

L'iridium est un élément chimique de symbole Ir et de numéro atomique 77. C'est un métal de transition de la famille des métaux du groupe du platine, très dur, lourd, cassant et d'aspect blanc argenté. On le trouve dans la nature en alliage avec le platine ou l'osmium. Parmi les éléments connus, l'iridium est l'élément le plus résistant à la corrosion ainsi que le deuxième en termes de densité ($22,42 \text{ g.cm}^{-3}$) [Handbook04]. L'absence de substrat d'iridium monocristallin commercial nous oblige à développer par nous-mêmes ce substrat. Pour cela une couche hétéroépitaxiée d'iridium sur un autre matériau peu onéreux et disponible en grande taille sera réalisée.

A. Choix du substrat pour la réalisation de films d'iridium épitaxiés.

Le choix du substrat se base sur quatre critères principaux :

- La disponibilité en large surface.
- Les orientations cristallographiques disponibles.
- Le désaccord du paramètre de maille et la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'iridium et le substrat.
- Le prix.

Selon ces critères, le titanate de strontium (SrTiO_3) a été choisi. Il cristallise dans une structure pérovskite (ABO_3) cubique dans les conditions normales de pression et de température atmosphérique. A l'heure actuelle, il est possible de trouver commercialement des monocristaux de SrTiO_3 fabriqués par la méthode de Verneuil [Scheel00]. Le SrTiO_3 commercial se présente sous la forme de substrats de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, d'épaisseur $500 \mu\text{m}$ ou 1 mm et est disponible selon les orientations (001), (011) ou (111). Il présente une différence de paramètre de maille de 1,7% avec l'iridium. Dans le cadre de cette thèse, le système choisi se compose (figure IV.1) :

- D'un substrat de SrTiO_3 d'orientation (001) de taille $10 \times 10 \text{ mm}^2$ et de $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur poli d'un seul côté. La compagnie CrySTec garantit sur ces substrats un angle de découpe selon le plan (001) avec une désorientation polaire inférieure à $0,05^\circ$ ainsi que d'une rugosité moyenne quadratique inférieure à $0,1 \text{ nm}$.
- D'une couche de 200 nm d'iridium réalisée par épitaxie par jet moléculaire (EJM).

L'épitaxie de la couche d'iridium a été réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), par Jacek Arabski. Les conditions de dépôt des couches d'iridium avaient été mises au point il y a quelques années lors de l'étude de la nucléation du diamant par filament chaud (HFCVD) [Arnault04].

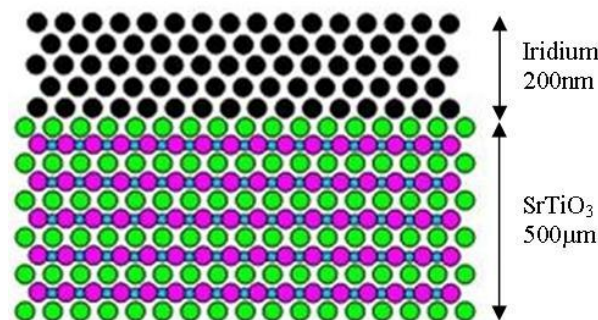


Figure IV.1: Empilement de SrTiO_3 et d'iridium utilisé durant cette thèse.

L'EJM est une technique de dépôt sous ultravide qui consiste à évaporer sous forme de jets moléculaires des matériaux élémentaires ou composés et à diriger ces flux de matière vers un support monocristallin chauffé (substrat). Les espèces pourront alors diffuser en surface pour former une structure cristalline en hétéroépitaxie avec le réseau cristallin du substrat [Ayers07]. Afin d'évaporer le matériau, on le place dans une cellule de Knudsen réalisée en nitrure de bore pyrolytique stable et peu réactif jusqu'à 1500°C. A suffisamment basse pression (ultravide UHV), le libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance moyenne que parcourt un atome sans rencontrer d'autres atomes, peut devenir supérieur à la distance séparant la cellule de Knudsen du substrat. Les espèces évaporées forment alors un jet moléculaire de la source au substrat. Cette méthode engendre une vitesse de croissance lente (typiquement une monocouche atomique par seconde). Pour être en régime moléculaire, il convient d'utiliser plusieurs systèmes de pompage afin de d'obtenir une pression résiduelle (avant dépôt) inférieure à 10^{-8} mbar.

Dans notre cas, la source d'iridium est fournie par Goodfellow (pureté 99.99%). L'iridium est un métal réfractaire possédant une tension de vapeur saturante basse, il est nécessaire de passer par un chauffage par bombardement électronique pour l'évaporer. Le bombardement électronique utilise un canon à électrons : les électrons sont émis par un filament chaud et accélérés à haute tension sur le matériau source à évaporer. Les conditions utilisées pour l'iridium sont répertoriées dans le tableau IV.1. La vitesse de croissance de la couche d'iridium est de $2.2\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ soit un dépôt d'un peu plus de 1 heure et demie pour une couche de 200 nm. La géométrie du porte échantillon permet d'effectuer le dépôt sur 7 échantillons en même temps.

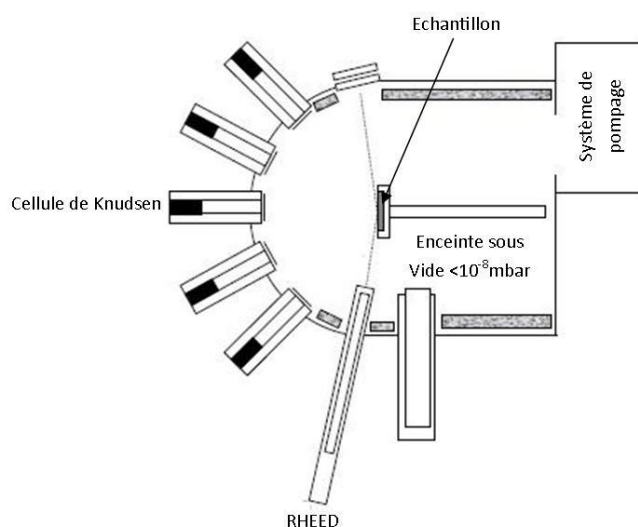


Figure IV.2: Schéma d'un bâti d'épitaxie par jet moléculaire (EJM). Les systèmes EJM sont généralement couplés avec un dispositif de diffraction d'électrons de hautes énergies (RHEED) qui permet de caractériser *in-situ* le mode de croissance.

Tableau IV.1: Conditions de dépôt de l'iridium par épitaxie par jet moléculaire.

Pression de l'enceinte avant dépôt (mbar)	Température de l'échantillon (°C)	Température du creuset (°C)	Courant filament (mA)	Tension d'accélération des électrons (V)
$1,5-4,5 \times 10^{-9}$	800	700	260	9000

B. Autres empilements possibles.

D'autres substrats que le SrTiO_3 ont été étudiés pour l'épitaxie de l'iridium en couche mince, pour obtenir une disponibilité avec la plus grande taille possible. Historiquement, les premiers substrats utilisés étaient des monocristaux d'oxyde de magnésium MgO . Ce matériau présente une différence de paramètre de maille de 10% avec l'iridium (tableau IV.2) et la préparation de la surface consiste à cliver un monocristal de MgO [Sawabe96]. Plus tard, Schreck et Al. ont proposé l'utilisation du SrTiO_3 qui permet d'abaisser la différence de paramètre de maille à seulement 1.7% et de préparer la surface orientée par polissage, qui paraissait plus reproductible que le clivage [Schreck98]. Ces deux premiers matériaux présentent une limitation en taille comme stipulé dans le tableau IV.2. Pour dépasser cette limitation, Golding et Al. proposent l'utilisation d'un substrat d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est disponible commercialement sous forme de galette de 4 pouces. Cependant, la maille hexagonale du saphir rend l'iridium contraint sur la surface du saphir [Golding03].

Néanmoins, le problème majeur de ces matériaux est la différence importante des coefficients de dilatation thermique avec celui du diamant. Cette différence engendre des contraintes importantes dans le diamant lors du refroidissement pouvant engendrer le détachement du film (délamination) ou son éclatement. La figure IV.3 montre que la contrainte calculée engendrée par le refroidissement de 700°C à 20°C d'une couche de diamant est de : -8.3 GPa pour le MgO , -6.44 GPa pour le SrTiO_3 et -4,05 GPa pour le $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Gsell04].

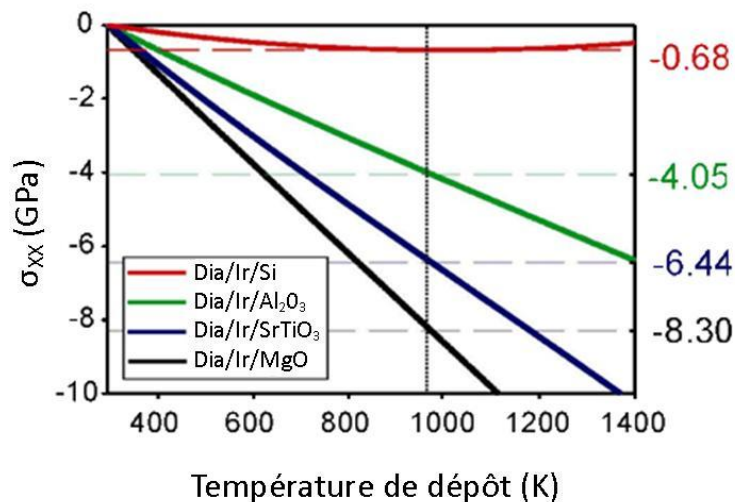
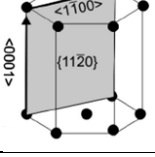


Figure IV.3: Contrainte thermique calculée en fonction de la température de croissance du diamant et du type d'empilement utilisé [Gsell04].

Au contraire, l'utilisation du silicium comme substrat de départ est à considérer car celui-ci possède un coefficient de dilatation thermique proche du diamant ($2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et engendre une contrainte lors du refroidissement largement inférieure c'est-à-dire -0.68 GPa (Figure IV.3). Cependant, il n'est pas possible de déposer une couche d'iridium épitaxiée directement sur le silicium car les deux éléments réagissent entre eux pour former un siliciure dont la stœchiométrie dépend de la température de réaction. Cette réactivité chimique empêche la réalisation d'une interface hétéroépitaxiée [Pettersen79]. Gsell et al. ont proposé alors de déposer une couche tampon de 20nm entre le silicium et l'iridium comme du SrTiO_3 par épitaxie par jet moléculaire ou de la zircone stabilisée yttrium (YSZ) par ablation laser [Gsell04].

Tableau IV.2: Caractéristiques des différents substrats pour l'épitanie d'iridium.

Substrat	MgO	SrTiO ₃	α -Al ₂ O ₃	YSZ/Si	SrTiO ₃ /Si
Structure cristalline	cubique	cubique	hexagonal	cubique	cubique
Désaccord de maille avec l'iridium %	9,6	1,7 (001)	1,2 $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ 11 $\langle 0001 \rangle$ 	25,4 (Ir/YSZ) 29,3 (Ir/Si)	1,7 (Ir/SrTiO ₃) 29,3 (Ir/Si)
Coefficient de dilation thermique $10^{-6} \cdot K^{-1}$	12,4	7,4	3,7	1,0 (Ir/Si)	1,0 (Ir/Si)
Constante diélectrique	9,6	300	11,5	-	-
Orientation disponible commercialement	(001) (011) (111)	(001) (011) (111)	(11-20) (0001) (1-100)	(001) (111)	(001) (111)
Surface disponible commercialement mm ²	20x20	10x10	galette 4 pouces	galette 16 pouces	galette 16 pouces
Mosaïcité du film d'iridium (désorientation polaire) °	-	0,17 [Schreck01]	0,21 [Golding03]	0,16 [Fischer08]	-

Afin de tester la faisabilité d'un substrat multicouche, des essais ont été réalisés pendant ce travail de thèse, en collaboration avec Bertrand Vilquin et Gang Niu de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL). Ces essais ont porté sur la réalisation d'un empilement Ir/SrTiO₃/Si(001) de 3cm par 2 cm avec une couche tampon SrTiO₃ de 20nm par EJM [Niu10]. La figure IV.4 présente les mesures de mosaïcité de l'iridium ainsi obtenu par diffraction des rayons X. Ces valeurs sont relativement proches des valeurs obtenues sur un monocristal de SrTiO₃ (voir paragraphe suivant) ce qui prouve la qualité cristalline des couches d'iridium obtenues et donc la possibilité de travailler sur des substrats de plus grande taille.

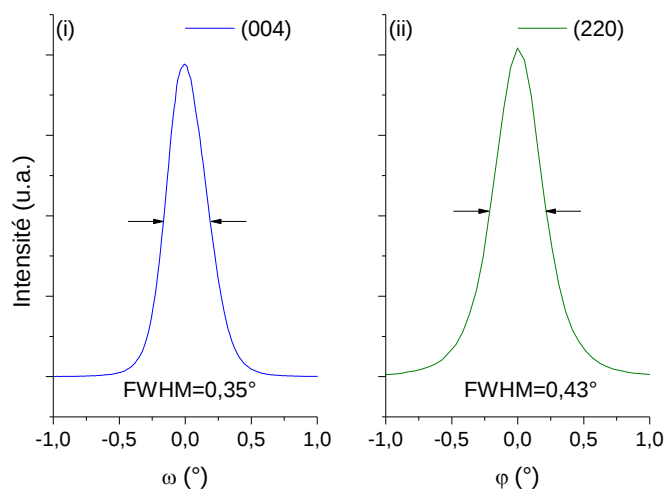


Figure IV.4: Mosaïcité du film d'iridium épitéxié sur l'empilement SrTiO₃/Si réalisé à l'INL (i) Balayage en ω pour $2\theta=106.76^\circ$ correspondant à la raie (004) de l'iridium, (ii) Balayage en ϕ pour $2\theta=69.15$ et $\chi=45^\circ$ correspondant à la raie (220) de l'iridium.

Des essais de nucléation assistée par polarisation ont été effectués sur ces substrats dans les conditions d'épitaxie par domaine obtenu sur Ir/SrTiO₃ (cf. chapitre V.§I.2) et ces tests ne se sont pas avoués concluants en terme d'épitaxie. Une étude plus approfondie de la fenêtre d'épitaxie serait à effectuer car il a été montré dans la littérature la faisabilité d'un film de diamant mosaïque sur de tel empilement [Fischer08]. Les résultats d'épitaxie présentés au chapitre V ont été obtenus sur des substrats Ir/ SrTiO₃ monocristallin.

II. Caractérisation des couches d'iridium épitaxiées sur SrTiO₃.

A. Topographie de la surface d'iridium.

La figure IV.5 correspond à la topographie d'une couche d'iridium (001) déposée sur un substrat de SrTiO₃ (001) mesurée par AFM sur une surface de 2x2μm² (cf. Chapitre III §III.F). On observe des cristaux de symétrie 4 de taille 100nm, les bords de ces cristaux correspondent aux directions cristallographiques [110] et [1-10] du substrat de SrTiO₃. Les directions cristallographiques à la surface de l'iridium indiquent donc que l'iridium est bien épitaxié selon la relation Ir (001)[110]//SrTiO₃(001)[110]. La couche d'iridium n'est pas atomiquement plane. L'amplitude des profils des hauteurs, la rugosité moyenne R_a et la rugosité quadratique moyenne R_q sont indiquées sur la figure IV.5.

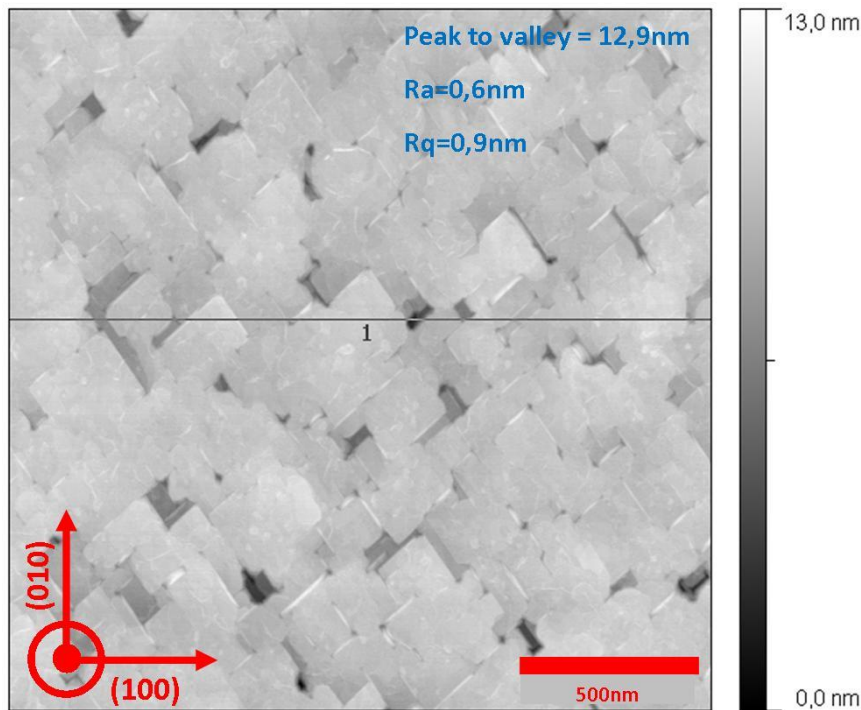


Figure IV.5: Image AFM de la surface d'iridium (001) pour un substrat de SrTiO₃ (001).

B. Mosaïcité de la couche d'iridium.

La topographie de surface observée en AFM laisse supposer une mosaïcité non négligeable des films d'iridium. Afin de caractériser plus quantitativement la qualité cristallographique de la couche d'iridium, la mosaïcité a été mesurée par diffraction des rayons X. Préalablement aux analyses de la couche d'iridium, il a été déterminé la désorientation polaire du SrTiO₃. Pour cela, la

figure IV.6 présente le balayage en ω de la raie (002). La largeur à mi-hauteur du pic correspond à une valeur de $0,015^\circ$.

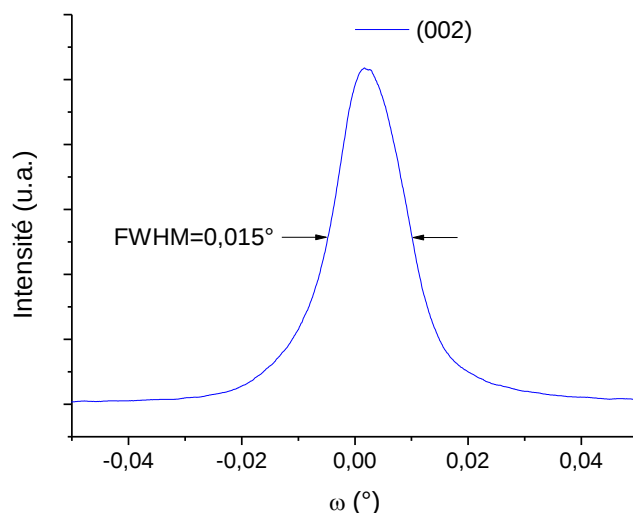


Figure IV.6: Balayage en ω pour $2\theta=47,3^\circ$ correspondant à la raie (002) du SrTiO_3 .

La figure IV.7 montre le balayage en ω de la raie (004) de l'iridium épitaxié sur SrTiO_3 afin de déterminer la désorientation polaire et azimutale. Pour les meilleurs films d'iridium, la désorientation polaire vaut 0.23° tandis que la désorientation azimutale est égale à 0.27° .

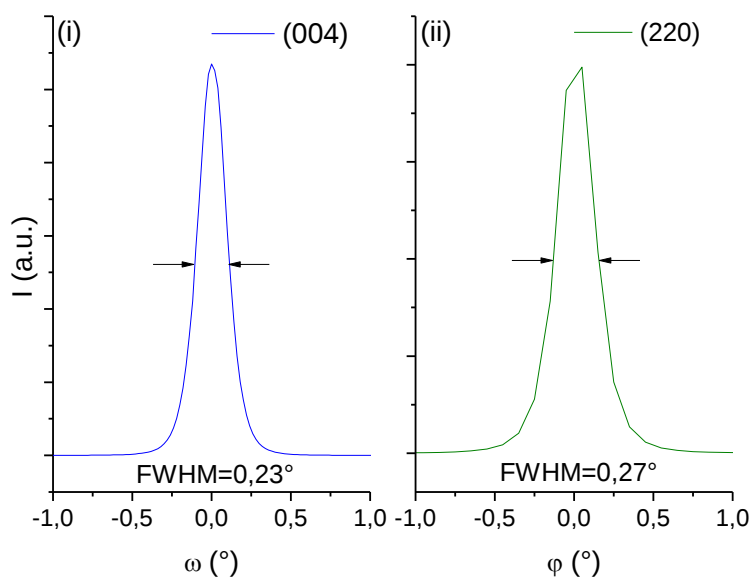


Figure IV.7: (i) Balayage en ω pour $2\theta=106.76^\circ$ correspondant à la raie (004) de l'iridium, (ii) Balayage en ϕ pour $2\theta=69.15^\circ$ et $\chi=45^\circ$ correspondant à la raie (220) de l'iridium.

L'analyse des différentes couches d'iridium épitaxiées montre une variation dans leur mosaïcité. Typiquement la désorientation polaire se situe entre 0.2° - 0.35° tandis que la désorientation azimutale s'inscrit entre 0.25° - 0.40° . Les valeurs de désorientations polaires sont du même ordre de grandeur que les valeurs de la littérature (cf. tableau IV.2). En conclusion, le film d'iridium est monocristallin faiblement mosaïque, ce qui est un bon point de départ pour l'étude de l'hétéroépitaxie du diamant. On peut toutefois noter qu'il existe un écart important de mosaïcité

(0,015°) entre le substrat de SrTiO_3 et la couche d'iridium (0,23°). Un travail d'optimisation des conditions d'épitaxie de la couche d'iridium pourrait éventuellement permettre d'abaisser la désorientation polaire et azimutale de la couche d'iridium.

III. Développement du porte échantillon pour la nucléation assistée par polarisation.

A. Les enjeux de la maîtrise du porte-échantillon.

Le porte substrat joue un rôle important dans la nucléation assistée par polarisation car sa nature et sa forme influent fortement sur la densité de puissance du plasma mais également sur la stabilisation en température de l'échantillon car notre système ne comporte pas de chauffage additionnel. La température de l'échantillon est donc contrôlée par le flux thermique du plasma vers le porte échantillon. De plus la nucléation s'effectue en polarisant le substrat. Or le SrTiO_3 est isolant thermique et électrique. Cela pose le problème du contrôle du potentiel de surface du film d'iridium lors de la polarisation. Il est donc important de développer des porte-échantillons adaptés afin de garantir une reproductibilité maximale des échantillons.

1. Limite des porte-échantillons de l'ensemble d'analyse.

Le système DIADEME utilisé durant cette thèse se compose de deux parties (cf. figure III.1), un réacteur plasma micro-ondes connecté à un ensemble d'analyse de surface sous ultravide. Afin de pouvoir effectuer des analyses séquentielles par spectroscopie des photoélectrons X ou Auger, il est nécessaire d'utiliser les porte échantillons en forme de raquette (Figure IV.8) en acier inoxydable ou en molybdène pour leur transfert sous ultravide. La méthode habituelle pour fixer un échantillon consiste à micro-souder deux fils de tantale sur les bords de l'échantillon.

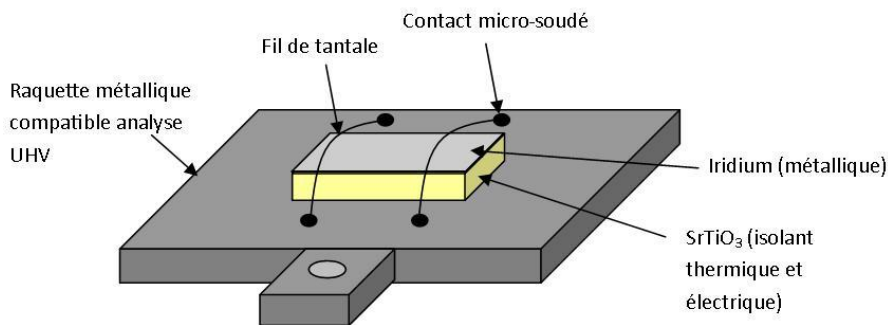


Figure IV.8: Porte-échantillon pour l'analyse séquentielle.

Ce système présente deux inconvénients pour la nucléation assistée par polarisation.

- Lors de l'exposition plasma et en particulier sous polarisation, les fils de tantale jouent un rôle d'antenne et concentrent les espèces à leur voisinage. De plus, les fils de tantale réagissent avec l'hydrogène présent ce qui les rend très cassants.
- Lors de la polarisation, le contact électrique de l'iridium est assuré par les fils de tantale. Lors de l'exposition plasma et de la polarisation, la déformation des fils de tantale modifie le contact électrique ce qui affecte la reproductibilité des expériences.

Plusieurs solutions ont été envisagées afin de réaliser un contact électrique fiable :

- Première possibilité, s'affranchir des fils de tantale en métallisant la face arrière et un des côtés du SrTiO_3 . Cette solution a déjà été utilisée par d'autres équipes [Tsubota00][Fujisaki02].

Cependant cette procédure de métallisation est délicate à mettre en place et le contact électrique ne peut être réalisé en utilisant l'or ou le platine qui sont proscrits dans le réacteur afin de ne pas polluer l'ensemble d'analyse UHV.

- Deuxième possibilité, l'utilisation d'un substrat de SrTiO_3 dopé au niobium donc conducteur. Cependant le dépôt d'iridium par épitaxie par jet moléculaire selon les conditions présentées précédemment entraîne la formation d'un film polycristallin (figure IV.9) avec la présence de cristaux orientés (111), (110) et (001). Pour utiliser ces substrats, il serait nécessaire de réaliser une nouvelle étude paramétrique des conditions de dépôts par EJM afin de réaliser des films d'iridium monocristallins sur SrTiO_3 dopé.
- La dernière solution correspond à l'utilisation d'un porte-échantillon recouvert d'un capot assurant le contact électrique entre le porte échantillon et la couche d'iridium épitaxiée. Cette solution est celle qui a été choisie durant ma thèse pour sa facilité de mise en œuvre.

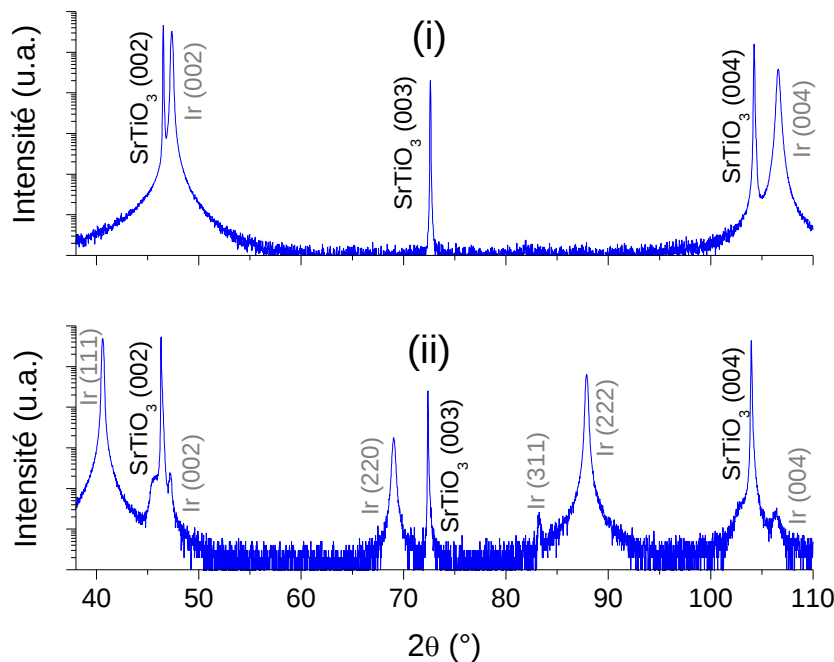


Figure IV.9: Spectre θ - 2θ d'une couche d'iridium sur un substrat de SrTiO_3 (001) (i) non dopé (ii) dopé niobium.

2. Porte échantillon pour la nucléation assistée par polarisation.

Le système se compose d'un cylindre en acier inoxydable ou en molybdène et d'un capot en molybdène (figure IV.10). La géométrie cylindrique a été retenue afin d'éviter la présence de structures anguleuses qui constitueraient des points d'accroche préférentiels pour le plasma par effet d'antenne en créant des points chauds.

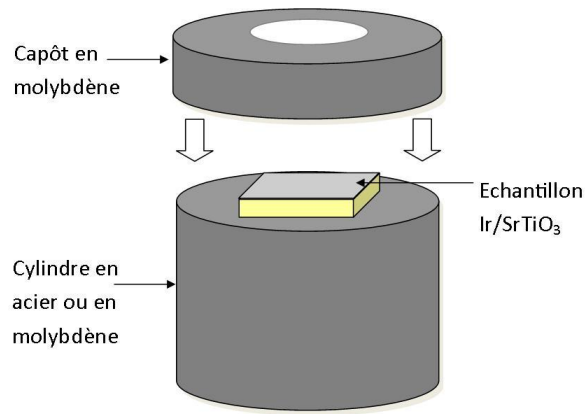


Figure IV.10: Système de capot servant à prendre le contact électrique sur la couche d'iridium.

B. Mise en œuvre des porte-échantillons en inox et en molybdène.

1. Porte-échantillon en inox.

a) Détermination de la hauteur optimale du porte échantillon.

Le réacteur micro-ondes de l'équipement DIADEME est optimisé pour la réalisation de substrats de 2 pouces. Le système cylindrique doit donc s'inscrire dans cette géométrie. Des calculs d'éléments finis montrent qu'il est possible d'intégrer un cylindre dans la géométrie 2 pouces sans difficultés majeures [Tranchant08]. Le champ électrique se concentre alors au-dessus du cylindre ce qui conduit à une accroche du plasma à cette position. Les mêmes calculs d'éléments finis montrent que l'optimisation de la hauteur du cylindre permet de contrôler l'accroche du plasma afin de la rendre le plus tangent possible à la surface du porte échantillon.

Dans cette optique, des cylindres en acier inoxydable d'un diamètre de différentes hauteurs (4, 6, 8 et 10mm) ont été réalisés afin de visualiser la position du plasma par rapport à l'échantillon. Cette géométrie oblige cependant à réduire la taille des échantillons à une taille de 5x5mm². Ainsi les substrats 10x10 mm² ont été découpés en quatre à la scie à fil diamant. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une hauteur de 6mm comme le montre la figure IV.11.

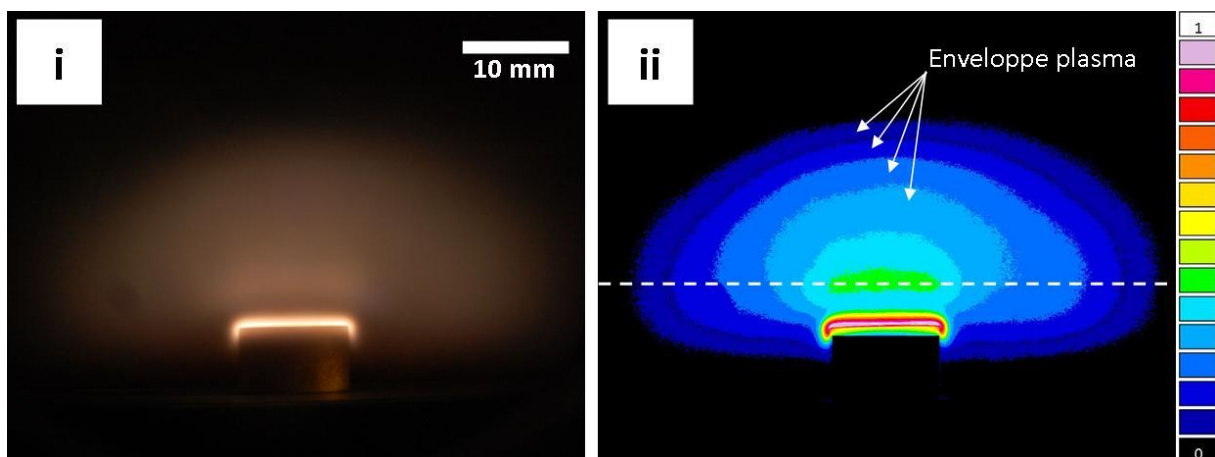


Figure IV.11: Photographie du plasma (500W; 20mbar) pour un porte échantillon de hauteur 6mm: (i) image brute en couleur RVB, (ii) image représentée en 16 niveaux de couleur.

Pour analyser les images d'origine en couleur (RVB), celles-ci sont tout d'abord transformées en niveaux de gris puis présentées sous 16 niveaux de couleurs de manière à bien mettre les contrastes en évidence. On peut voir que les recombinaisons radiatives du plasma sont plus intenses au niveau

de la surface de l'échantillon, le reste du plasma noté enveloppe du plasma se trouve être la partie la moins intense. L'analyse des images permet également d'estimer l'ordre de grandeur de la densité de puissance du plasma. Le volume moyen du plasma est assimilé en première approximation à une sphère dont le diamètre correspond à la largeur à mi-hauteur de la distribution d'intensité lumineuse (pointillé figure IV.11). En effectuant le rapport de la puissance micro-ondes utilisée sur le volume de la sphère (dont le diamètre est la largeur à mi-hauteur de la gaussienne), on accède à l'ordre de grandeur de la densité de puissance. Dans notre cas, pour une puissance de 500W à 20mbar et 5% de méthane dans la phase gazeuse, le diamètre moyen est de $30\pm 1\text{mm}$ ce qui donne une densité de puissance de l'ordre de $35\pm 5\text{W/cm}^3$. Cette mesure nous permet d'obtenir un ordre de grandeur, mais en réalité le volume du plasma est plus proche d'un ovoïde que d'une sphère, ainsi puisque le volume d'un ovoïde est inférieur à celui d'une sphère, notre estimation est probablement en dessous de la densité de puissance réelle.

b) Etude de la stabilisation thermique sous plasma.

Un deuxième point important à contrôler est l'évolution de la température du porte échantillon sous plasma. Pour cela, la température de l'échantillon est mesurée par un pyromètre Infraterm IGA Impact à une seule longueur d'onde de $1.6\mu\text{m}$ et visée laser. L'émissivité de 0,6 a été choisie. Ainsi la température est mesurable de 350°C à 1800°C avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Sur la figure IV.12 est représentée l'évolution de la température d'un échantillon d'iridium pendant les différentes étapes de la nucléation assistée par polarisation. Avant l'ajout de la polarisation, l'échantillon est exposé à un plasma hydrogène durant 15 minutes afin de nettoyer sa surface de toute contamination, puis dans la continuité 15 minutes à un plasma hydrogène/méthane afin de stabiliser les espèces chimiques dans le plasma. L'ajout du méthane dans la phase gazeuse engendre une augmentation de la température de surface de l'échantillon d'une dizaine de degrés. Lors de l'ajout de la polarisation, il se produit une élévation de la température qui se trouve être dépendante de la tension de polarisation (par exemple, pour une tension de -300V l'élévation de température est de 51°C).

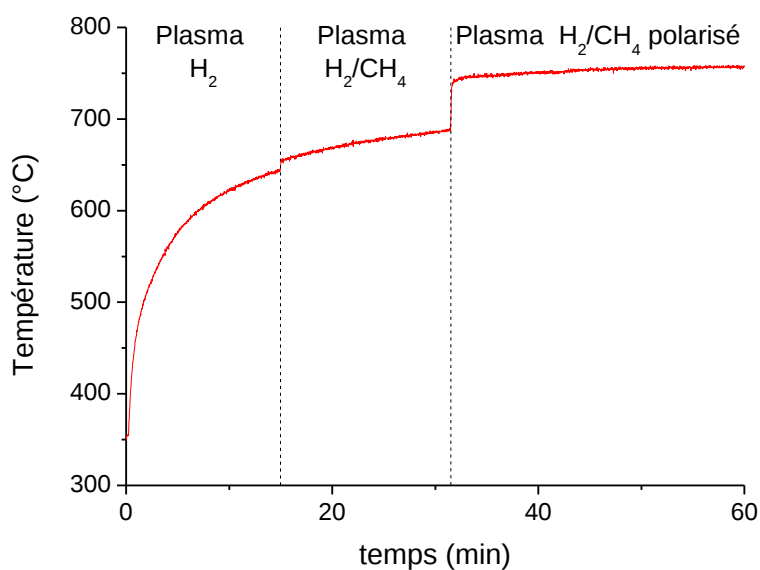


Figure IV.12: Evolution de la température de la surface d'un échantillon d'iridium lors du procédé de nucléation assistée par polarisation mesurée par pyrométrie optique. (500W, 20mb, [CH₄]=5%, U=-300V)

2. Porte-échantillon en molybdène.

Le porte échantillon en inox décrit précédemment n'est pas transférable dans la chambre d'analyse ultravide sans remise à l'air car celui-ci n'est pas intégré à une raquette de transfert. Pour répondre à ce problème, un système de porte échantillon en molybdène sur raquette de transfert a été réalisé. Ce système se compose :

- D'un porte échantillon cylindrique en molybdène de hauteur 6 mm dans lequel est gravé un logement pour loger l'échantillon.
- D'une raquette en molybdène dans lequel s'intègre le porte échantillon cylindrique afin de réaliser des analyses séquentielles.
- Un porte échantillon 2 pouces dans lequel s'intègre le système cylindre-raquette qui permet un placement précis de l'échantillon au centre du réacteur.

Pour un couple puissance micro-onde / pression équivalent, la température de l'échantillon de silicium sur le porte-échantillon en molybdène est inférieure à celle obtenue sur le porte échantillon en acier inoxydable, figure IV.13. Ceci s'explique par la différence de conductivité thermique entre le molybdène ($138 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et l'acier inoxydable ($26 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et par la nature des contacts thermiques entre les différentes pièces. La différence de température d'un échantillon placé sur les deux porte-échantillons après une heure d'exposition plasma est typiquement de 60°C .

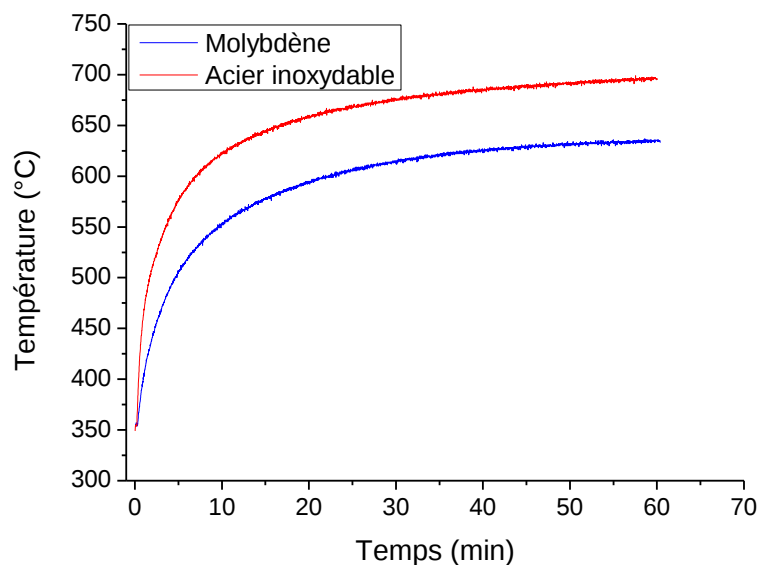


Figure IV.13 : Evolution de la température d'un échantillon de silicium placé sur les porte échantillons en inox et en molybdène sous l'effet d'un plasma H_2 (500W ; 20mbar).

3. Conclusions sur la conception des porte-échantillons.

Bien qu'équivalent en terme d'accroche plasma, la différence de matériau et de qualité des contacts thermique engendrent une différence de température pour un échantillon placé sur les deux porte-échantillons dans des conditions (pression, puissance) de plasma équivalentes. De plus, la réalisation d'un logement pour placer l'échantillon d'iridium sur le porte-échantillon en molybdène modifie la hauteur de la surface d'iridium dans le plasma. Ces différences de température et de position de l'échantillon par rapport au plasma peuvent expliquer la difficulté de reproduire des conditions de nucléation du diamant sur ces 2 porte-échantillons. En effet alors que pour le porte-échantillon en inox, nous verrons qu'il a été possible d'obtenir du diamant en hétéroépitaxie sur

iridium, les mêmes conditions appliquées au porte-échantillon en molybdène ne se sont pas avérées concluantes. En conséquence, dans la suite de ce manuscrit le porte échantillon utilisé correspond au porte-échantillon en inox sauf cas particulier qui sera alors mentionné. Le rôle du capot sur l'homogénéité des films de diamant sera également discuté dans le chapitre V.

IV. Quelques éléments sur la gaine cathodique.

A. Formation d'un plasma et interactions avec une surface.

Le plasma, tout comme le solide, le liquide ou le gaz, est un état de la matière. Il se définit comme un gaz ionisé composé d'un mélange d'ions chargés positivement et d'électrons chargés négativement, coexistant avec des atomes ou des molécules neutres. Le plasma est macroscopiquement neutre respectant l'équation de neutralité.

1. Quelques grandeurs caractéristiques.

a) Le degré d'ionisation.

Un des critères pour classer les plasmas est le degré d'ionisation α défini par :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad [eq. IV. 1]$$

Avec n_e le nombre d'électrons par unité de volume et n_n le nombre de neutres par unité de volume.

Typiquement, si $\alpha < 10^{-4}$ on parlera de plasma froid et si $\alpha > 10^{-4}$ on parlera de plasma chaud. Pour un plasma froid la température des électrons est très grande devant la température des ions et donc du gaz $T_e \gg T_i > T_g$ alors que pour un plasma chaud, toutes les températures seront du même ordre de grandeur $T_e \approx T_i \approx T_g$ [Delcroix94]. Pour les plasmas utilisés dans la croissance de diamant, les dernières études montrent que le nombre d'électrons par unité de volume est de $10^{11} \cdot \text{cm}^{-3}$ et que le nombre de neutres (qui correspond à l'espèce majoritaire) est de l'ordre de $10^{15} \cdot \text{cm}^{-3}$ à $10^{16} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Hassouni10]. L'application numérique donne alors un degré d'ionisation $\alpha \approx 10^{-4}$. Ainsi selon la définition précédente, le plasma utilisé pour la croissance du diamant se situe dans un régime intermédiaire entre plasma chaud et plasma froid.

b) Température électronique, fréquence plasma et longueur de Debye.

Un plasma est soumis à deux tendances, l'une au désordre due à l'agitation provoquée par le champ électrique appliqué et l'autre à l'organisation par l'interaction coulombienne. Ces deux tendances permettent aux plasmas de rester sous forme ionisée, tout en restant globalement neutre. Afin de caractériser le plasma, trois paramètres sont souvent proposés :

(1) Température électronique.

Les différents constituants d'un plasma sont soumis à une agitation qui est décrite par une fonction de distribution en énergie. En général, la température électronique est définie par l'énergie moyenne des électrons ou son équivalent sous forme de température. En régime permanent, l'énergie moyenne des électrons est obtenue par l'équilibre entre le processus de 'chauffage' des électrons par le champ électrique et de processus de 'refroidissement' par collisions élastiques avec des espèces lourdes (majoritairement des espèces neutres dans notre cas). Ainsi, la littérature montre que la température des électrons est proche de 1eV soit 11604K [Hassouni10] dans un

plasma micro-onde utilisé pour la croissance du diamant. En ce qui concerne les particules neutres et les ions, ils restent à une température proche de l'ambiante.

(2) Fréquence plasma.

Lorsque le plasma est à l'équilibre, les nuages électroniques et ioniques sont distribués de telle manière que le milieu est électriquement neutre. Les ions étant plus lourds que les électrons, il est possible de les considérer comme immobiles dans le plasma en première approximation. Dans le cas où l'on déplace le nuage d'électrons de sa position d'équilibre, il va se former une force de rappel électrostatique de la part des ions positifs. Le nuage d'électrons oscille alors autour de la position d'équilibre avec un mouvement d'oscillateur harmonique tel que ω_p la fréquence plasma soit :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e \times q_e^2}{\epsilon_0 \times m_e}} \rightarrow \omega_p [Hz] = 55864 \sqrt{n_e [cm^{-3}]} \quad [eq. IV. 2]$$

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

Dans notre cas, pour une densité électronique de $10^{11} cm^{-3}$, la fréquence plasma vaut : $\omega_p \approx 17 GHz$

(3) La longueur de Debye.

Puisqu'un plasma se compose d'un grand nombre de charges électriques libres, il s'agit d'un milieu conducteur. Comme tout conducteur, le plasma est capable d'écranter un champ électrique. Dans l'hypothèse où l'on crée un déséquilibre de neutralité de charges, alors ce déséquilibre engendre un champ électrique. Les particules chargées du plasma vont alors écranter ce champ électrique qui ne pourra produire des effets que sur une certaine distance, la longueur de Debye λ_d , telle que :

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \times k_b \times T_e}{n_e \times q_e^2}} \rightarrow \lambda_d [cm] = 743 \sqrt{\frac{T_e [eV]}{n_e [cm^{-3}]}} \quad [eq. IV. 3]$$

Avec n_e la densité électronique, T_e la température électronique du plasma, ϵ_0 la permittivité du vide et q_e la charge d'un électron et k_b la constante de Boltzmann.

L'application numérique donne dans notre cas une longueur de Debye de : $\lambda_d \approx 20 \mu m$

2. Interactions plasma-surface.

Lorsqu'un plasma rencontre une surface, il y a formation d'une gaine à la surface. En effet, la différence de diffusion, de réactivité, ou de mobilité entre les ions et les électrons entraîne un gradient de concentrations entre le plasma et la surface. Ce gradient conduit à la formation d'un champ électrique qui se caractérise par l'apparition d'une gaine entre le plasma et la surface. A l'intérieur de la gaine, il y a formation de flux de différente nature qui peuvent correspondre à :

- Un flux d'espèces neutres ou de radicaux Φ_n : C_x , $C_x H_y$, H_x , $C_x^\bullet$, $C_x H_y^\bullet$, $H_x^\bullet$.
- Un flux d'ions positifs Φ_i : C_x^+ , $C_x H_y^+$, H_x^+ .
- Un flux d'électrons Φ_e .
- Un flux de photons Φ_p .

La figure IV.14 résume les mécanismes de l'interaction entre un plasma et une surface:

- Les espèces neutres ou les radicaux constituant le plasma vont diffuser en direction de la surface et vont migrer pour trouver un site d'adsorption, se dissocier dans le cas des espèces neutres ou alors diffuser dans le matériau.

- Le flux ionique engendre un bombardement de la surface ainsi qu'une implantation dans les premières couches atomiques du matériau, l'énergie d'implantation des ions est inférieure à 10 eV dans le cas d'un plasma micro-ondes d'hydrogène/méthane en l'absence de polarisation [Katai99].
- Le dernier mécanisme correspond à la désorption d'espèces par réactivité du plasma avec la surface mais également à la pulvérisation d'atomes par l'implantation qui dans notre cas est négligeable au vu de la faible énergie des ions incidents sur la surface.

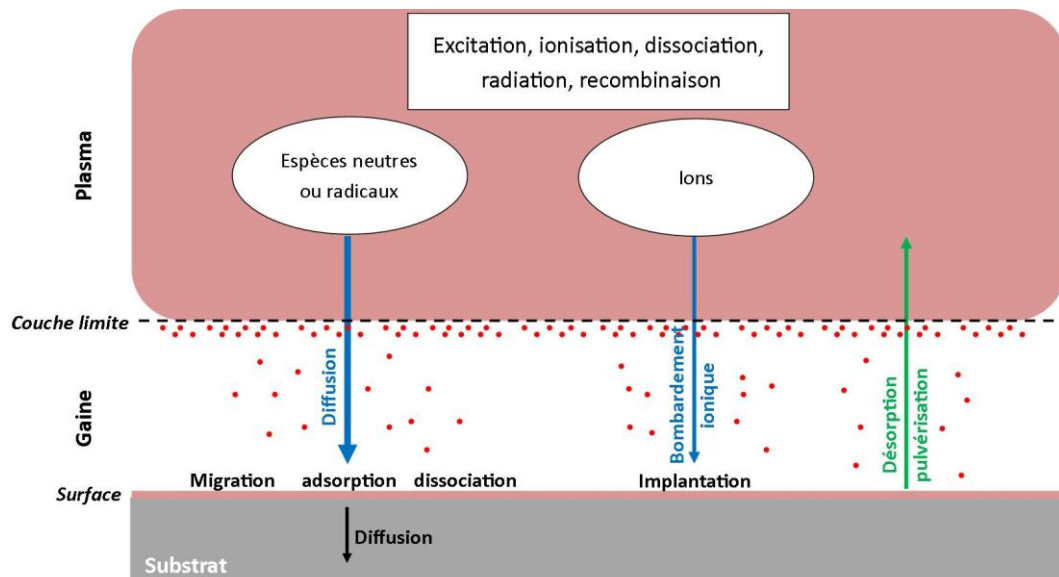


Figure IV.14: Description phénoménologique des mécanismes lors de l'interaction d'un plasma et d'une surface.

Des travaux très complets ont été réalisés sur ces mécanismes au LIMHP de Villetaneuse (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pressions), ainsi que sur la modélisation des espèces présentes dans le plasma et leurs évolutions en fonction des conditions expérimentales [Lombardi05] [Hassouni10].

3. Evolution de la gaine avec l'ajout d'un champ électrique.

La méthode de nucléation assistée par polarisation se base sur l'introduction d'une polarisation négative entre le porte échantillon et les parois du réacteur. Cette polarisation entraîne la réorganisation du plasma avec la formation d'une gaine cathodique au-dessus du substrat [Shreck95]. Afin de mieux comprendre cette réorganisation du plasma induite par la polarisation, il est intéressant de faire une analogie avec la formation d'un plasma lors d'une décharge cathodique à courant continu. Si l'on considère deux électrodes planes et parallèles distantes de d dans une enceinte fermée contenant un gaz à une pression P et que l'on applique une différence de potentiel suffisante entre les deux électrodes (c'est-à-dire plusieurs kV), alors le gaz perd son caractère isolant et une décharge électrique est initiée. Lorsque le produit pression-distance des électrodes est de l'ordre de quelques mbar.cm, c'est le domaine des décharges lumineuses [Raizer87].

La figure IV.15 montre la représentation schématique d'une décharge lumineuse qui s'établit entre deux électrodes pour un potentiel électrique suffisant [Lister92]. Cette décharge se compose de six régions : la gaine cathodique, la lueur négative, l'espace sombre de Faraday, la colonne positive, l'espace anodique sombre et la lueur cathodique. Les différentes régions sont définies par des variations axiales du champ électrique E et du potentiel électrique relatif à la cathode V . Une

présentation complète des mécanismes de formations de la décharge lumineuse se retrouve dans l'article de Lister et al. [Lister92].

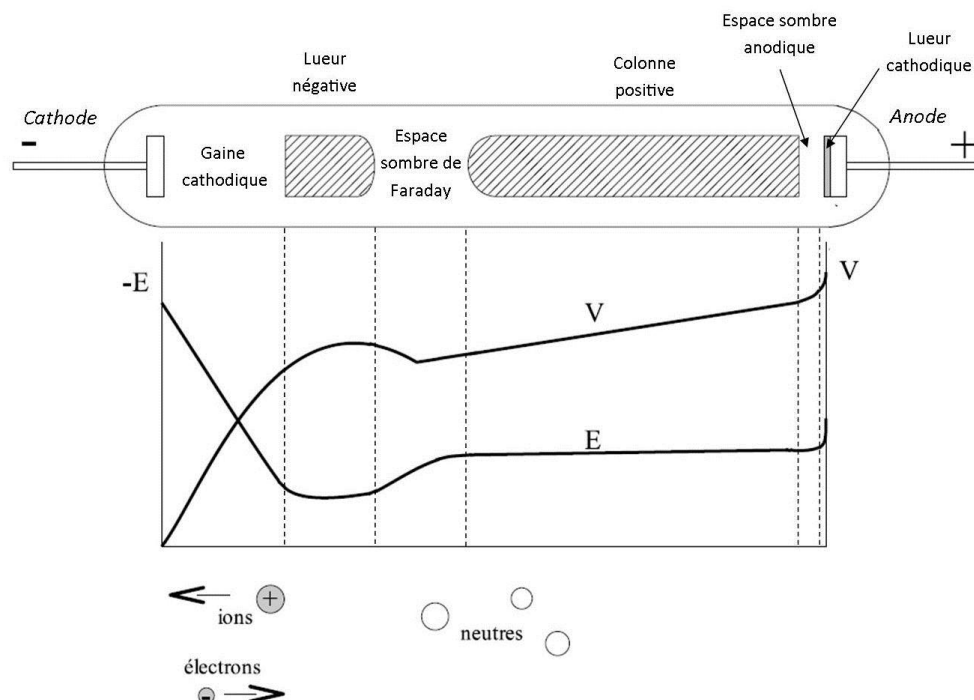


Figure IV.15: Décharge lumineuse et évolution du potentiel V et du champ électrique associé E [Lister92].

Dans notre cas, la décharge continue à courant constant est appliquée à un plasma. Ceci à trois conséquences majeures, en effet au contraire du gaz, le plasma est déjà ionisé avant l'introduction de la tension, la géométrie de la cavité ne correspond pas à deux plaques parallèles l'une à l'autre et enfin la différence de potentiel est de 200 à 300V.

Néanmoins, l'introduction d'un potentiel négatif par le porte-échantillon, qui devient alors la cathode, entraîne la formation d'un champ électrique intense à proximité de celui-ci. L'accélération des électrons à partir de la cathode entraîne une augmentation des ions à proximité de la surface et le champ électrique accélère les ions positifs H_y^+ et $C_xH_y^+$ en direction de la surface. La formation d'une gaine cathodique à proximité de la surface doit donc s'accompagner du renforcement de l'intensité lumineuse dans la boule plasma avec l'apparition de la lueur négative au-dessus de la gaine cathodique.

4. Chimie et énergie des espèces composant la gaine cathodique en présence de polarisation.

La gaine cathodique se compose, selon le modèle précédent, des ions positifs du plasma. Ceux-ci sont accélérés en direction de la surface par le champ électrique et vont donc acquérir une énergie cinétique. Afin de déterminer les énergies de ces ions, Katai et al. ont couplé un réacteur plasma micro-ondes à un spectromètre de masse leur permettant de mesurer l'énergie et le flux des ions et des radicaux produits lors de la polarisation [Katai99]. La figure IV.16 présente l'évolution du flux ionique arrivant en surface lorsque l'on augmente la tension de polarisation (i) et la concentration en méthane (ii). La figure (i) montre clairement que l'augmentation de la tension de polarisation engendre une augmentation du flux ionique total. La figure (ii) montre également une augmentation du flux ionique totale en fonction de la quantité de méthane, mais que chaque famille d'ions connaît sa propre évolution. Alors que le flux d'ions hydrogène diminue avec l'augmentation

du taux de méthane, les ions carbonés augmentent et se trouvent être majoritaires dès 0.5% de méthane. Au-delà de 3% de méthane, les ions $C_2H_y^+$ deviennent l'espèce majoritaire.

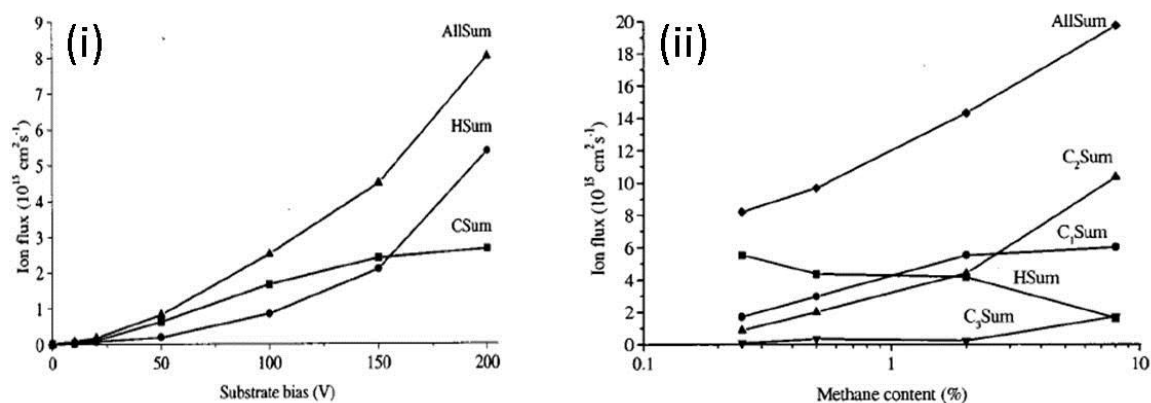


Figure IV.16: Evolution du flux ionique en fonction (i) de la tension de polarisation (ii) de la concentration de méthane dans la phase gazeuse, avec AllSum la somme de toutes les espèces ioniques, HSum la somme des ions hydrogène, CSum la somme des ions carbonés qui se subdivisent en 3 familles C_1 Sum (CH_y^+), C_2 Sum ($C_2H_y^+$) et C_3 Sum ($C_3H_y^+$). [Katai99].

La figure IV.17 présente la distribution en énergie des ions arrivant en surface pour un plasma hydrogène/méthane contenant 4% de méthane et avec une tension de polarisation de -200V [Katai00], ce qui est proche des conditions utilisées durant ce travail. A cette concentration de méthane, on retrouve le résultat précédente, c'est-à-dire que les ions majoritaires sont du type $C_2H_y^+$ et en particulier l'ion $C_2H_2^+$. Les courbes (i) (ii) et (iii) nous renseignent sur la distribution en énergie des ions. Celle des ions hydrogène est la plus large, elle s'étend de 0 à 150eV avec un maximum entre 40 et 50eV. Pour les ions carbonés, la distribution est plus étroite et le maximum se situe à des énergies supérieures c'est-à-dire 50 à 70 eV.

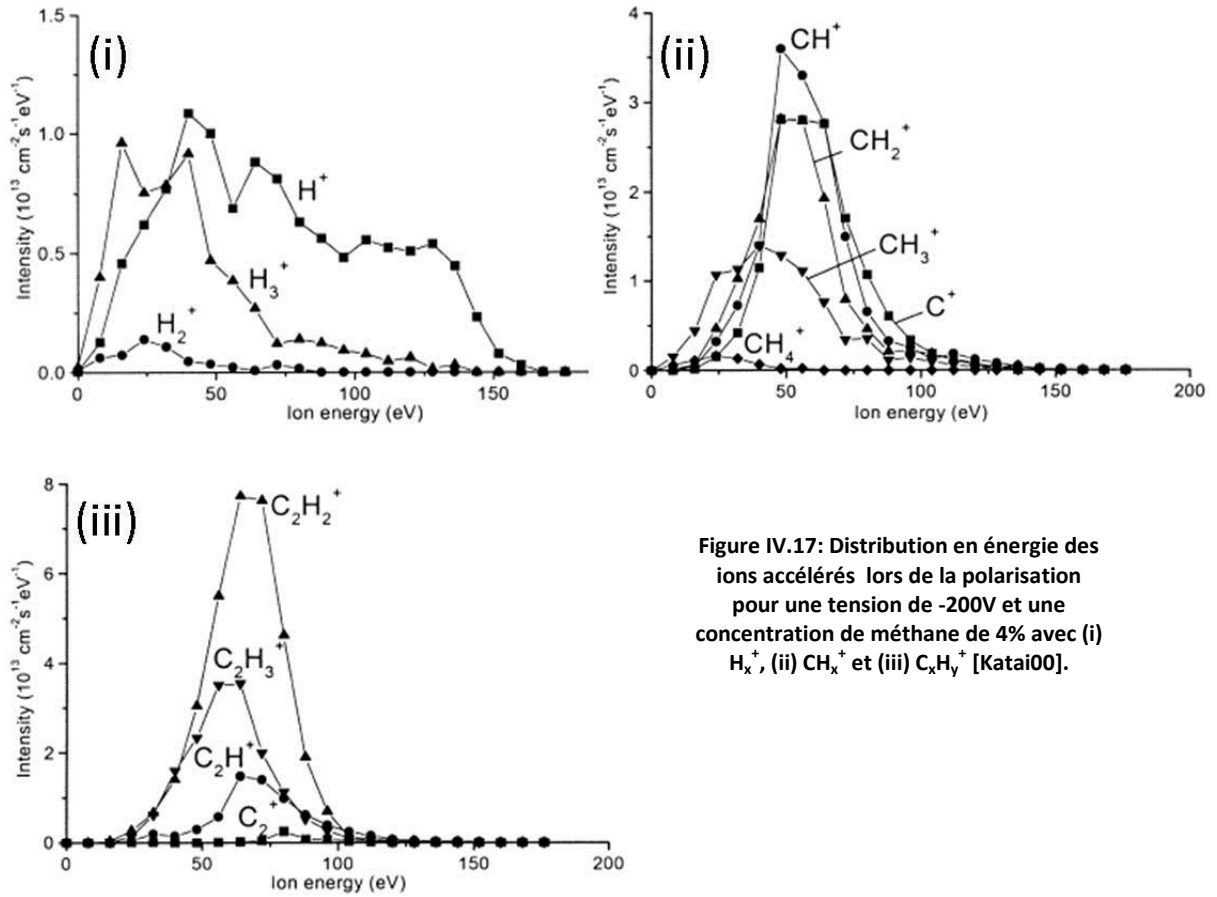


Figure IV.17: Distribution en énergie des ions accélérés lors de la polarisation pour une tension de -200V et une concentration de méthane de 4% avec (i) H_x^+ , (ii) CH_x^+ et (iii) $C_xH_y^+$ [Katai00].

B. Observation visuelle de la gaine cathodique.

La polarisation du plasma entraîne la modification de la gaine cathodique à proximité du porte échantillon. Elle n'est pas visible au contraire de la lueur négative. Par un traitement numérique des images du plasma, il est toutefois possible de visualiser une évolution du plasma en particulier au niveau de la zone centrale en fonction de la tension de polarisation appliquée (figure IV.18).

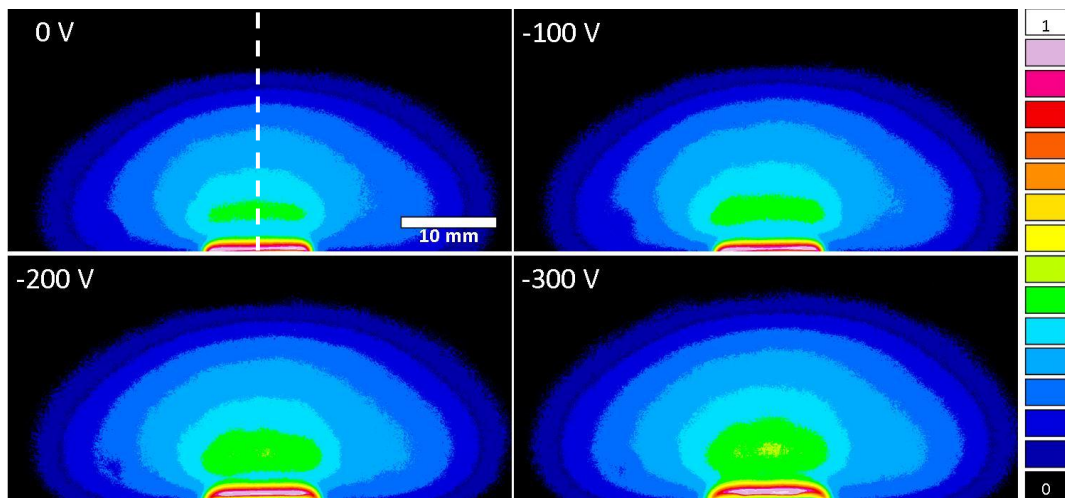


Figure IV.18: Evolution de l'intensité lumineuse du plasma observée en fonction de la tension de polarisation. Images prises avec un appareil photo numérique. Une échelle de couleur a été choisie pour mettre en évidence les contrastes.

La figure IV.19 présente l'évolution de l'intensité lumineuse au-dessus de la surface du porte échantillon pour quatre tensions 0V, -100V, -200V et -300V. Pour une tension de -100V, il n'y a pas

d'évolution du maximum d'intensité. Pour -200V et -300V, il y a deux évolutions, premièrement un décalage du maximum de l'intensité et deuxièmement une augmentation de la zone d'intensité maximale. Par analogie avec les décharges à courant continu on peut tenter d'identifier la formation de la gaine cathodique et de la lueur négative (cf. figure IV.16). Lorsque la tension est suffisante, il y a formation de la gaine cathodique à proximité de la surface (entre 0 et 0,5 mm) et l'apparition de la lueur négative qui augmente la taille de la zone d'intensité maximale. Dernier point, l'augmentation de la tension augmente la taille de la gaine cathodique ce qui explique le décalage de l'intensité maximale entre -200V et -300V.

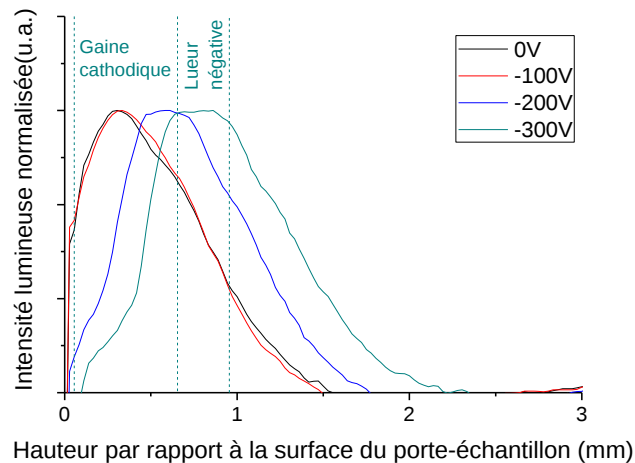


Figure IV.19: Evolution de l'intensité lumineuse dans les trois premiers millimètres au-dessus du porte-échantillon en fonction de la tension de polarisation (selon le pointillé indiqué dans la figure IV.19).

C. Discussion sur l'évolution du courant de polarisation.

De façon indirecte, il est possible de suivre la formation de la gaine cathodique lors de la polarisation par la lecture du courant délivrée par le générateur de tension continue. L'augmentation du courant avec la tension de polarisation présentée sur la figure IV.20 suit deux régimes différents, dans le cas de la zone I l'augmentation du courant est proportionnelle V^2 tandis que dans la zone II l'évolution paraît plus linéaire.

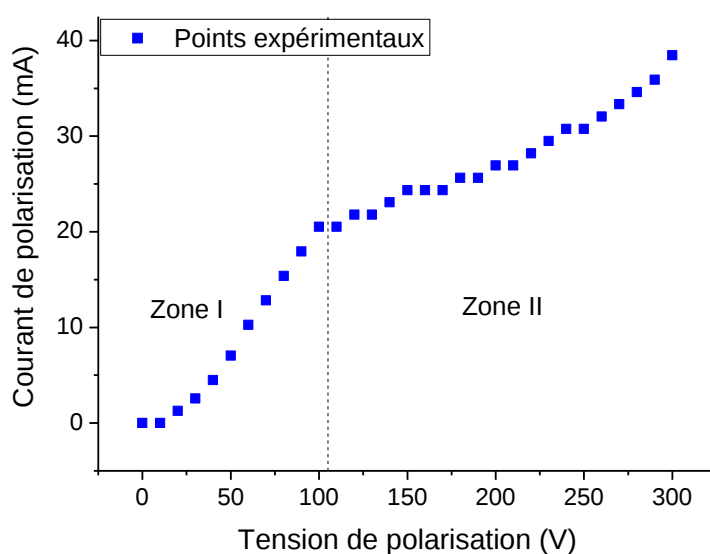


Figure IV.20: Evolution du courant de polarisation à la surface du porte échantillon en fonction de la tension de polarisation.

Dans ce qui suit, je propose une interprétation de ces résultats. Le paramètre clef pour décrire le bombardement de la surface par les espèces positives lors de la polarisation est la densité de courant j . L'intensité du courant s'écrit comme le produit de la densité de courant j par la surface S soit : $I = j \times S$. Lors de la formation d'une gaine cathodique, deux modes sont possibles, un mode normal et un mode anormal [Raizer87].

La gaine cathodique normale ne recouvre pas complètement la surface du porte échantillon. L'augmentation de la tension de polarisation entraîne une augmentation de la surface couverte mais la densité de courant reste constante [Raizer87] (figure IV.21). Si l'on interprète ce mode, l'épaisseur de la gaine et la densité de courant restent constantes, il n'y a pas ou peu d'évolution du champ électrique à proximité de la surface.

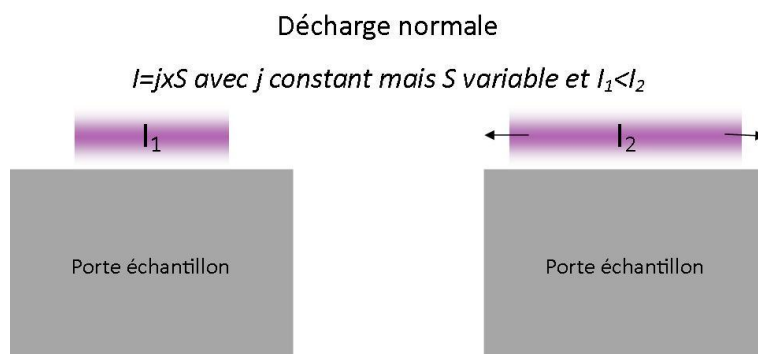


Figure IV.21: Evolution de la gaine cathodique lors de l'augmentation du courant dans un mode de décharge normale.

Au contraire, dans le mode anormal, la surface du porte échantillon est complètement couverte par la gaine cathodique. Lorsque l'intensité augmente, on observe une augmentation du volume de la gaine ainsi que du courant de polarisation qui est l'unique paramètre variable (figure IV.22). L'évolution de l'épaisseur de la gaine et de la densité de courant engendre une augmentation du champ électrique à proximité de la surface. Finalement, puisque la surface occupée par la gaine sur

le porte échantillon est constante, il est ici possible de déduire la valeur de la densité de courant par la mesure du courant.

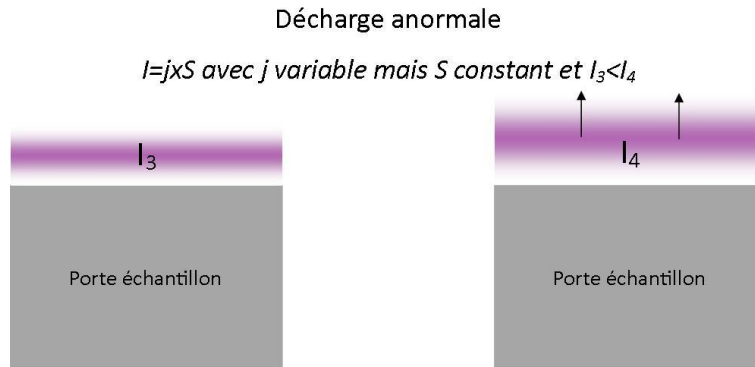


Figure IV.22: Evolution de la gaine cathodique lors de l'augmentation du courant dans un mode de décharge anormal.

Dans cette discussion, il est alors tentant d'attribuer le régime I au mode normal et le régime II au mode anormal. La confrontation des figures IV.18, IV.19 et IV.20 laisse supposer qu'il est nécessaire d'atteindre une tension de polarisation seuil pour passer du mode normal au mode anormal, et que dans notre cas, la valeur seuil est proche de -100V. Lorsque l'on se place à -200V et -300V, le déplacement de l'intensité lumineuse maximale peut être relié à l'augmentation de la taille de la gaine cathodique.

En conclusion, l'étude de la formation de la gaine cathodique mériterait d'être approfondie, notamment dans la perspective de contrôler l'homogénéité de la densité de courant sur l'échantillon lors de la polarisation. En effet, la densité de courant est avec le champ électrique un des paramètres clefs de la nucléation assistée par polarisation mais également l'un des moins maîtrisés. Il existe probablement un lien entre ces paramètres et l'homogénéité de la nucléation qui sera discutée dans le chapitre suivant.

Conclusion.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'utilisation d'un substrat massif de SrTiO_3 sur lequel est déposée une couche d'iridium épitaxié donne un iridium monocristallin mosaïque au niveau de l'état de l'art. Cet empilement constitue un bon point de départ pour l'étude de la nucléation assistée par polarisation du diamant sur iridium mais reste limité en taille ($10 \times 10 \text{ mm}^2$). Nous avons montré qu'une augmentation (de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ à $3 \times 2 \text{ cm}^2$) de la taille du substrat d'iridium est possible sans diminuer notablement la qualité cristalline de la couche d'iridium en utilisant un substrat de silicium sur lequel est déposée une couche tampon de SrTiO_3 de 20 nanomètres (collaboration INL). A l'avenir, deux perspectives seraient intéressantes à développer : (i) optimiser la qualité cristalline de la couche d'iridium pour cela, une préparation de la surface du SrTiO_3 et/ou une étude paramétrique des conditions d'épitaxie de l'iridium serait à tester. (ii) utiliser un substrat de SrTiO_3 conducteur solutionnerait plus efficacement le problème de polarisation de la couche d'iridium.

L'utilisation du substrat de SrTiO_3 massif a nécessité le développement de porte-échantillons dédiés à la nucléation assistée par polarisation du diamant. Ces porte-échantillons ont été optimisés en taille et en hauteur afin de permettre une accroche plasma optimale. Nous avons également montré que

les matériaux utilisés pour les porte-échantillons ont également un rôle non négligeable, en particulier sur leurs propriétés thermiques. Des analyses photographiques du plasma ont permis d'estimer la densité de celui-ci à hauteur de $35 \pm 5 \text{ W.cm}^{-3}$ en première approximation. Pour la poursuite du sujet, il serait intéressant de pouvoir contrôler la température du porte échantillon par un autre moyen que le couple/pression température. Pour cela, l'approche la plus facile à mettre en œuvre est d'ajouter un système de chauffage additionnel. Il serait également nécessaire de pouvoir déterminer la densité du plasma de façon plus précise, pour cela des simulations 3D à partir d'une photographie du plasma par un logiciel comme Image J sont possible et permettrait d'obtenir une quantification plus précise du volume.

Une comparaison avec les décharges à courant continu a amélioré notre compréhension de l'évolution de la morphologie du plasma et la discussion des études de Katai et al. ont mis en avant la dispersion en énergie et la diversité des espèces positives du plasma lors de la polarisation. La tension de polarisation ne se répercute que partiellement sur l'énergie cinétique des ions positifs. Pour finir, les études photographiques du plasma lors de la polarisation combinées à la discussion sur l'évolution du courant de polarisation laissent supposer qu'il existe deux modes, le premier correspondant à une décharge normale où la gaine cathodique ne couvre pas totalement le substrat, le deuxième étant une décharge anormale où la gaine cathodique recouvre totalement le substrat. Le passage d'un mode à l'autre est lié à une tension de polarisation seuil (-100V) qui lorsqu'elle est dépassée, s'accompagne d'une augmentation de la gaine cathodique et du champ électrique à proximité de la surface. A mes yeux, il sera difficile d'avoir plus d'informations sur l'énergie des ions composant la gaine cathodique dans le futur à moins de copier les expériences de Katai et al. pour nos conditions de polarisation et à la géométrie du réacteur. Il serait donc plus judicieux de se tourner vers la gaine cathodique afin de mieux comprendre sa formation, balayer une gamme de tension supérieur à -300V serait ainsi intéressant.

- [Arnault04]: J.C. Arnault, F. Vonau, M. Mermoux, F. Wyczisk, P. Legagneux, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) p.401.
- [Ayers07]: J.E. Ayers, *Heteroepitaxy of semiconductors: theory, growth and characterization*, ed. CRC press, (2007), p88-100.
- [Delcroix94]: J.L. Delcroix, A. Bers, *Physique des plasmas 1*, ed. InterEditions/CNRS Editions, (1994), p.1-36.
- [Fischer08]: M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, B. Stritzker, *Diamond and related Materials*, **17** (2008) p.1035.
- [Fujisaki02]: T.Fujisakia, M. Tachikia, N. Taniyamac, M. Kudoc, H.Kawarada, *Diamond and Related Materials*, **11** (2002) p.478.
- [Golding03]: B. Golding, C. Bednarski, Z. Dai, A.P. Li, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) p.241.
- [Gsell04]: S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuss, M. Schreck, B. Stritzker, *Applied Physics Letter*, **84** (2004) p.22.
- [Handbook04]: Handbook of Chemistry and Physics 84TH Edition, ed. CRC Press, (2004).
- [Hassouni10]: K. Hassouni, F. Silva, A. Gicquel, *Journal of Physics D*, **43** (2010) p.153001.
- [Katai00]: Sz. Katai, A. Kovats, I. Maros, P. Deak, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.317.
- [Katai99]: Sz. Katai, Z. Tass, Gy. Hars, P. Deak, *Journal of Applied Physics*, **86** (1999) p.5549.
- [Lister92]: G. G. Lister, *Journal of Physics D*, **25** (1992) p.1649.
- [Lombardi05]: G Lombardi, K Hassouni, G. D. Stancu, L. Mechold, J. Ropcke, A. Gicquel, *Plasma Sources Science and Technology*, **14** (2005) p.440.
- [Niu10]:G. Niu, *Epitaxy of crystallines oxides for functional materials integration on silicon*, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2010.
- [Pettersson79]: S. Petersson, J. Baglin, W. Hammer, F. O'Heurle, T.S. Kuan, I. Ohdomari, J. de Sousa Pires, P. Tove, *Journal of Applied Physics*, **50** (1979) p.3357.
- [Raizer87]: Y.P. Raizer, *Gaz Discharge Physics*, ed. Springer-Verlag, (1987), p.167-213.
- [Sawabe96]: A. Sawabe, K. Ohtsuka, K. Suzuki, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physics*, **8** (1996) p.1072.
- [Scheel00]: H. J. Scheel, *Journal of Cristal Growth*, **211** (2000) p.1.
- [Schreck01]: M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll; J.K.N. Lindner, B. Stritzker, *Applied Physics Letters*, **78** (2001), p.192.
- [Schreck95]: M. Schreck, T. Baeur, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **4** (1995) p.553.
- [Schreck98]: M. Schreck, H. Roll, B. Stritzker, *Applied Physics Letter*, **74** (1998) p.650.
- [Tranchant08]: N. Tranchant, *Croissance de diamant monocristallin et application à la détection*, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2008, p.33-40.
- [Tsubota00]: T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusakabe, S. Morook, M. Watanabe, H. Maeda, *Diamond and Related material*, **9** (2000) p.1380.

Chapitre V : Nucléation, épitaxie et caractérisations de films épitaxiés de diamant sur iridium

Ce chapitre concerne le développement des conditions de nucléation du diamant sur l'iridium conduisant à l'épitaxie et à la croissance de films de diamant mosaïque. Comme nous l'avons vu dans l'introduction un film mosaïque de diamant s'effectue selon 3 étapes majeures : la nucléation de cristaux de diamant épitaxiés à la surface de l'iridium, la sélection de ces cristaux isolés par croissance et l'épaississement d'un film diamant mosaïque orienté (001) autosupporté.

La première partie de ce chapitre s'attache donc à discuter des deux différents modes de nucléation possible observé sur l'iridium, la nucléation par cristaux isolés et la nucléation par domaines. Dans un deuxième temps, la méthodologie utilisée afin de déterminer les conditions de croissance permettant la sélection des cristaux épitaxiés et la formation d'un film mosaïque (001) sera détaillée. Ensuite, l'application de ces conditions de croissance permettra de comparer des films de diamant mosaïques obtenus à partir des deux modes de nucléation. Des analyses structurales et optiques nous permettront de discuter de la qualité de ces films de diamant et de la présence de défauts cristallins (joints de grains, macles).

I.	LES DEUX MODES DE NUCLEATION DU DIAMANT SUR L'IRIDIUM.....	112
A.	LA NUCLEATION DU DIAMANT PAR CRISTAUX ISOLÉS.....	112
B.	LA NUCLEATION PAR DOMAINES.....	114
C.	ANALOGIES ET DIFFERENCES ENTRE LES DEUX MODES DE NUCLEATION.....	122
II.	REALISATION DE FILMS EPAIS DE DIAMANT HETEROEPITAXIES SUR IRIDIUM.....	123
A.	RAPPEL DU PROTOCOLE DE CROISSANCE.....	123
B.	CHOIX DE LA CONCENTRATION D'AZOTE.....	125
C.	SELECTION DES CRISTAUX EPITAXIES.....	125
D.	OUVERTURE DES FACES (001).....	127
E.	RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS REALISES.....	128
III.	CARACTERISATIONS DU DIAMANT MOSAÏQUE SUR IRIDIUM APRES EPAISSISSEMENT.....	130
A.	OBSERVATION DES FILMS OBTENUS.....	130
B.	MOSAÏCITE DES FILMS DE DIAMANT EPITAXIES SUR IRIDIUM.....	136
C.	CARACTERISATIONS OPTIQUES.....	139
	CONCLUSIONS.....	142

I. Les deux modes de nucléation du diamant sur l'iridium.

A. La nucléation du diamant par cristaux isolés.

1. Etude paramétrique de la nucléation assistée par polarisation.

Les premiers travaux réalisés se sont basés sur la détermination de conditions de polarisation entraînant la nucléation et l'épithaxie de cristaux de diamant pour une densité de puissance choisie. La figure V.1 présente le plan d'expériences réalisé pour une densité de puissance correspondant au couple pression/puissance : 20mbar/350W et un pourcentage de méthane dans la phase gazeuse $[CH_4]=5\%$

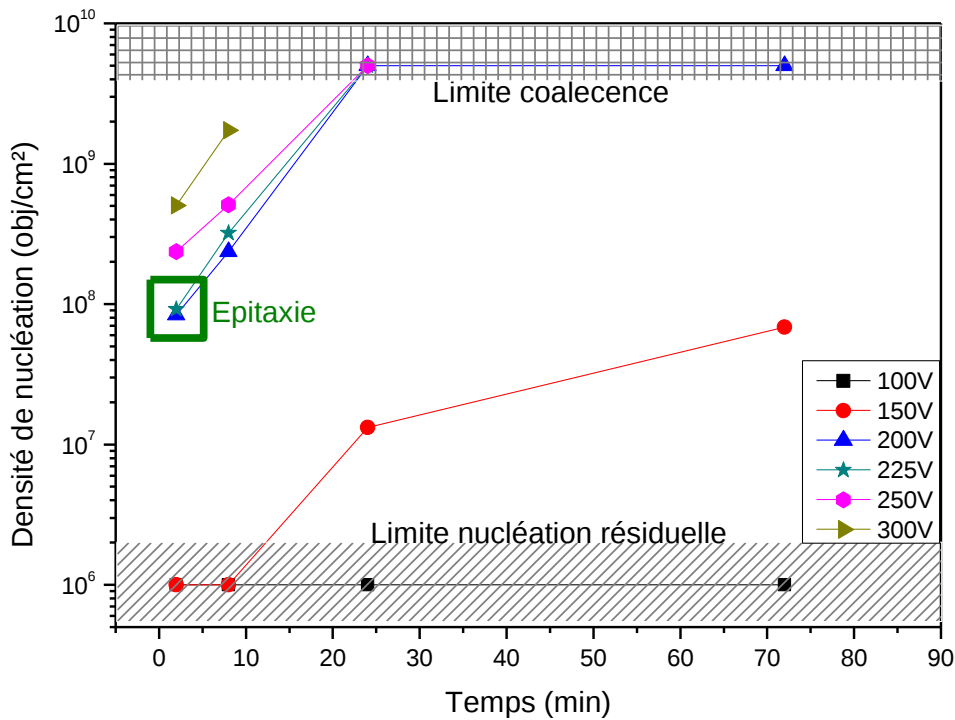


Figure V.1: Evolution de la densité de nucléation en fonction de la durée de l'étape de polarisation pour des tensions variables. La température de l'échantillon est fixée par le couple pression/ puissance micro-ondes (20mbar/350W). La zone de nucléation épithaxiale est indiquée par un carré vert.

Les conditions de polarisation correspondent à six tensions (comprises entre -100V et -300V) pour des durées de 2, 8, 24 et 72 minutes. Ces conditions de nucléation par polarisation entraînent la formation de cristaux isolés de diamant à la surface de l'iridium avec une limite basse de densité de nucléation, appelée ici densité de nucléation résiduelle, inférieure ou égale à $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$. La limite haute pour la densité de nucléation correspond à la coalescence des cristaux de diamant qui forment alors un film polycristallin. La fenêtre de nucléation épithaxiale par cristaux isolés est localisée entre ces deux limites et correspond à une fenêtre extrêmement étroite (Figure V.1).

L'évolution de la taille des cristaux mesurée sur les images MEB en fonction de la durée de polarisation est présentée sur la Figure V.2. Elle montre que lors de l'étape de nucléation assistée par polarisation, il y a croissance des cristaux de diamant avec une vitesse de l'ordre de $1,2 \mu\text{m.h}^{-1}$. Ceci

est une caractéristique de ce premier mode de nucléation par cristaux isolés qui correspond par exemple à celui observé pour la nucléation du diamant sur silicium [Lions11].

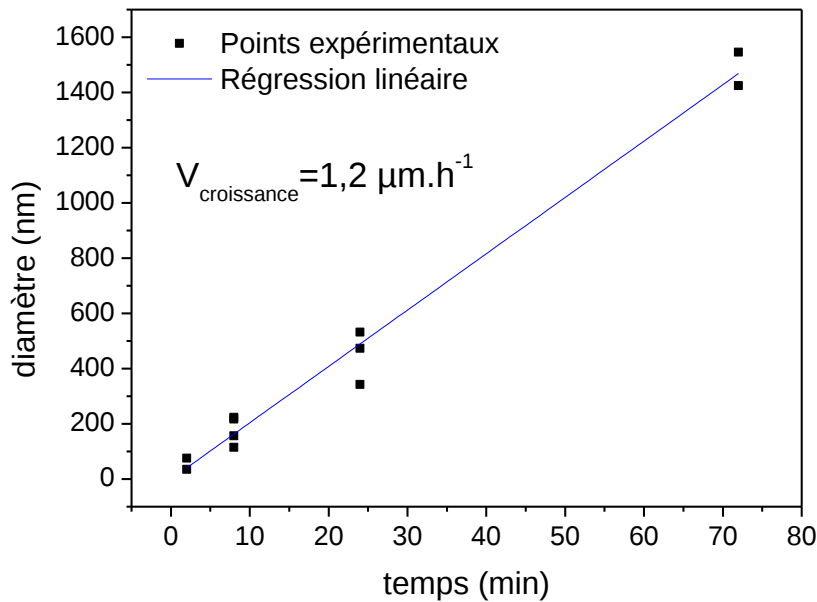


Figure V.2: Evolution du diamètre des cristaux isolés en fonction de la durée de polarisation (20mbar, 350W, -200V).

2. La nucléation épitaxiale par cristaux isolés.

Pour deux conditions, on trouve sur la surface d'iridium des cristaux de diamant ayant une orientation cristalline en relation d'épitaxie avec l'iridium (001): $(001)_{\text{Diamant}} // (001)_{\text{Iridium}}$ et $[110]_{\text{Diamant}} // [110]_{\text{Iridium}}$ [Sawabe96]. Ces conditions correspondent à des couples tension de polarisation / durée: -200V / 2 min et -225V / 2 min (fenêtre d'épitaxie représentée par un carré vert sur la figure V.1).

La figure V.3.i présente une image MEB d'une surface d'iridium (001) partiellement recouverte de cristaux de diamant avec une densité de $7,3 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$, dont 30% présentent une relation d'épitaxie avec l'iridium. Une vue à plus fort grandissement (figure V.3.ii) montre un cristal de diamant épitaxié sur la surface d'iridium. Le cristal de diamant a une forme pyramidale avec des facettes (111), en accord avec les conditions de croissance choisies (condition b tableau V.5), ces conditions de croissances permettent d'avoir un axe de fibre optimale pour la sélection des cristaux épitaxiés (figure II.19). Afin de compter les cristaux de diamant présentant une relation d'épitaxie avec le substrat d'iridium, j'ai choisi le critère suivant. Un cristal est épitaxié s'il possède au minimum deux de ses bords parallèles aux directions de croissance $[110]$ et $[1-10]$ (figure V.3.ii). Le taux d'épitaxie correspond alors au nombre des cristaux de diamant en surface possédant des relations cristallographiques communes avec l'iridium sous-jacent sur le nombre total de cristaux. Il est déterminé par comptage pour une surface donnée pour un nombre minimale de 100 cristaux.

La figure V.3.ii montre également une modification de la topographie de la surface d'iridium avec l'apparition d'îlots d'une dizaine de nanomètres qui n'étaient pas présents lors de l'analyse de la couche par AFM après le dépôt de la couche d'iridium (cf. figure IV.5). La figure V.3.iii montre la même image mais en mode composition chimique (électrons rétrodiffusés). Le contraste observé en électrons secondaires au niveau de la surface d'iridium ne se retrouve pas en électrons rétrodiffusés.

Cela indique qu'on est en présence d'une rugosification de la surface d'iridium lors de l'exposition plasma ou lors de la polarisation, ainsi qu'observé par d'autres équipes [Arnault04][Hörmann01].

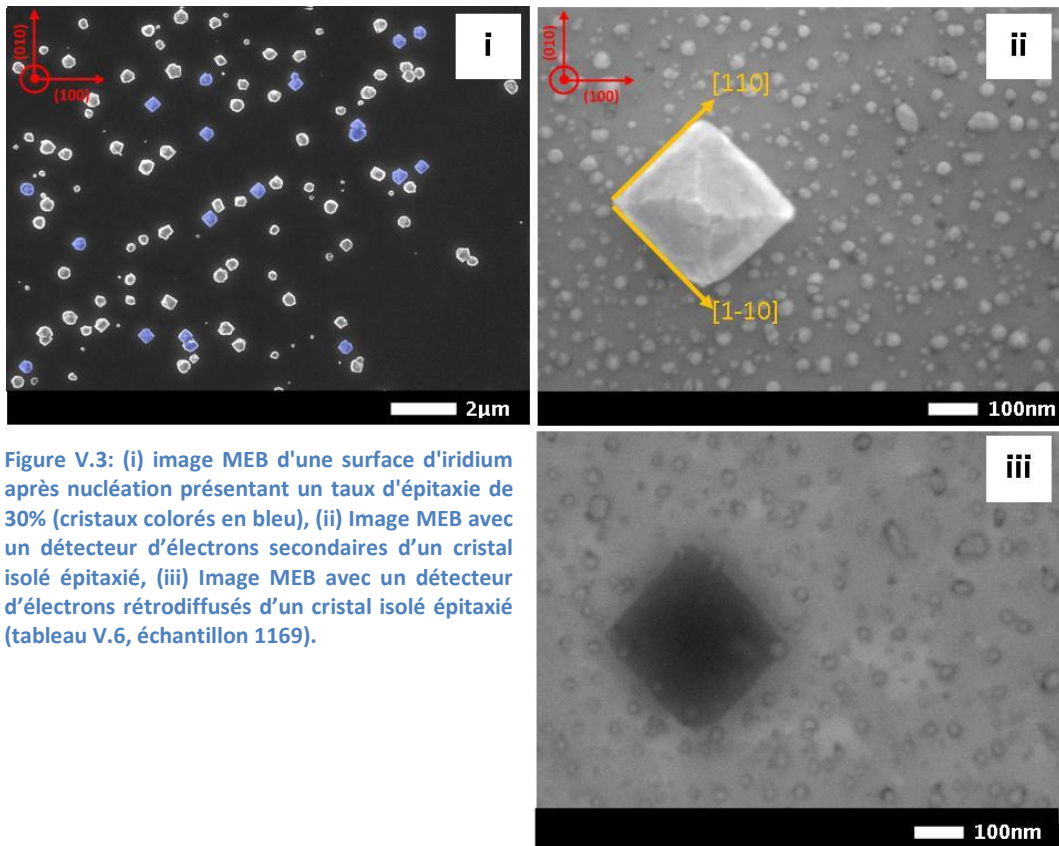


Figure V.3: (i) image MEB d'une surface d'iridium après nucléation présentant un taux d'épitaxie de 30% (cristaux colorés en bleu), (ii) Image MEB avec un détecteur d'électrons secondaires d'un cristal isolé épitaxié, (iii) Image MEB avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés d'un cristal isolé épitaxié (tableau V.6, échantillon 1169).

Dans ce premier mode d'épitaxie par cristaux isolés, il est donc possible d'obtenir une fraction importante (30%) de cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec la surface d'iridium. Cependant, la présence des cristaux épitaxiés n'a été observée que dans une fenêtre étroite de conditions expérimentales correspondant à des temps courts de polarisation (2 minutes) et à des tensions intermédiaires de -200V et -225V. Pour des temps plus longs ou des tensions plus élevées, la relation d'épitaxie n'est plus observée. La croissance qui se produit pendant la nucléation assistée par polarisation conduit en effet à la formation de diamant de mauvaise qualité (multi-maclé) qui est probablement responsable de la perte progressive de l'épitaxie [Sun00].

B. La nucléation par domaines.

1. Observations des domaines après l'étape de nucléation par polarisation.

Dans des conditions très différentes utilisant une densité de puissance plus élevée (20mbar, 400W), une forte tension (-300V), un temps d'exposition long (60minutes) et une concentration de méthane dans la phase gazeuse de 4%, il n'y a pas croissance des cristaux de diamant à la surface de l'iridium pendant l'étape de polarisation. Cependant, on peut observer, la formation de zones présentant un contraste plus clair sur les images MEB en électrons secondaires, figure V.4. Le contraste entre ces zones et la surface d'iridium est d'autant plus marqué si l'on utilise un microscope permettant une détection « in-lens » qui se base sur l'utilisation d'une lentille à immersion [Brisset06]. Ces zones correspondent aux domaines présentés précédemment dans la

partie état de l'art (cf. chapitre II §III.B). La différence de contraste a été interprétée comme provenant d'un travail de sortie différent entre les domaines constitués d'une matrice de carbone hydrogéné et la surface d'iridium [Schreck03]. L'utilisation d'un détecteur « *in-lens* » qui permet la détection des électrons rétrodiffusés par une émission induite d'électrons secondaires est une autre explication possible à cette différence de contraste [Brisset06].

On remarque également que les domaines ont une forme plutôt circulaire (figure V.11). Le domaine se développe selon les directions de croissance [110] [1-10] car les frontières du domaine correspondent à ces mêmes directions.

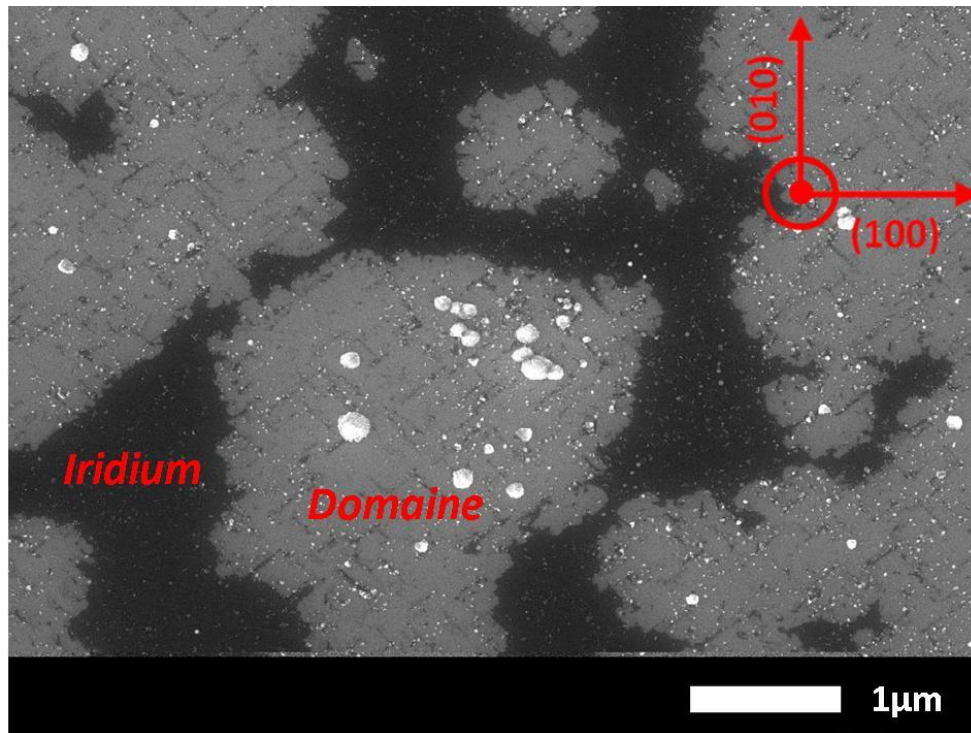


Figure V.4: Image MEB d'une surface d'iridium après l'étape de polarisation conduisant à l'apparition des domaines (contraste plus clair) (Tableau V.6, échantillon 1593).

Des images à plus fort grandissement réalisées dans un domaine (figure V.5) ne permettent pas de mettre en évidence la présence de cristaux de diamant. Aucune étude par HR-TEM à ce jour n'a d'ailleurs réussi à mettre en évidence la présence de *nuclei* de diamant à ce stade (cf. chapitre II §III.B). Lorsqu'ils sont exposés à un plasma de croissance, ces domaines donnent lieu à la nucléation épitaxiale. Cela signifie donc que les *nuclei* de diamant sont de taille trop faible pour être observés.

Il y a néanmoins présence de structures remarquables à l'intérieur des domaines, formées de lignes sombres selon les directions [110] et [1-10]. Ces directions sont celles qui caractérisent le diamant en épitaxie sur iridium dans le cas de la nucléation par cristaux isolés (figure V.3.ii).

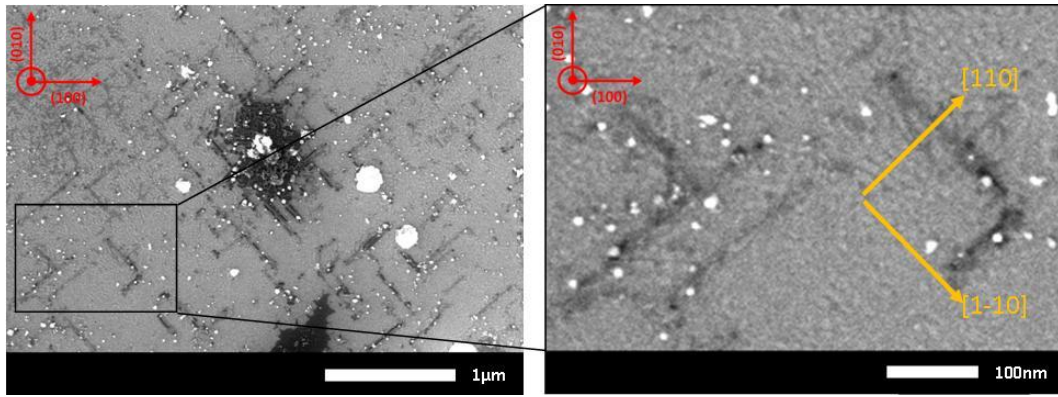


Figure V.5: Image MEB de l'intérieur dans domaine formé à la surface de l'iridium (tableau V.6, échantillon 1593).

2. Coalescence des cristaux de diamant au sein d'un domaine

La figure V.6.i.a présente l'évolution de la topographie de surface des domaines précédemment décrits exposés à un plasma de croissance de 15 minutes (conditions b tableau V.5). On observe, que cette courte étape de croissance fait apparaître (i) des cristaux de diamant épitaxiés en grande densité selon les directions $[110]$ et $[1-10]$ et (ii) que ces cristaux ne sont présents que dans les domaines. Après une étape de croissance de trente minutes supplémentaires selon les mêmes conditions en figure V.6.ii.a le film devient couvrant.

Les figures V.6.i.b et V.6.ii.b correspondent au même échantillon que précédemment mais sont réalisées à plus fort grandissement. Ces deux images permettent de déterminer la densité des cristaux dans un domaine, la taille moyenne d'un cristal et la distance moyenne entre deux cristaux, ces résultats sont rassemblés dans le tableau V.1. On constate entre 15 et 45 minutes de croissance, une diminution de la densité de nucléation de $2,1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ à $1,3 \times 10^{10}/\text{cm}^2$, associée à une augmentation de la taille des cristaux de 13nm à 71nm. Ceci met en évidence la coalescence des cristaux de diamant. En effet, à cette échelle, la formation de disclinaisons est énergétiquement favorable comme il l'a été montré théoriquement et expérimentalement [Michler98][Schreck02]. Le phénomène de disclinaison correspond à la disparition d'un joint de grain créé entre deux cristaux et à leur coalescence par le biais d'une déformation élastique des réseaux cristallins. Ce mécanisme est présenté de façon détaillée en annexe A de ce manuscrit.

En résumé, les domaines formés pendant l'étape de polarisation permettent la nucléation de cristaux de diamant épitaxiés en très grande densité ($>10^{11} \text{ cm}^{-2}$) lorsqu'ils sont exposés à un plasma de croissance. Tous les cristaux observés sont en relation d'épitaxie avec l'iridium (figure V.6.i.b). Autrement dit, le taux d'épitaxie des cristaux de diamant est proche de 100%. La conjugaison de la densité de nucléation et du taux d'épitaxie extrêmement élevé engendre la coalescence des cristaux après 45 minutes de croissance laissant ainsi la possibilité de réaliser des films diamant mosaïque de faible épaisseur ($<1\mu\text{m}$) ce qui est totalement irréalisable sur les autres substrats.

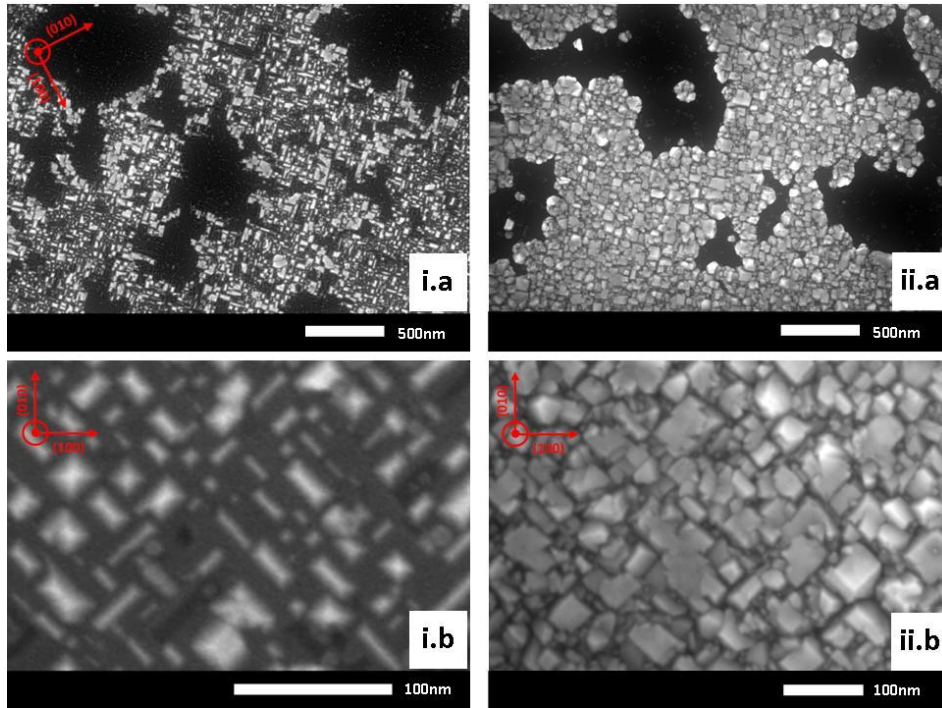


Figure V.6: Images MEB de la croissance du diamant dans un domaine exposé à 15min de croissance (i.a et i.b), exposé à une croissance de 15+30min (ii.a et ii.b) (tableau V.6, échantillon 1593).

Tableau V.1: Caractéristiques des cristaux de diamant se formant à l'intérieur d'un domaine.

Etape	Densité (/cm ²)	Taille moyenne d'un cristal (nm)	Distance moyenne entre deux cristaux (nm)
BEN + 15min	$2,1 \cdot 10^{11} \pm 0.5$	13 ± 2	8 ± 2
BEN + 15min + 30min	$1,3 \cdot 10^{10} \pm 0.5$	71 ± 7	-

3. Taux de couverture des domaines.

La figure V.4 montre clairement que les domaines ne recouvrent pas la totalité de la surface d'iridium. Afin de suivre l'évolution spatiale des domaines au cours de la croissance, il a été réalisé un échantillon séquentiel ayant subi la même étape de nucléation par polarisation que les échantillons 1575, 1593, 1594, 1597 (tableau V.6). Par la suite, cet échantillon a subi une croissance de 5 minutes (condition b tableau V.5) puis une autre croissance de 25 minutes selon les mêmes conditions. L'évolution de la chimie de surface de cet échantillon séquentiel a également été analysée par spectroscopies électroniques (cf. chapitre VI §III.B). Comme reporté précédemment, l'observation en MEB d'un domaine après l'étape de nucléation par polarisation ne permet pas de visualiser des cristaux de diamant épitaxiés (figure V.7.i). Après une croissance de cinq minutes, il n'est toujours pas possible de visualiser la formation de cristaux de diamant dans le domaine. La séparation des cristaux de diamant est probablement inférieure à la résolution spatiale du microscope qui est de 3nm. Il est possible toutefois de deviner la présence des cristaux en observant la rugosité du film couvrant obtenu à l'intérieur du domaine après 5+25 minutes de croissance (figure V.7.iii). Le taux de couverture, c'est-à-dire la surface recouverte par les domaines pour les différents temps de croissance (tableau V.2) n'évolue pas de façon significative (les zones n'étant pas les mêmes sur chaque échantillon, l'erreur statistique est grande). Ceci indique que la croissance latérale des domaines est faible. Cette observation est en bon accord avec le choix adopté pour les paramètres de l'étape de croissance (condition de croissance $\alpha=3$), car selon ces conditions de croissance, la vitesse de croissance latérale des cristaux est inférieure à la vitesse de croissance selon la normale au

substrat. Nous avons déposé un film d'environ 25nm, ainsi la croissance latérale est inférieure à cette valeur.

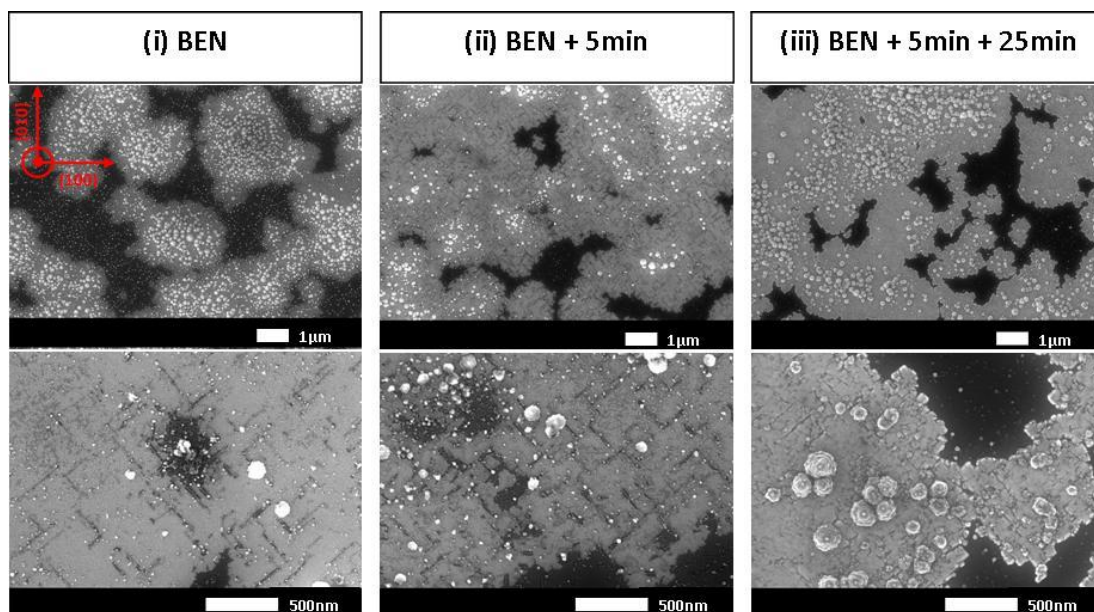


Figure V.7: Images MEB à différents grossissements sur les bords de l'échantillon pour 3 étapes (i) BEN; (ii) BEN + 5 minutes de croissance; (iii) BEN + 5 minutes de croissance + 25 minutes de croissance (Echantillon séquentiel).

Tableau V.2: Taux de couverture des domaines mesurés aux différents temps de croissance.

	BEN	BEN et croissance 5min	BEN et croissance 5+ 25min
Taux de couverture (%)	65 ±10	72 ±10	79 ±10

4. Modifications de la surface d'iridium et formation de cristaux non épitaxiés dans les domaines.

Nous avons vu précédemment que pour des temps très courts de nucléation assistée par polarisation (2 minutes) correspondant à la nucléation épitaxiale par cristaux isolés, il y avait une modification de la topographie de la surface de l'iridium avec l'apparition d'îlots (Figure V.3.ii). Dans le cas de la nucléation par domaines, il y a également une évolution de la topographie de la surface (figure V.8). Ici, une grande part des îlots formés présentent une orientation cristalline par rapport au substrat. Toutefois il est à noter que ces îlots présentent une désorientation importante entre eux (allant jusqu'à 6° comme souligné par les flèches jaunes sur la figure V.8). Dans une étude TEM, (figure V.9.i) Hörmann et al. montrent que ces structures cristallines d'iridium ne sont pas en épitaxie ni en liaison avec le substrat et qu'elles sont probablement issues d'un mécanisme de constriction [Hörmann03], ainsi ces îlots d'iridium correspondent à des particules d'iridium qui se seraient séparées du film.

Outre la formation de ces îlots d'iridium, il y a également une modification de la surface qui présente des sillons (figure V.8) qui n'ont pas d'orientation cristallographique claire. Ces sillons ont déjà été observés par d'autres équipes lors de la nucléation par polarisation conduisant à la formation de domaines (figure V.9.ii) [Hörmann01]. D'autres études ont été effectuées qui tendent à montrer que la formation de ces sillons est la résultante à une exposition à un plasma hydrogène méthane et seraient liée à la diffusion surfacique des atomes d'iridium [Arnault04]. Leur rôle dans la nucléation par domaine n'est pas connu à ce jour mais serait à étudier plus en détail.

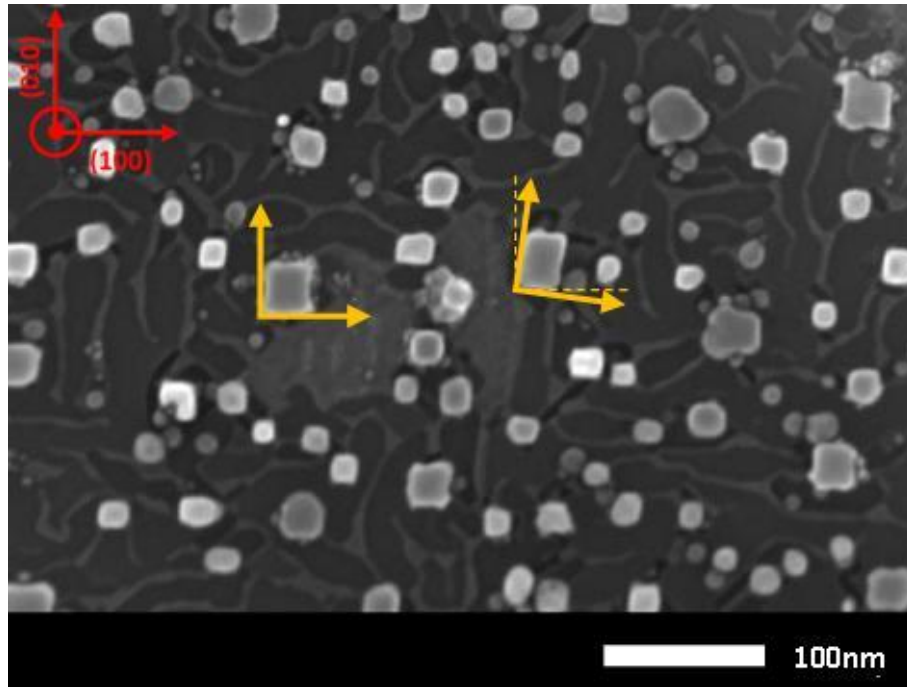


Figure V.8: image MEB de la surface d'iridium après polarisation présentant des îlots d'iridium non épitaxiés ainsi que des sillons (tableau V.6, échantillon 1575).

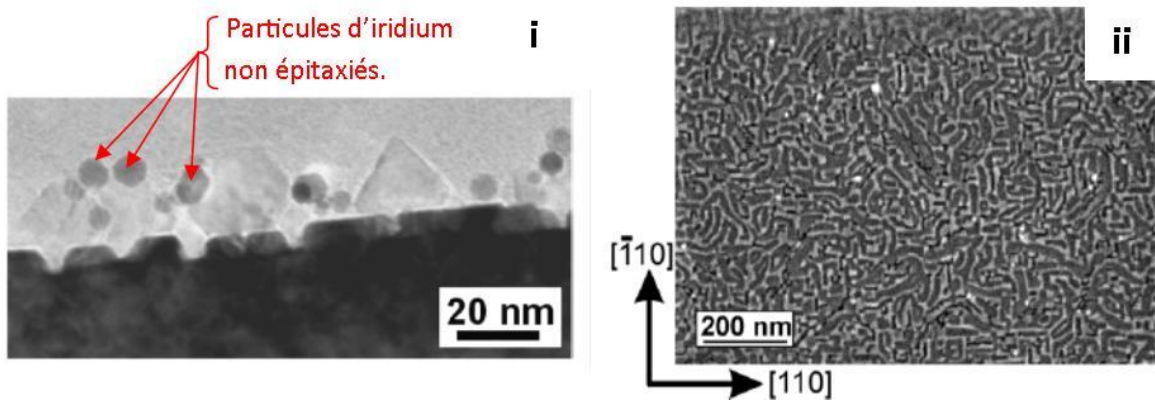


Figure V.9: (i) coupe TEM d'une surface d'iridium après nucléation assistée par polarisation et une courte croissance [Hörmann03], (ii) image MEB de la surface d'iridium après nucléation assistée par polarisation [Hörmann01].

A l'intérieur des domaines, on peut observer la croissance de matériau, sans doute du diamant défectueux sur les faces latérales de ces îlots (figure V.10). Une question ouverte est la conséquence que pourrait avoir la présence de ces défauts, non épitaxiés sur la qualité finale du film de diamant.

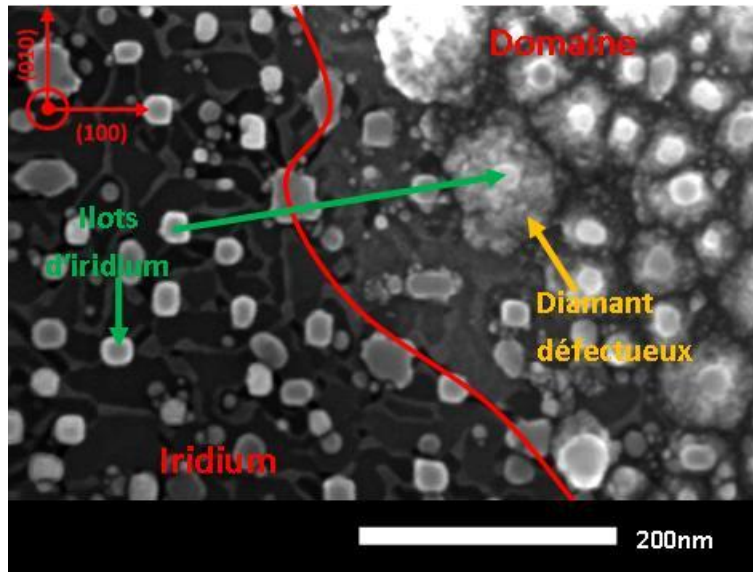


Figure V.10: Image MEB d'un bord de domaine comportant des défauts non épitaxiés après polarisation (tableau V.6, échantillon 1575).

L'analyse de la surface après nucléation par domaines montre que cette étape engendre des modifications majeures de la surface avec la formation de sillons et de particules d'iridium non épitaxiées sur le substrat. Le rôle de ces modifications de la topographie de surface dans la formation des domaines n'est pas clair à l'heure actuelle. Les particules d'iridium se trouvant dans un domaine pourraient entraîner la formation de diamant défectueux sur leurs facettes latérales. Les conséquences sur les propriétés du film épais (cf. §.III.B) restent à déterminer.

5. Homogénéité des domaines.

Les domaines sont présents sur toute la surface d'iridium mais leur taille et leur densité est disparate entre le bord et le centre de l'échantillon (figure V.11). Sur l'échantillon présenté, le taux de couverture des domaines est quatre fois plus élevé sur le bord de l'échantillon qu'au centre (tableau V.3). En effet sur le bord de l'échantillon, le diamètre moyen d'un domaine est de $0,9\mu\text{m}$ et est séparé de son voisin d'une distance moyenne de $0,3\mu\text{m}$; au centre, les domaines sont de plus petite taille en moyenne $0,4\mu\text{m}$ et sont séparés par une plus grande distance $1,1\mu\text{m}$. La densité des domaines est comparable entre le centre et les bords, la probabilité de former un domaine est donc la même sur toute la surface. Suivant ce raisonnement, les domaines n'ayant pas la même taille, on peut penser que leur croissance latérale n'est pas homogène sur la surface de l'échantillon. Le facteur clef de la croissance latérale reste à identifier pour obtenir un taux de couverture des domaines maximal et homogène.

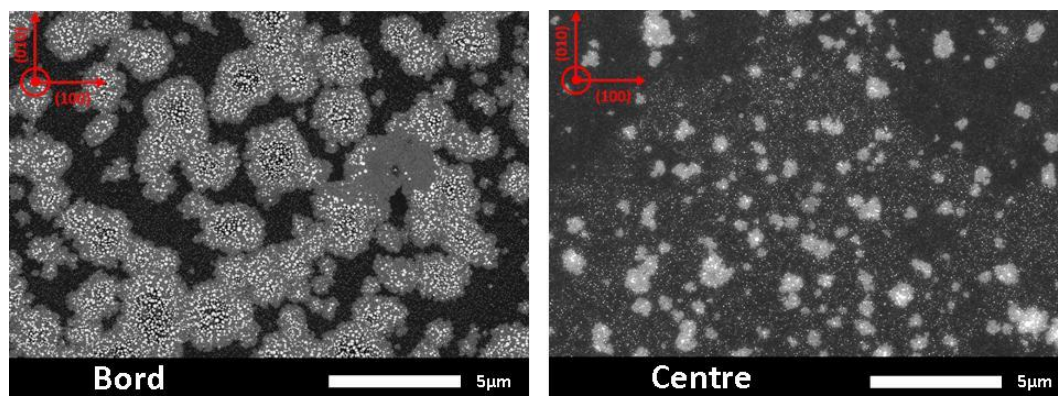


Figure V.11: Images MEB sur le bord et au centre de l'échantillon après polarisation. (Echantillon séquentiel).

Tableau V.3: Caractéristiques des domaines à la surface de l'iridium.

Position	Taux de couverture des domaines (%)	Densité de domaines mesurée par modèle de sphère (/cm ²)	Rayon moyen calculé par pavage hexagonal (μm)
Bord	65 ±5	2,6±0,5 10 ⁷	0,9 ±0,1
Centre	15 ±3	2,9±0,5 10 ⁷	0,4 ±0,1

Une des explications possibles est l'inhomogénéité du plasma. La figure V.12 présente deux images prises à 45° en 16 niveaux de couleur correspondant à l'intensité lumineuse d'un plasma hydrogène méthane, la première sans polarisation et la deuxième avec une polarisation de -300V. On remarque que l'ajout de la polarisation entraîne la formation d'une zone plus intense au centre de l'échantillon qui correspond à la zone où la croissance latérale des domaines est la plus faible.

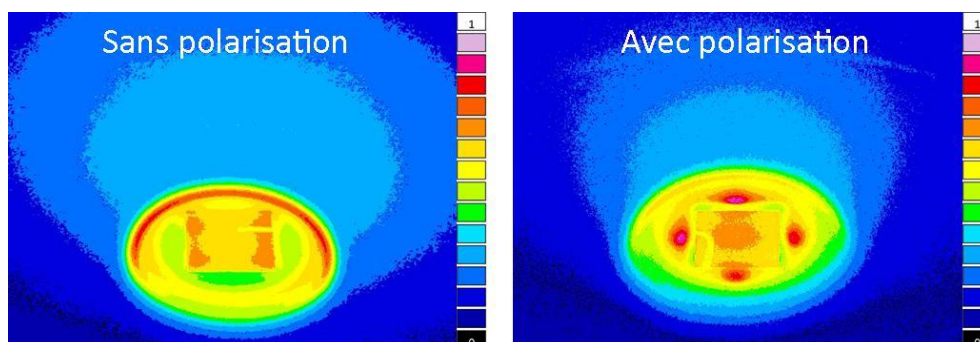


Figure V.12: Image à 45° de l'intensité radiative du plasma pour un substrat d'iridium posé sur le porte-échantillon sans capot lors de la polarisation avec ou sans polarisation.

L'analyse de l'homogénéité des domaines par MEB permet de conclure que les conditions de polarisation que nous utilisons conduisent à la présence de domaines sur toute la surface avec une densité équivalente. Toutefois, leur taille est inhomogène, ce qui pourrait s'expliquer par un mode de croissance latérale plus rapide sur les bords de l'échantillon. L'origine de cet effet reste à étudier. L'observation visuelle de l'intensité lumineuse du plasma, permet une bonne corrélation avec les inhomogénéités observées pour le taux de couverture des domaines. On retrouve notamment une zone circulaire centrale de couleur orange correspondant à une forte densité de plasma, là où les domaines se sont développés moins vite.

C. Analogies et différences entre les deux modes de nucléation.

La nucléation par cristaux isolés se rapproche du mode de nucléation observé sur d'autres substrats (silicium, carbure de silicium,...) lors de la nucléation assistée par polarisation [Wolter93]. C'est-à-dire une nucléation avec une densité modérée comprise entre 10^8 cm^{-2} et 10^9 cm^{-2} . Seule une partie de ces cristaux est en relation d'épitaxie avec le substrat. Par ailleurs, lors de la nucléation des cristaux isolés sous polarisation, il y a croissance de ces cristaux ce qui induit la création de défauts structuraux sur les facettes des cristaux et plus précisément la formation de macles d'où un risque de perte de l'épitaxie [Sun00]. C'est pourquoi pour ce mode de nucléation, l'épitaxie est obtenue pour des tensions de polarisation intermédiaires de -200 à -225V et pour des temps très courts.

Le deuxième mode correspond à la nucléation par domaines. Les conditions de nucléation pour l'obtention des domaines sont très différentes : un temps de polarisation long (60 minutes), une tension de polarisation élevée (-300V) et une densité de puissance du plasma supérieure (400-500W / 20mbar). Les *nuclei* de diamant, formés pendant l'étape de polarisation, sont difficilement observables avec les techniques d'imagerie les plus résolues (HR-TEM). Ils apparaissent néanmoins lorsque l'on effectue une courte croissance, à l'intérieur des domaines avec une densité supérieure à 10^{11} cm^{-2} . Durant l'étape de polarisation, les domaines peuvent s'étendre latéralement ce qui conditionne le taux de couverture par les domaines épitaxiaux, et sans doute à terme la qualité des films de diamant. Ces deux modes de nucléation sont comparés dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Comparaison des deux modes de nucléation pour l'épitaxie du diamant sur l'iridium.

	Nucléation par cristaux isolés	Nucléation par domaines
Couple puissance / pression	350W/18mbar	400W/20mbar
Tension de polarisation	-200V à -225V	-300V
Temps de polarisation	2min	60min
densité de nucléation	$10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-2}$	$>10^{11} \text{ cm}^{-2}$
Croissance sous polarisation	oui ($1,2 \mu\text{m.h}^{-1}$)	non
Taux d'épitaxie	$\leq 30\%$	Proche de 100%
Modification de la surface	Ilots d'iridium.	Ilots d'iridium, sillons.

II. Réalisation de films épais de diamant hétéroépitaxiés sur iridium.

A. Rappel du protocole de croissance.

Le protocole présenté dans le chapitre II de ce manuscrit correspond aux quatre étapes nécessaires pour la réalisation d'un film diamant mosaïque (figure V.13). L'étape de nucléation assistée discutée précédemment dans ce chapitre montre que selon les conditions de nucléation par polarisation utilisées, deux modes de nucléation apparaissent, une nucléation par cristaux isolés et une nucléation par domaines. Afin de pouvoir comparer ces deux modes de nucléation pour la réalisation d'un film mosaïque, il est nécessaire de sélectionner les cristaux épitaxiés (b, c et d) puis d'ouvrir les facettes des cristaux (001) (e et f). L'objectif est d'obtenir un substrat de diamant mosaïque autosupporté. Les conditions expérimentales pour la sélection des cristaux ainsi que pour l'ouverture des facettes sont répertoriées dans le tableau V.5.

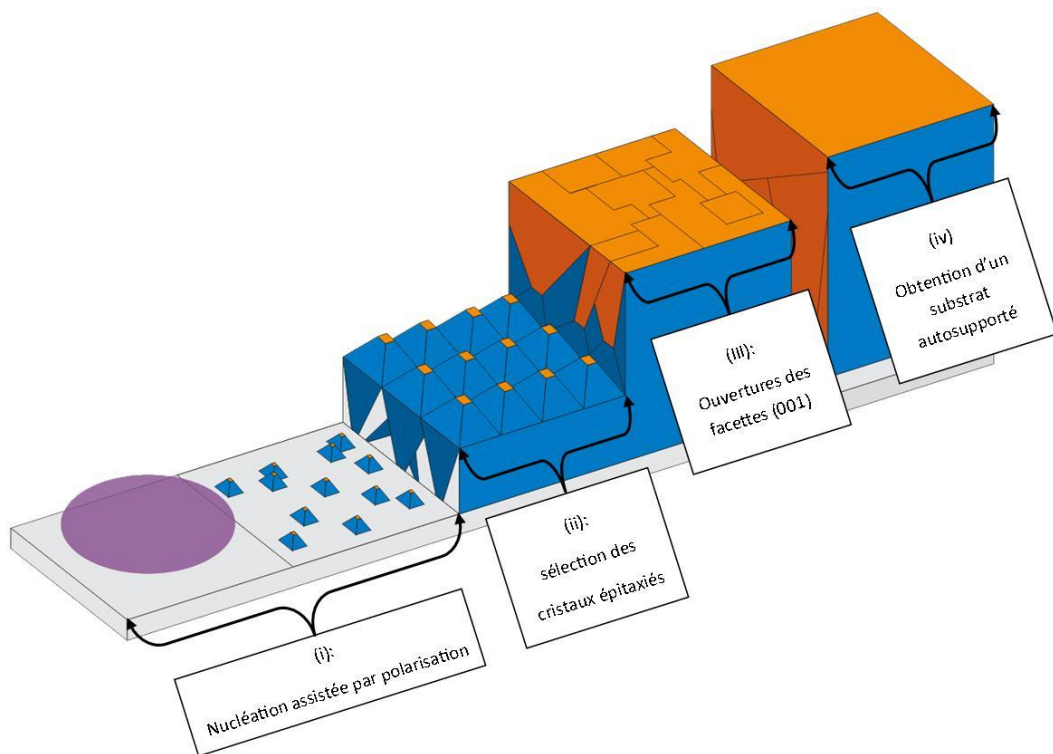


Figure V.13: Succession des étapes pour la réalisation de films de diamant mosaïque sur iridium.

Tableau V.5: Conditions de croissance utilisées pour les différentes étapes du protocole.

Conditions expérimentales des étapes de croissance (b), (c), (d), (e), (f)										
Dénomination	Notation	Réacteur de croissance	Puissance μ -onde (W)	Pression (mbar)	$[\text{CH}_4]/[\text{H}_2]$ (%)	$[\text{N}_2]/[\text{H}_2]$ ppm	$[\text{O}_2]/[\text{H}_2]$ (%)	Température (°C)	Vitesse de croissance (nm/h)	Temps typique de croissance (h)
Croissance courte $\alpha=3$	(b)	Diadème	600	20	0,6	40	-	600	50	1/2
Croissance courte $\alpha=3$	(c)	Thor	3500	50	0,8	100	-	800	350	1
Croissance longue $\alpha=3$	(d)	Astex	2000	100	3,8	60	0,2	860	700	50
Croissance longue $\alpha=1$	(e)	SEKI	3500	50	0,2	100	-	800	220	80
Croissance longue $\alpha=1$	(f)	Astex	2000	125	0,9	60	0,2	930	650	50
Croissance longue $\alpha=1,5$	(g)	SEKI	3000	40	1	0	0	820	500	80

B. Choix de la concentration d'azote.

De manière à obtenir des films épais en un temps raisonnable (en moins de 100 heures), j'ai effectué pour chaque réacteur une mesure des vitesses de croissance, à densité de puissance et taux de méthane constants, en fonction de la concentration d'azote dans la phase gazeuse. Il est connu que l'ajout d'une faible fraction d'azote augmente significativement la vitesse de croissance [Müller-Sebert96]. Des substrats de silicium recouverts d'un mince film de diamant (~100 nm) ont été utilisés. La figure V.14 présente la détermination du taux d'azote optimal pour les conditions de croissance des réacteurs Thor et Astex. La valeur optimale du taux d'azote est respectivement de 60ppm et 50ppm.

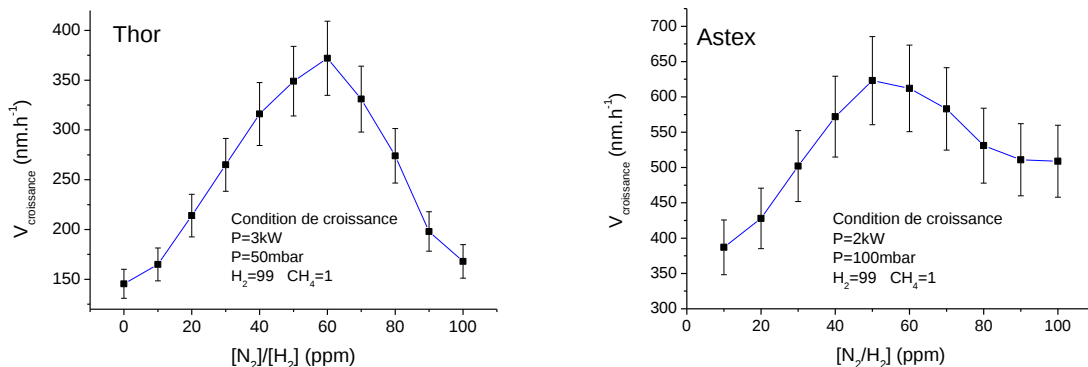


Figure V.14: Evolution de la vitesse de croissance d'un film polycristallin de diamant en fonction de la concentration d'azote dans la phase gazeuse pour les réacteurs Thor et Astex.

C. Sélection des cristaux épitaxiés.

1. Contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance.

Préalablement (chapitre II §I.C) nous avons vu qu'une augmentation de la concentration en méthane dans la phase gazeuse à température constante entraîne une augmentation de la vitesse de croissance des faces (001). Ceci se traduit par une morphologie des cristaux isolés tendant vers une morphologie octaédrique. A partir des conditions maximales de vitesse après l'optimisation du taux d'azote le réacteur Astex, l'évolution de la texturation d'un film polycristallin de diamant a été étudiée pour un taux de méthane croissant. A 2% de méthane (figure V.15), on observe des cristaux de type cuboctaédrique, comportant des facettes (001) et (111). L'augmentation à 3% induit une diminution des facettes orientées (001). Ces dernières ont pratiquement disparu pour un taux de méthane de 4%, puisqu'on observe des cristaux de forme octaédriques, indiquant que l'anisotropie des vitesses de croissance est proche de $\alpha=3$ dans ces conditions.

Pour une concentration en méthane supérieure, on ne distingue pas clairement quelle est la face majoritaire et donc l'anisotropie des vitesses de croissance. Cependant on constate que la taille des cristaux, qui est au premier ordre proportionnel à la vitesse de croissance, croît bien avec le taux de méthane, comme énoncé dans la théorie (équation [II.21] chapitre II §I.B.2.a).

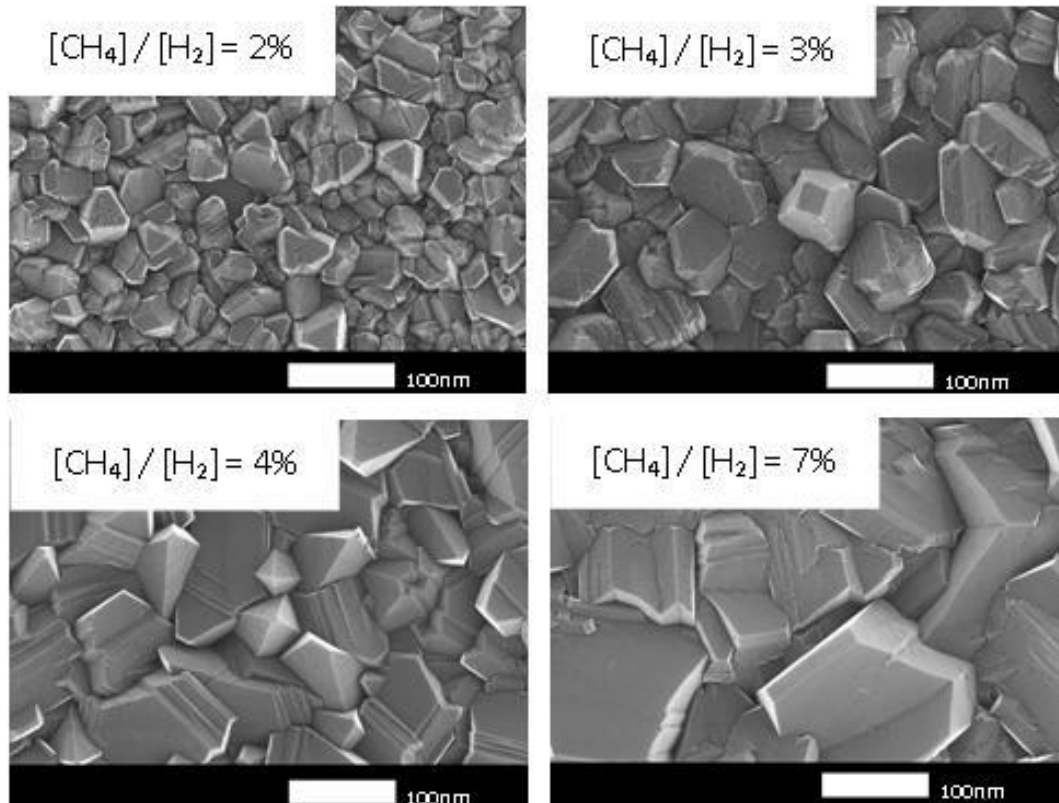


Figure V.15: Evolution de la morphologie des cristaux d'un film de diamant polycristallin en fonction de la concentration de méthane dans la phase gazeuse (croissance d tableau V.5, 1 heure).

Lorsqu'on maintient les conditions de croissance $\alpha=3$ pendant une durée plus longue (15 heures), on observe le phénomène de sélection de Van der Drift (chapitre II §I.C.2). Cette sélection permet d'obtenir en surface uniquement des cristaux de diamant présentant l'axe de fibre $\langle 001 \rangle$ (figure V.16.i) et de confirmer la forte anisotropie des vitesses de croissance (figure V.16.ii).

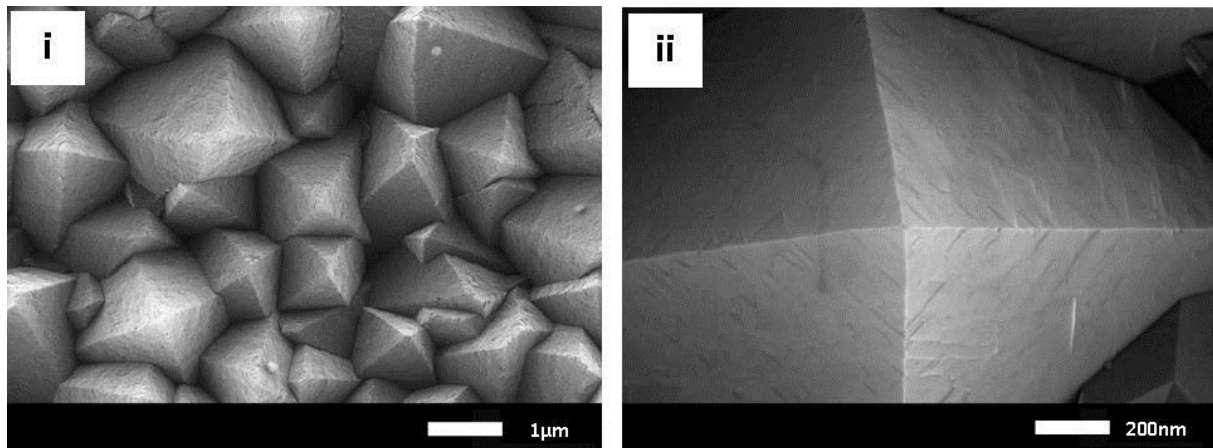


Figure V.16: (i) Image MEB d'un film de diamant polycristallin texturé après 15h de croissance pour une anisotropie des vitesses de croissance $\alpha=3$ (ii) image MEB d'un cristal de diamant octaédrique où la face $\{001\}$ est quasi-absente.

2. Sélection des cristaux épitaxiés de diamant.

L'application des conditions de sélection des cristaux à une surface d'iridium après une étape de nucléation par polarisation permet d'obtenir des cristaux de diamant épitaxiés, au détriment de ceux qui ne le sont pas. Si le processus de sélection est suffisant, c'est-à-dire pour des films épais, on obtient un film constitué seulement d'un ensemble de cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec l'iridium. Dans le cas de la nucléation par domaines, la figure V.17 présente des images MEB au

bord et au centre de la surface de diamant après 50 heures de croissance. Le film de diamant n'étant plus constitué que de cristaux en relation d'épitaxie avec le monocristal d'iridium, ces cristaux ont une faible désorientation les uns par rapport aux autres. Il est possible dès à présent de parler de film de diamant mosaïque.

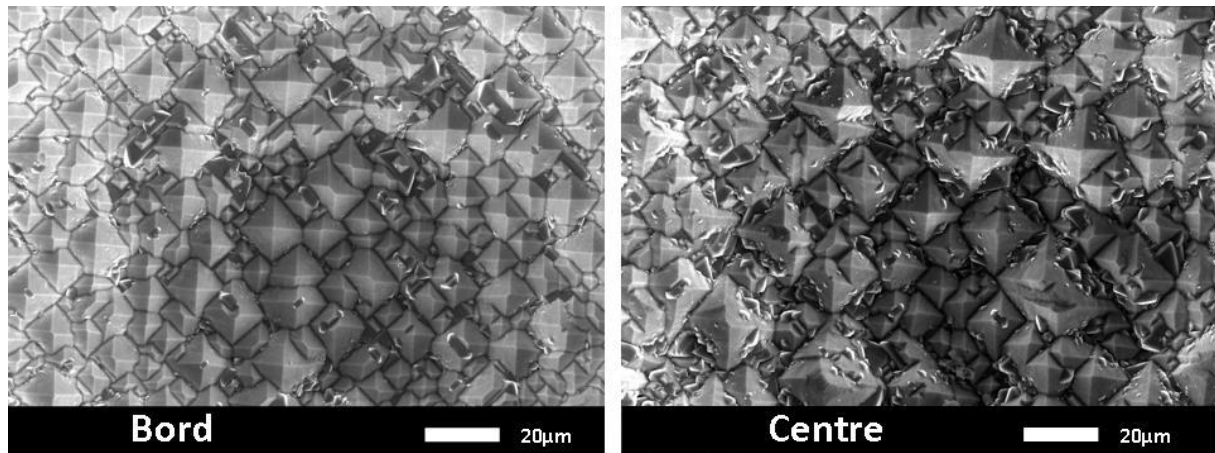


Figure V.17: Image MEB d'un film diamant mosaïque sur iridium après 50h de croissance selon les conditions (d) (tableau V.6, échantillon 1611).

Cependant, ces conditions de croissance s'accompagnent de la nucléation secondaire qui correspond à la formation de macles sur les faces (111). Ce mécanisme est encore mal connu, mais il est communément admis et expliqué par la germination en surface d'une structure hexagonale bateau plutôt que chaise lors de la croissance. Ces phénomènes de maclages sont développés de façon plus complète en annexe B.

Dans le cas d'une anisotropie des vitesses de croissance correspondant à $\alpha=3$, la majorité du film est composée de faces (111) ce qui rend cette étape de la croissance très sensible à la formation de macles (figure V.17). Un travail doit donc être effectué afin de maîtriser des conditions de croissance engendrant le moins de macles possibles sur les faces (111). Une solution à étudier est le développement de conditions de croissance utilisant de l'oxygène qui est connu pour inhiber la formation de ces macles [Kawato87].

D. Ouverture des faces (001).

Après l'étape de sélection des cristaux épitaxiés, le film est extrêmement rugueux, difficilement utilisable en l'état pour les applications. Pour obtenir une surface plane orientée (001), il est nécessaire de modifier les conditions de croissance lors d'une dernière séquence. Pour que les facettes (001) se développent au détriment des facettes (111), il est nécessaire de passer à une anisotropie des vitesses de croissance $\alpha=1$. Ces conditions de croissance s'obtiennent pour des valeurs de concentration en méthane faible (<1%) et une température de surface élevée (>900°C) (cf. chapitre II §I.C.1). Cependant, contrairement à l'étape de sélection qui nécessite une valeur α la plus proche possible de 3, il n'est pas nécessaire ici d'avoir un paramètre $\alpha=1$. $\alpha<1.5$ suffit pour ouvrir les facettes (001) au sommet des pyramides. En effet lorsque $\alpha<1.5$, la vitesse de croissance des faces (001) devient plus faible que celle des faces (111), il y a donc ouverture des faces (001). Si l'on laisse le film croître, les faces fusionnent en une seule surface (001) plane.

Pour ces conditions, la densité de puissance a été augmentée (par la pression) pour accroître la température de surface de l'échantillon (croissance (f) Tableau V.5). La figure V.18.i est une image MEB des cristaux de diamant d'un film polycristallin de diamant après une heure de croissance. On

observe que les faces (001) de symétrie d'ordre 4 sont majoritaires par rapport aux faces (111) de symétrie d'ordre 3 ce qui indique une anisotropie des vitesses de croissance $\alpha < 1.5$. L'application de ces conditions de croissance à un film polycristallin de diamant pendant une durée de 30 heures permet la formation de cristaux de diamant majoritairement composé de faces (001).

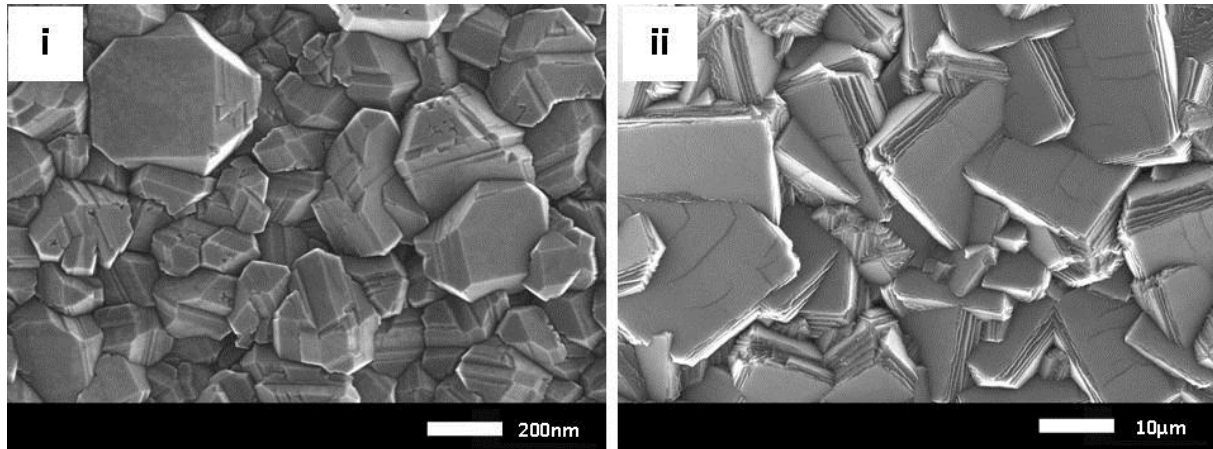


Figure V.18: Image MEB d'un film de diamant polycristallin sur silicium obtenu avec les conditions de croissance (f) après (i) 1h de croissance, (ii) 30h de croissance.

L'application de ces conditions sur un film de diamant ayant subi la sélection des cristaux par anisotropie des vitesses de croissance $\alpha=3$ permet l'ouverture des facettes (001) comme présenté sur la figure V.19.i. La prolongation de ces conditions permet la coalescence des cristaux qui donne une surface (001) continue, figure V.19.ii.

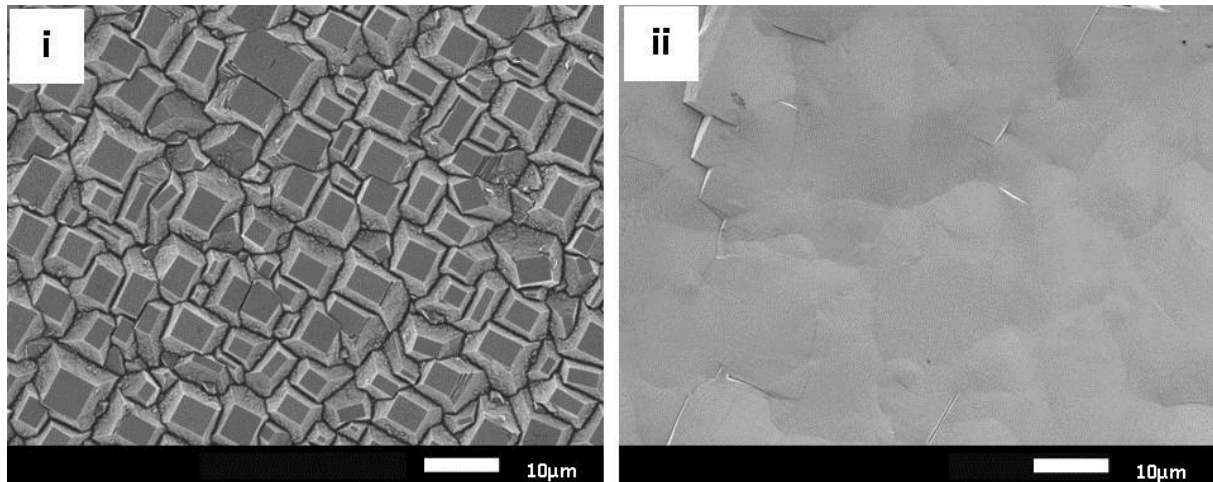


Figure V.19: (i) image MEB d'un film de diamant mosaïque sur iridium lors de l'ouverture des faces (001), (ii) Image MEB d'un film diamant mosaïque après coalescence des faces (001) (tableau V.6, échantillon 1169).

E. Récapitulatif des échantillons réalisés.

Le tableau V.6 présente les échantillons significatifs réalisés durant ce travail de thèse. Dans la première partie de ce tableau sont présentées les caractéristiques générales des échantillons: nom, mode de nucléation, type de croissance réalisée pour obtenir le film de diamant, type de porte échantillon utilisé et désorientations des films mesurées par XRD. Dans une deuxième partie, les conditions de nucléation propres à chaque échantillon sont détaillées.

Tableau V.6: Récapitulatif des échantillons réalisés.

Caractéristiques générales des échantillons														
Echantillon	1168	1169	1575	1580	1593	1594	1597	1599	1611	1614	1615	1627	1628	1632
Image														
Type de nucléation	Cristaux isolés	Cristaux isolés	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines	Domaines
Séquence de croissance (+) sans remise à l'air (/) remise à l'air	a+b/c/d/f	a+b/c/d/f	a/b/e+f	a/b/e+f	a/b/e+f	a/b/e+f	a/b/e+f	a/b/e+f	a/e/f	a/e/f	a/e/f	a/e/f	a/e/f	a/g
Porte échantillon	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox	Mo	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox	Inox
Capot	Oui (Mo)	Oui (Mo)	Non	Oui (Mo)	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non
FWHM désorientation polaire (400) (°)	-	3,86	1,60	0,50	0,28	0,32	0,46	-	-	1,08	-	1,86	0,70	1,13
FWHM désorientation azimutale (220) (°)	-		2,66	1,34	0,70	1,51	1,08	-	-	1,48	-	2,22	1,84	2,37
Conditions de l'étape (a) de la nucléation assistée par polarisation														
Tension de polarisation (V)	-200	-225	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-300
Densité de courant (mA,cm ⁻²)	21,2	22,6	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	45,8	39,5	45,8	45,8	45,8
Temps (min)	2	2	60	60	60	60	60	60	90	60	60	60	45	45
Puissance micro-ondes (W)	350	350	400	400	400	400	400	400	400	500	400	500	500	500
Pression (mbar)	18	18	20	20	20	20	22	20	20	20	20	20	20	20
[CH ₄] (%)	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

III. Caractérisations du diamant mosaïque sur iridium après épaisseur.

Dans cette dernière partie, je présenterais tout d'abord l'observation des films en microscopie optique. Puis la morphologie de la surface par MEB. Enfin, je discuterais de la qualité cristalline des films en confrontant les résultats XRD aux observations optiques effectuées auparavant.

A. Observation des films obtenus.

1. Par microscopie optique.

Quatorze échantillons sont présentés sur la figure V.20, deux correspondent à une nucléation effectuée par cristaux isolés (1168 et 1169) et les autres à des conditions conduisant à la formation de domaines.

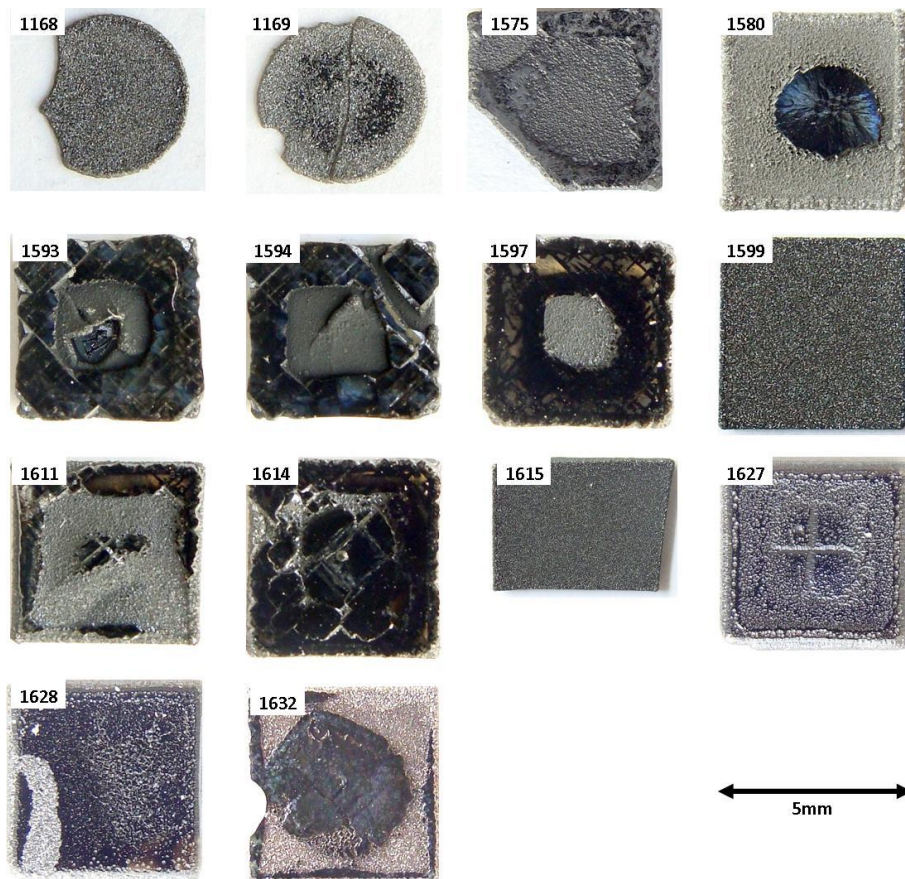


Figure V.20: Image des films de diamant mosaïque après coalescence des faces (001).

a) Nucléation par cristaux isolés.

La figure V.21 présente les échantillons 1168 et 1169 obtenus en utilisant les conditions qui engendrent des cristaux isolés épitaxiés. Ce mode de nucléation a été obtenu avec le capot qui permet de faire le contact électrique de la face d'iridium (cf. Chapitre III §III.B.1), ce qui explique leur forme circulaire. De plus, après croissance, ces films se sont décollés du substrat à cause des fortes contraintes thermiques exercées lors du refroidissement. Les films sont donc autosupportés. Le taux d'épitaxie maximal mesuré à la surface de l'échantillon 1168 (10%) est inférieur à celui observé pour l'échantillon 1169 (30%, cf. figure V.3). Pour l'échantillon 1169, la coalescence des facettes (001) en

une surface plane s'est réalisée très localement dans la zone la plus foncée de l'image 1169 (figure V.21). Un cliché MEB réalisé dans cette zone est présenté à la figure V.31. Ceci montre donc que pour la nucléation par cristaux isolés, l'obtention d'un film de diamant (001) mosaïque continu et lisse nécessite un taux d'épitaxie supérieur à 30%. Comme le révèle cette image, le taux d'épitaxie n'est pas homogène sur toute la surface de l'échantillon 1169.

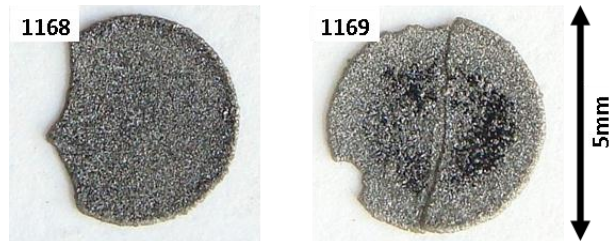


Figure V.21: Image optique des échantillons 1168 et 1169.

b) Nucléation par domaines.

(1) Rôle du capot.

La figure V.22 compare les échantillons 1580 et 1593 réalisés avec le même protocole (Tableau V.6) mis à part l'utilisation du capot pour l'échantillon 1580. L'étude MEB de l'échantillon 1580 est développée dans l'annexe D. Contrairement à la nucléation par cristaux isolés, la nucléation par domaines permet d'obtenir l'épitaxie sans l'utilisation du capot, comme le montre l'image optique de l'échantillon 1593. C'est pourquoi, dans la majorité des expériences impliquant la nucléation par domaine, j'ai fait le choix de travailler sans capot.

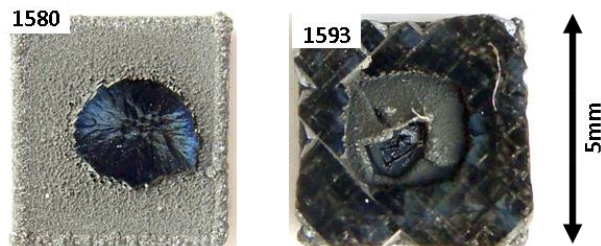


Figure V.22: Image optique des échantillons 1580 et 1593.

(2) Reproductibilité du film mosaïque.

La figure V.23 présente les images optiques des échantillons 1593 et 1594. Ces deux échantillons ont subi scrupuleusement le même protocole. On remarque immédiatement la similitude des deux échantillons: la couche de diamant mosaïque s'est formée sur les bords où le taux de couverture des domaines est le plus élevé tandis qu'au centre, il y a formation d'un film polycristallin texturé. Ceci prouve la reproductibilité du protocole.

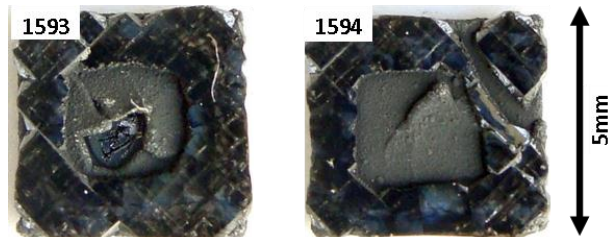


Figure V.23: Image optique des échantillons 1593 et 1594.

(3) Effet de la durée de polarisation.

Un taux de couverture minimum de l'iridium par les domaines conjugué à une croissance sans nucléation secondaire est nécessaire pour obtenir un film de diamant mosaïque. On peut ainsi chercher à augmenter le taux de couverture des domaines en prolongeant la nucléation par polarisation. La figure V.24 compare les échantillons 1593 et 1611 obtenus pour des durées de 60 et 90 minutes. Lorsque l'on effectue la croissance de l'échantillon 1611, le film de diamant épaissi est majoritairement polycristallin, seules quelques petites zones du film forment un diamant mosaïque. L'augmentation du temps de polarisation ne permet donc pas d'améliorer l'homogénéité des domaines. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du nombre de défauts non épitaxiés dans les domaines.

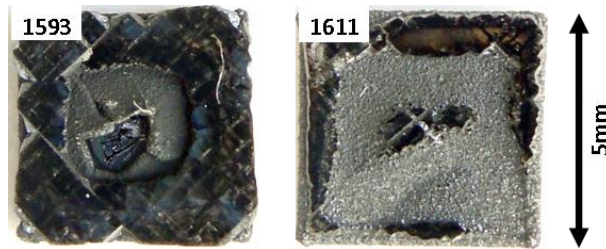


Figure V.24: Image optique des échantillons 1593 et 1611.

(4) Effet de la pression.

La figure V.25 met en vis-à-vis les échantillons 1593 et 1597. L'échantillon 1597 a été réalisé à 22mbar contre 20mbar pour l'échantillon 1593 et l'on observe une légère augmentation de l'homogénéité du film. Cependant, des essais (non présentés ici) ont été effectués à des pressions de 18mbar et 24mbar conduisant à la formation d'un film polycristallin. Cela illustre l'étroite fenêtre des conditions correspondant à la nucléation par domaines.

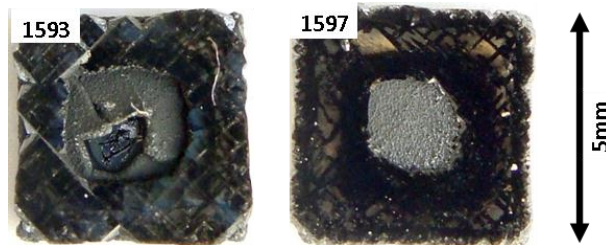


Figure V.25: Image optique des échantillons 1593 et 1597.

(5) Effet de la puissance micro-ondes.

La figure V.26 présente les images optiques des échantillons 1593 et 1614. Dans le cas de l'échantillon 1614, la puissance a été portée à 500W au lieu de 400 W. Ceci permet d'obtenir un film mosaïque couvrant presque toute la surface de l'iridium. L'augmentation de la puissance micro-onde semble la solution la plus efficace pour accroître le taux de couverture des domaines. L'accroissement de celle-ci entraîne une augmentation de la taille du plasma qui engendre l'amplification de la densité de courant ($45,8 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 500W contre $39,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ à 400W). J'ai donc décidé par la suite de conserver cette valeur de puissance micro-ondes afin de réaliser des films de diamant mosaïque.

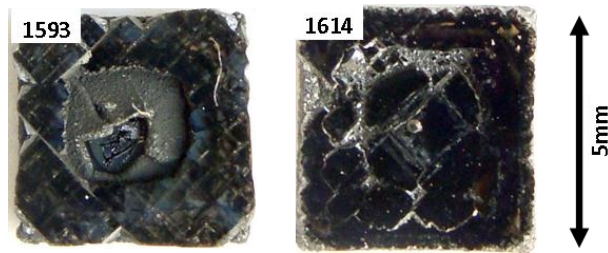


Figure V.26: Image optique des échantillons 1593 1614.

Les analyses par MEB (figure V.27) de la surface d'iridium de l'échantillon 1627 (équivalent à l'échantillon 1614) après la polarisation montre un taux de couverture proche de 100% sur les bords et au centre mais également la présence de nombreux défauts non épitaxiés à l'intérieur des domaines. L'obtention d'un film mosaïque couvrant montre ainsi que les défauts non épitaxiés n'empêche pas la formation d'un film de diamant mosaïque avec ce protocole de croissance (cf. figure V.13).

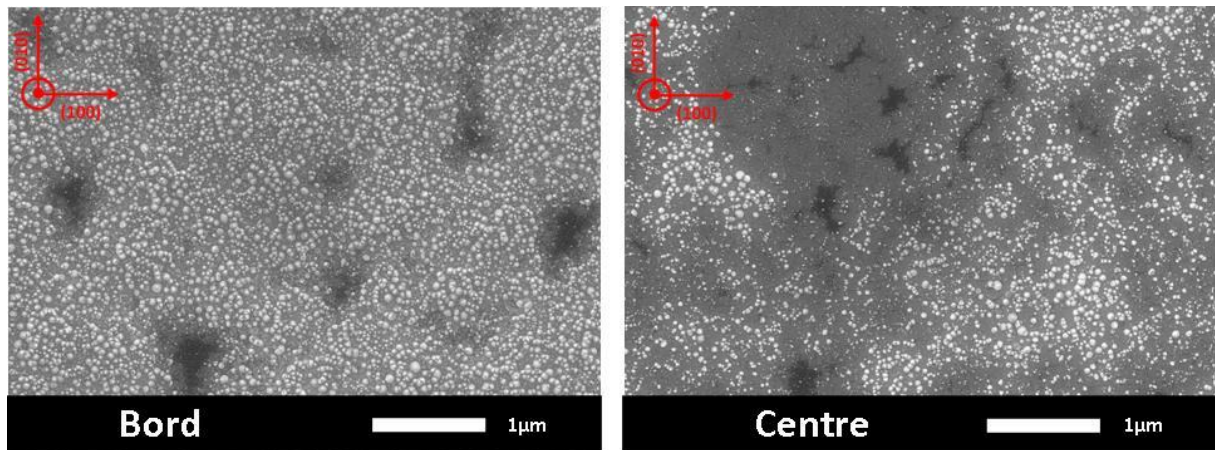


Figure V.27: Images MEB sur le bord et au centre de l'échantillon après polarisation (1627).

(6) Influence du porte-échantillon.

La figure V.28 présente les images optiques des échantillons 1593 et 1599. Lorsque l'on applique les conditions conduisant à la formation des domaines sur le porte-échantillon inox (1593) à celui en molybdène comme pour l'échantillon 1599, aucun domaine n'est visible après l'étape de nucléation. L'épaississement du film entraîne la formation d'un film polycristallin de diamant. Malgré un balayage des conditions sur ce porte-échantillon en molybdène il n'a pas été possible d'obtenir des domaines mais seulement de la nucléation par cristaux isolés. La nucléation par domaines est dépendante de la température de l'échantillon. Dans notre cas, le contrôle de la température s'effectue par le couple pression/puissance micro-ondes. En conséquence, si le porte échantillon engendre une différence de dissipation thermique (cf. chapitre IV §III.B.3), il faut adapter le couple pression/ puissance micro-ondes ce qui engendre donc une modification des conditions de polarisation. Comme nous avons pu le voir précédemment, la fenêtre de la nucléation par domaines est étroite. Le contrôle de la dissipation thermique du porte échantillon est donc un point fondamental pour l'optimisation des conditions de nucléation. Afin de s'affranchir de ces effets ou tout du moins d'en diminuer l'influence, l'utilisation d'un élément chauffant d'appoint serait un bon point de départ.

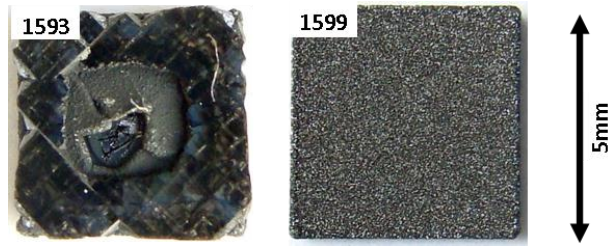


Figure V.28: Image optique des échantillons 1593 et 1599.

(7) Influence du substrat.

La figure V.29 compare les échantillons 1593 et 1615. Lorsque l'on applique les conditions de nucléation des domaines à l'échantillon 1615 qui correspond à un échantillon multicouche Ir/SrTiO₃/Si collaboration INL (cf. chapitre IV §I.B), aucun domaine n'est observé ni après la polarisation ni après croissance, le film de diamant est polycristallin (figure V.29). La dissipation thermique différente entre le silicium massif et le titanate de strontium peut là aussi être en cause. Une étude plus approfondie sera nécessaire pour transposer les conditions d'épitaxies obtenues sur de tels substrats.

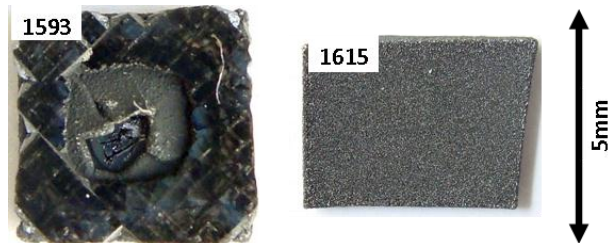


Figure V.29: Image optique des échantillons 1593 et 1615.

(8) Influence de l'anisotropie des vitesses de croissance.

La figure V.30 présente les échantillons 1614 et 1632. Pour l'échantillon 1614, la croissance correspond à une croissance séquentielle. Or, dans le cas des domaines, un fort taux d'épitaxie a été observé (Figure 6i.b). La sélection des cristaux par des conditions $\alpha=3$ pourrait ne pas être nécessaire. L'échantillon 1632 a été réalisé et sa croissance s'est déroulée selon des conditions $\alpha=1.5$ sans azote (tableau V.5 condition h). Les conditions de polarisation utilisées pour l'échantillon 1632 correspondent à celles de 1614 et 1627 (mis à part un temps de polarisation de 45 minutes pour l'échantillon 1632 au lieu de 60 minutes). Ces conditions entraînent la formation de diamant défectueux dans les domaines et en particulier sur les bords de l'échantillon (cf. figure V.27). Lors d'une croissance pouvant sélectionner les cristaux épitaxiés, le diamant défectueux est enterrés au cours de la croissance, mais dans le cas de l'échantillon 1632, les conditions de croissance n'ont pas permis de les éliminer ce qui explique la formation de diamant polycristallin sur les bords et non au centre. En présence de diamant défectueux dans les domaines, il est donc nécessaire d'appliquer une étape de sélection des cristaux épitaxiés afin obtenir un film mosaïque totalement couvrant. Ces résultats sont confirmés avec les résultats obtenus lors d'une collaboration avec le LIMHP sur la croissance haute vitesse d'un film de diamant mosaïque. Après croissance du film avec une anisotropie de vitesse de croissance $\alpha=1,5$, les analyses par MEB montrent la formation d'un film polycristallin constitué de macles de pénétration dont la formation semble être exacerbée par la présence des défauts non épitaxiés dans les domaines (cf. Annexe C).

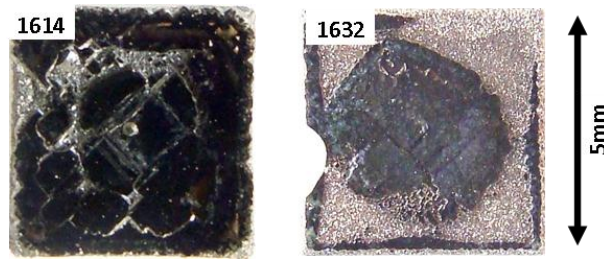


Figure V.30: Image optique des échantillons 1614 et 1632.

c) Synthèse.

L'observation macroscopique des échantillons permet de déterminer plusieurs tendances. Premièrement, pour réaliser un film de diamant mosaïque il est bien plus efficace d'utiliser la nucléation par domaines que la nucléation par cristallites isolées. Ceci est principalement lié aux taux d'épitaxie obtenus (Tableau V.4). Deuxièmement, les conditions développées pour un système porte-échantillon et échantillon ne semblent pas transposables directement à un autre système ce qui montre clairement que les conditions de nucléation dépendent de la géométrie du réacteur. Troisièmement, au contraire de la nucléation par cristaux isolés, un contact électrique en surface ne paraît pas indispensable pour la nucléation par domaine. Quatrièmement, la présence de défauts non épitaxiés dans les domaines oblige à utiliser une étape de sélection $\alpha=3$. Finalement, afin d'obtenir un film mosaïque couvrant et sans défauts dans les domaines, il reste à optimiser les conditions de polarisation en jouant sur la pression, la puissance micro-ondes, la densité de courant, la température et le durée de ce procédé.

2. Par microscopie électronique à balayage.

L'étude des surfaces en microscopie électronique à balayage permet d'étudier la coalescence des cristaux. La figure V.31 présente les surfaces de $120 \times 80 \mu\text{m}^2$ des quatorze échantillons. Dans le cas de l'échantillon 1169, obtenu avec une nucléation par cristaux isolés, il y a encore présence de joints de grains en surface. Au contraire, pour la nucléation par domaines, on ne distingue plus les cristaux, la surface est lisse. Pour les échantillons 1580, 1593, 1594 et 1632 ; la croissance s'effectue par l'avancée de macro-marches regroupées en paquet (step-bunching). Ce phénomène est connu dans le diamant pour être induit par une trop grande présence d'impuretés dans la phase gazeuse qui s'adsorbe sur le front de croissance ce qui ralentit l'avancée des marches provoquant leurs regroupements puis la formation de marches doubles puis macroscopiques [Theije00]. Dans notre cas, l'impureté majoritaire est l'azote, et cette formation de marches pour ces échantillons s'explique par des anomalies lors de la croissance. La formation de marches macroscopiques n'a néanmoins aucun effet sur la qualité cristallographique finale du film, ce phénomène entraîne seulement une rugosité plus importante. Pour les autres échantillons, c'est-à-dire 1575, 1597, 1611, 1614, 1627 et 1628 ; les conditions de croissance ne donnent pas lieu à la formation de marches macroscopiques en surface et la surface semble plus (1597, 1614, 1627) ou moins (1575, 1611, 1628) lisse. Elle est remarquablement similaire à celle qu'on obtient en homoépitaxie diamant sur diamant [Teraji02].

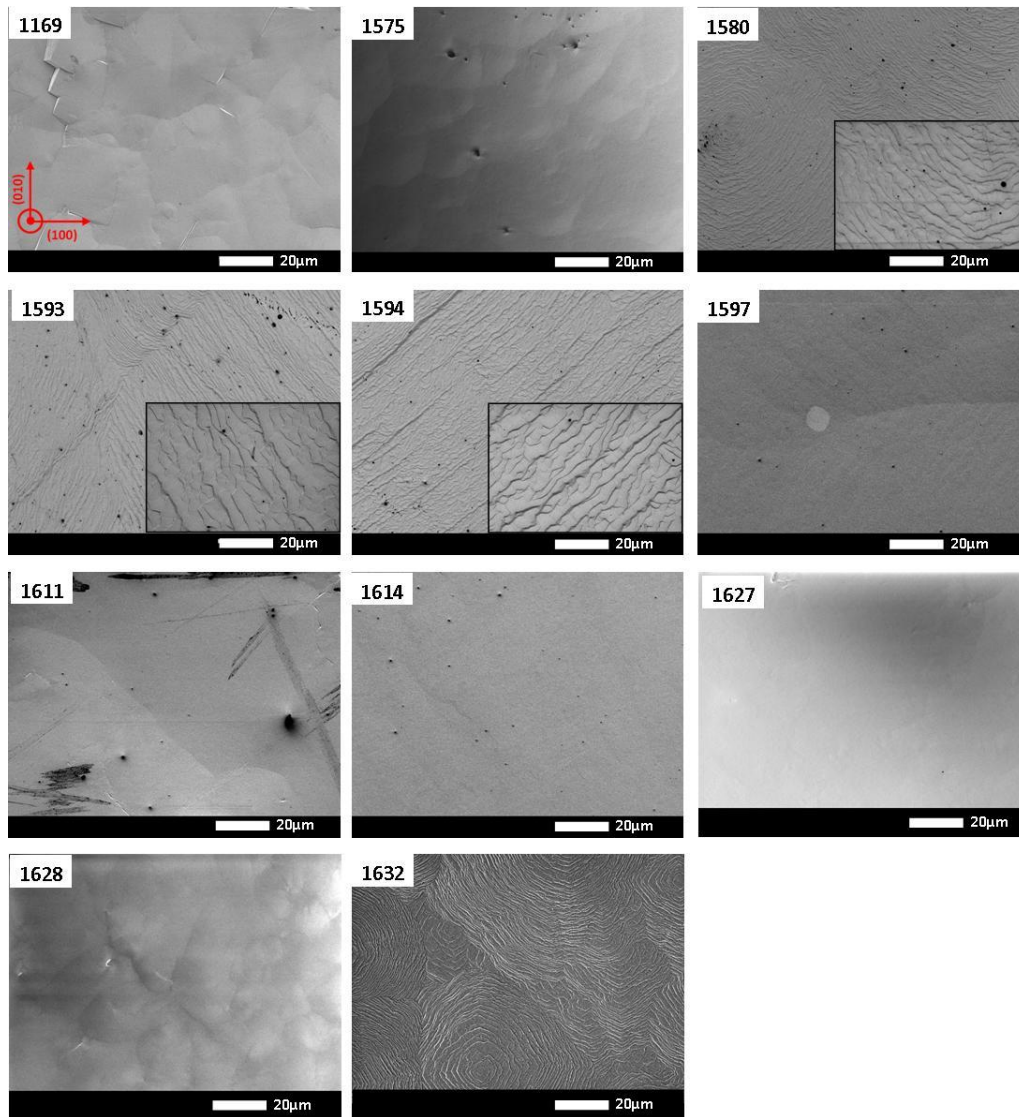


Figure V.31: Image MEB de la surface des films de diamant mosaïque après coalescence des faces (001). Les encarts correspondent à un zoom x4 de la surface par rapport à l'image originelle.

B. Mosaïcité des films de diamant épitaxiés sur iridium.

La figure V.32 présente une synthèse des mesures de diffraction X pour les différents films diamant mosaïques obtenus. Le balayage en oméga du pic (004) permet d'accéder à la désorientation polaire des cristaux par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic ; et le balayage en phi (pour $2\theta = 75.29^\circ$ $\chi = 45^\circ$) de la raie (220) nous renseigne sur la désorientation azimutale des cristaux par mesure de la largeur à mi-hauteur du pic (chapitre III §III.A). Leurs valeurs sont répertoriées dans le tableau V.6.

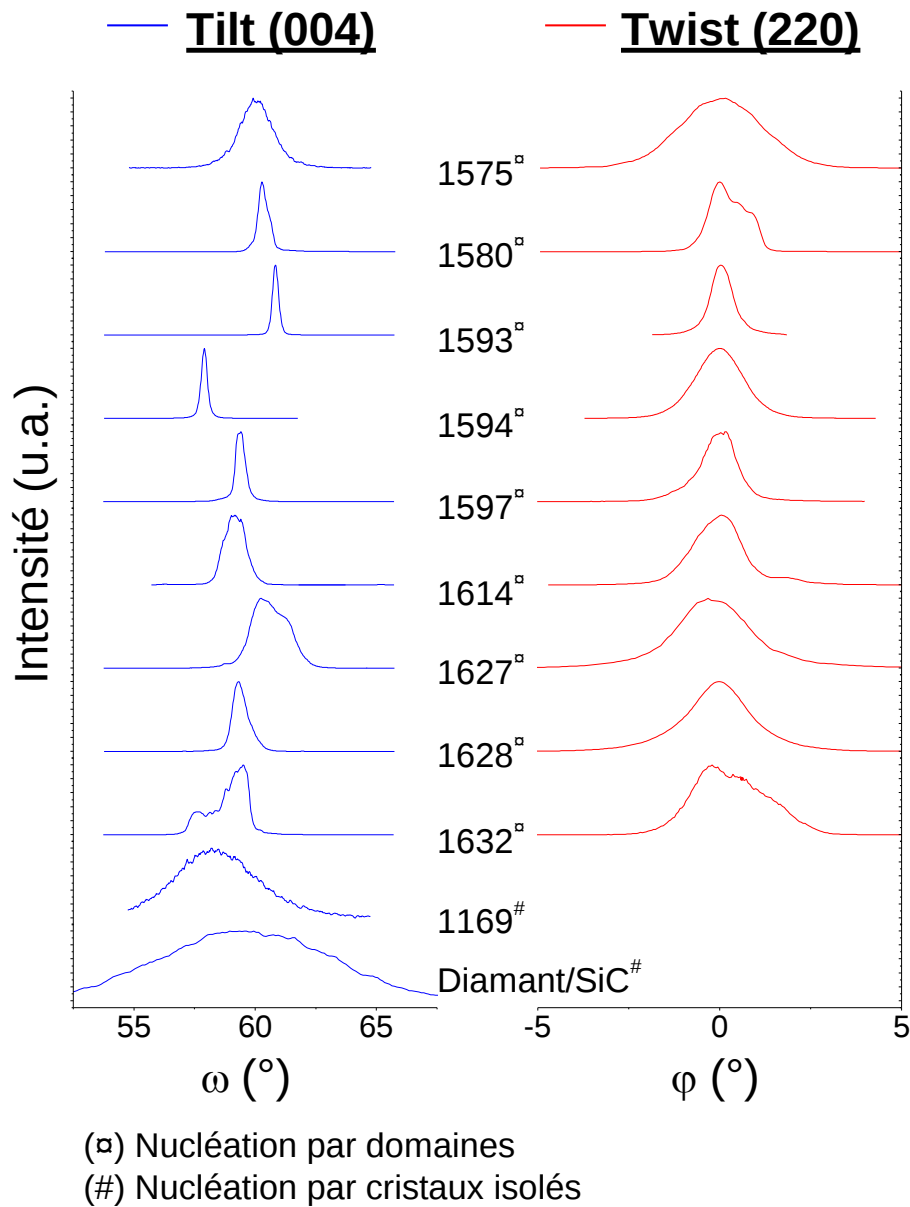


Figure V.32: (i) Désorientation polaire (tilt) obtenue par diffraction des rayons X sur la raie (004) du diamant pour $2\theta=119,49^\circ$, (ii) Désorientation azimutale (twist) obtenue par diffractions des rayons X sur la raie (220) du diamant pour $2\theta=75,29^\circ$ et à $\chi=45^\circ$.

L'échantillon 1169 (épaisseur 80 μm) donne une largeur à mi-hauteur de la raie (004) de $3,9^\circ$ ce qui est équivalent aux résultats obtenus sur silicium en optimisant les conditions de nucléation [Stoner93]. En comparaison est donné la désorientation polaire d'un film épitaxié de diamant sur carbure de silicium de 10 μm d'épaisseur réalisé dans des études précédentes au CEA (Samuel Saada et Jean-Charles Arnault), cette valeur est de $8,3^\circ$. Il faut noter que l'épaississement permet de diminuer la désorientation polaire par l'étape de sélection des cristaux épitaxiés [Schreck02] et qu'une comparaison des balayages en ω n'est vraiment pertinente qu'à épaisseur de film comparable (cf. figure V.33). Ceci laisse ainsi sous-entendre que la nucléation par cristaux isolés sur iridium donne des films de diamant de mosaïcité comparable à celle des autres hétérosubstrats.

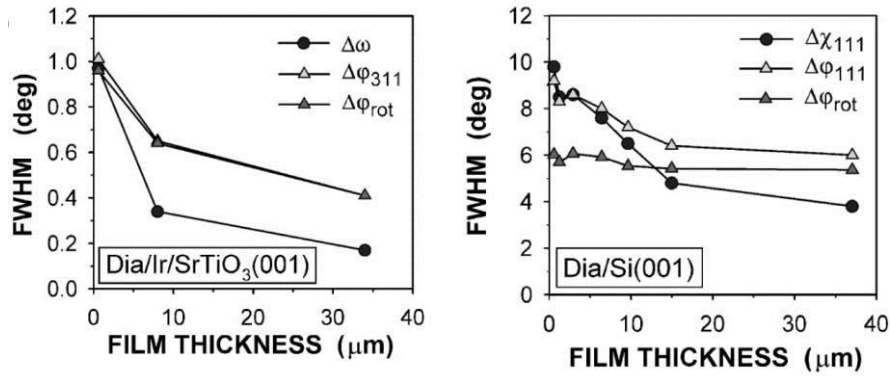


Figure V.33: Evolution du tilt et du twist pour des films diamants mosaïque sur iridium et sur silicium en fonction de l'épaisseur du film. $\Delta\omega$ et $\Delta\chi_{111}$ correspondent au tilt, $\Delta\phi_{311}$ et $\Delta\phi_{111}$ correspondent à la largeur à mi-hauteur des pics mesurés et $\Delta\phi_{rot}$ représente la composante de twist pure [Schreck02].

Dans le cas des films de diamant mosaïques obtenus par la nucléation par domaines, la valeur de la désorientation polaire est beaucoup plus faible. Pour les couches 1593 et 1594, elle est divisée par un facteur 10 c'est-à-dire 0,28° et 0,32°. Il est à noter que ces valeurs se positionnent de façon très proche de l'état de l'art (moins d'un facteur 2 en dessus des meilleurs films mosaïques sur iridium) [Fischer08]. En ce qui concerne les autres films, les valeurs de désorientations polaires sont comprises entre 0,5° (1597) et 1,8° (1627). L'augmentation de la puissance micro-ondes et du temps de polarisation, envisagée pour améliorer l'homogénéité du taux de couverture des domaines, induit une augmentation de la désorientation polaire du film et donc une diminution de la qualité cristallographique comme le montrent les échantillons 1614, 1627 et 1628 comparés à l'échantillon 1593 qui présente la meilleure qualité cristallographique.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'augmentation du temps de polarisation et de la puissance micro-ondes permettent l'augmentation du taux de couverture des domaines mais engendrent la formation diamant défectueux dans les domaines. Par le biais des conditions de croissance adaptées (c'est à dire une anisotropie des vitesses de croissance $\alpha=3$), il est possible d'enterrer ces défauts lors de la croissance afin d'obtenir un film mosaïque couvrant. Cependant, la présence de ce diamant défectueux détériore la qualité cristallographique du film diamant mosaïque.

Un dernier point à noter correspond à l'asymétrie des pics et de la position de l'intensité maximale, qui correspond à la présence de contrainte dans le matériau.

En ce qui concerne la dispersion de la désorientation azimutale, la même évolution est observable. La dispersion est toujours supérieure à celle de la désorientation polaire, dans notre cas d'un facteur 2 à 5, en bon accord avec ce qui a été reporté jusqu'ici [Schreck02]. De plus, il est possible d'obtenir des valeurs de désorientation azimutale inférieures au degré sur iridium (0.70° pour l'échantillon 1593), alors que sur les autres substrats et en particulier le silicium, cette valeur est bien supérieure et le processus de sélection ne permet pas une diminution importante avec l'épaisseur (Figure V.33) [Schreck02]. Cette différence majeure avec les autres substrats se relie également au mode particulier de nucléation qu'est la nucléation par domaine qui permettrait d'avoir des phénomènes de disclinaisons au cours de la croissance, ce mécanisme permet la coalescence des cristaux dès les premiers instants de la croissance par déformation plastique du réseau cristallin et ainsi de faire chuter les valeurs de désorientations ainsi que la quantité de joints de grain (cf. Annexe A).

L'analyse par diffraction de rayons X des films mosaïques réalisés pendant ce travail montre que la nucléation par domaines permet d'obtenir des valeurs de désorientation polaire et azimutale dans la gamme des meilleurs films présentés dans la littérature. Cependant les conditions de nucléation

jouent un rôle important dans la qualité cristallographique finale du film épais. La formation de diamant défectueux produit dans les domaines pendant l'étape de nucléation par polarisation semblent avoir un rôle important et seront sans doute à éviter à l'avenir.

C. Caractérisations optiques.

1. Spectroscopie micro-Raman.

La figure V.34 montre le spectre d'un film de diamant mosaïque après croissance dans la zone épitaxiée avec une taille de sonde micrométrique (échantillon 1593). Cet échantillon correspond à la meilleure qualité cristalline mesurée en diffraction des rayons X. Le seul pic présent correspond à celui du diamant au premier ordre à 1331cm^{-1} pour une largeur de 1.8cm^{-1} ce qui est comparable aux valeurs obtenues pour des monocristaux de diamant.

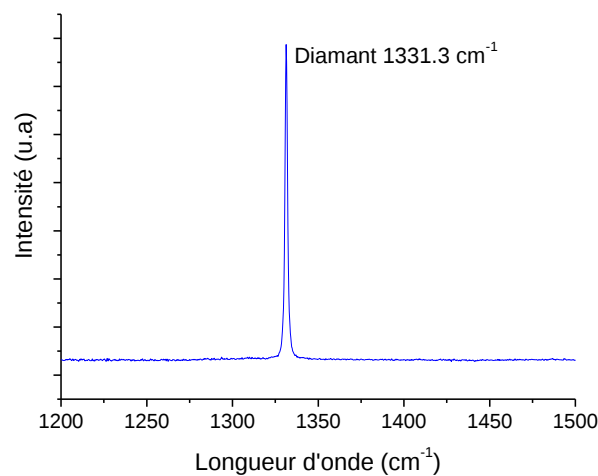


Figure V.34: Spectre micro-Raman d'un film diamant mosaïque (1593) pris au centre d'un grain.

Afin d'obtenir des informations sur l'homogénéité du film, j'ai décidé de réaliser des cartographies en micro-Raman sur cet échantillon (1593). Les résultats des cartographies de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ sont présentés sur la figure V.35 et les zones d'analyses sont repérées (i) et (ii). Ces cartographies montrent que le film de diamant mosaïque obtenu n'est pas homogène en terme de qualité structurale attestant de la présence de contraintes sans doute induites par le joint de grains [Habka10].

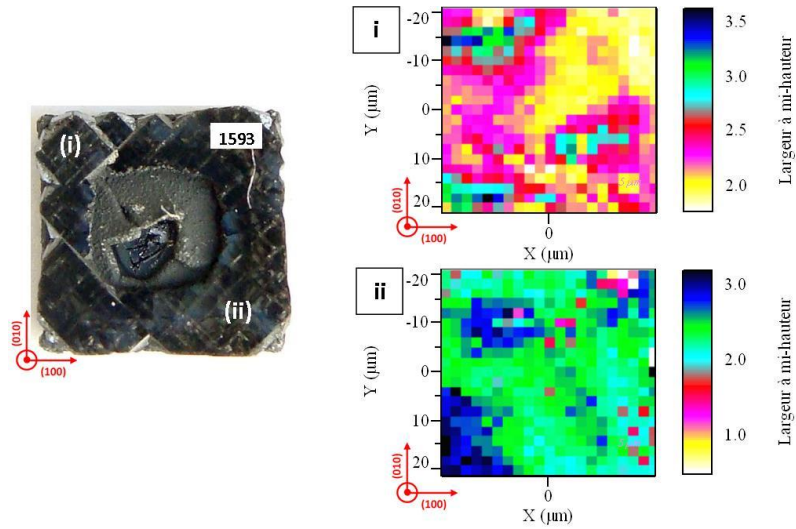


Figure V.35: Cartographies réalisées en Raman confocale de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ avec une excitation laser à 632nm pour l'échantillon 1593 dans deux zones coalescées repérées i et ii.

Les spectres Raman tirés de ces cartographies (Figure V.36) montrent qu'il existe deux types de zones contenant des défauts, une zone peu contrainte où l'on retrouve un seul pic centré autour de 1331.4cm^{-1} pour une largeur à mi-hauteur de 2.2cm^{-1} (zone jaune sur la cartographie V.35.i) et une zone contrainte qui présente un pic centré à 1331.9cm^{-1} et de largeur à mi-hauteur de 3.6cm^{-1} et qui est dédoublé probablement due à la des contraintes anisotropes dans le matériau.

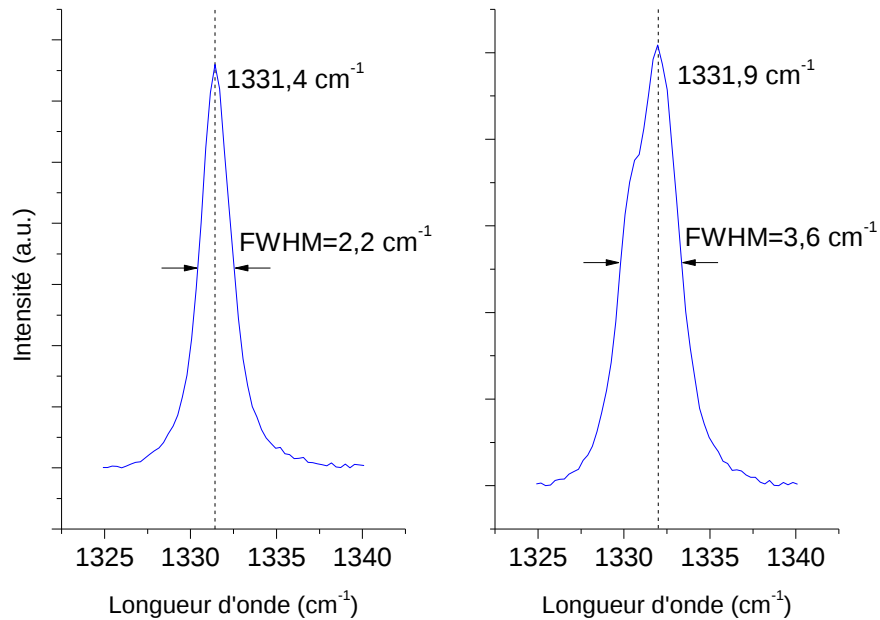


Figure V.36: Spectres Raman typiques obtenus à deux endroits différents (échantillon 1593) pour une résolution spectrale de $0,5\text{cm}^{-1}$.

2. Cathodoluminescence.

a) Spectre de cathodoluminescence.

La figure V.37 présente le spectre de cathodoluminescence pour les échantillons 1580 et 1593 qui présente la meilleure qualité cristallographique. Sur le spectre de l'échantillon 1580, on

observe une large bande vers 420nm et une luminescence de défaut profond à 575nm. Sur l'échantillon 1593, la large bande est absente et l'on retrouve par contre la luminescence à 575nm. La bande importante à 420nm est attribuée à la bande A, associée à la présence de dislocations [Kiflawi94] et plus précisément aux liaisons sp^2 le long des dislocations [Takeuchi01]. La luminescence à 575 nm est attribuée au centre NV^0 [Zaitsev], et est due à la présence d'azote en quantité notable dans le film.

Sur l'échantillon 1593, il y présence d'un pic à 235nm (100 fois moins intense que le centre NV^0) qui correspond à la recombinaison de l'exciton libre, noté FE et assistée par l'émission d'un phonon TO. La faible intensité de l'exciton libre s'explique par la présence d'azote, connue pour entrer efficacement en compétition avec les recombinaisons excitoniques, réduisant leur intensité [Sauer].

Ces analyses spectrales de cathodoluminescence nous apprennent donc que le film de diamant mosaïque contient de l'azote, ce qui n'est pas surprenant car il a été introduit dans le mélange gazeux intentionnellement lors de la croissance. Par ailleurs, elles révèlent aussi la présence de dislocations émergentes à proximité de la surface car la profondeur d'analyse est de l'ordre de $1\mu m$ (cf. chapitre III §III.C). En outre l'observation de l'exciton libre, certes faible à cause de la présence d'azote, confirme le caractère bien cristallisé du diamant réalisé. Afin de caractériser de façon plus précise les films de diamant mosaïque, il serait nécessaire de développer des conditions de croissance sans azote pour ne pas avoir une diminution de l'exciton libre du diamant.

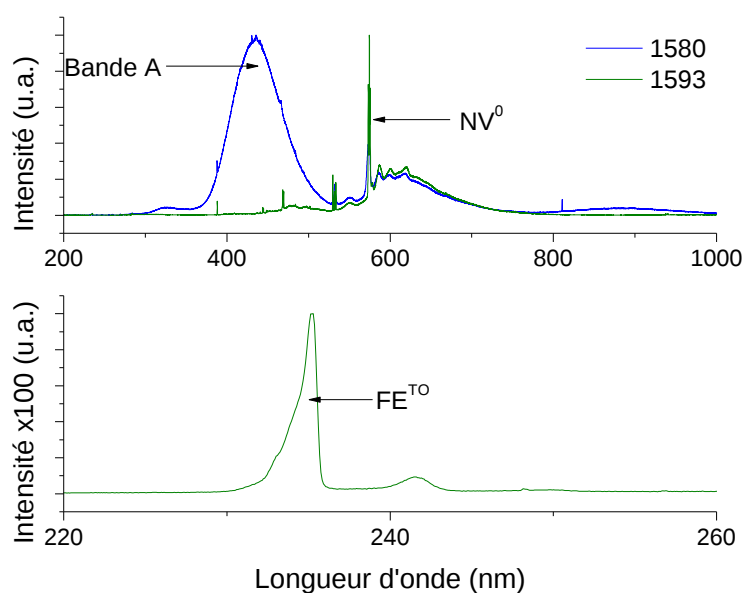


Figure V.37: Spectre global de cathodoluminescence et de l'exciton libre du diamant pour un film de diamant mosaïque à $T=100K$ pour une tension de 10 kV et un courant de sonde de 2nA.

b) Images de cathodoluminescence.

Afin de visualiser la contribution et la répartition de chaque signal dans la couche, il est intéressant d'effectuer des images de luminescence aux longueurs d'ondes correspondantes à l'exciton libre et à la bande A. Sur la figure V38, on peut observer sur les images le caractère non radiatif des joints de grain.

La figure V.39 montre elle un échantillon où la coalescence a été plus importante. Elle a abouti à une surface lisse comme on peut l'observer en électrons secondaires. Les zones sombres sur l'image de

luminescence de l'exciton libre à 235 nm sont des zones non radiatives, que l'on peut attribuer à la présence de dislocations. Ces zones noires correspondent parfois à des zones blanches (cf. flèche) sur l'image de luminescence de la bande A à 420 nm.

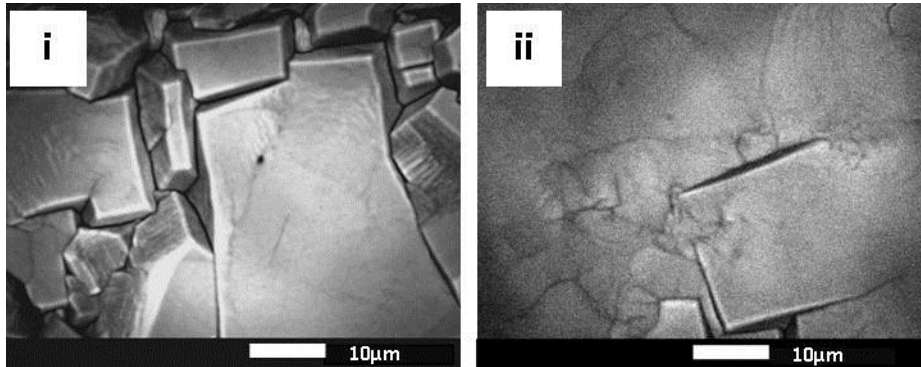


Figure V.38: Image d'intensité totale de cathodoluminescence d'un film diamant mosaïque dans (i) une zone où les grains n'ont pas coalescé (ii) coalescence partielle (échantillon 1169).

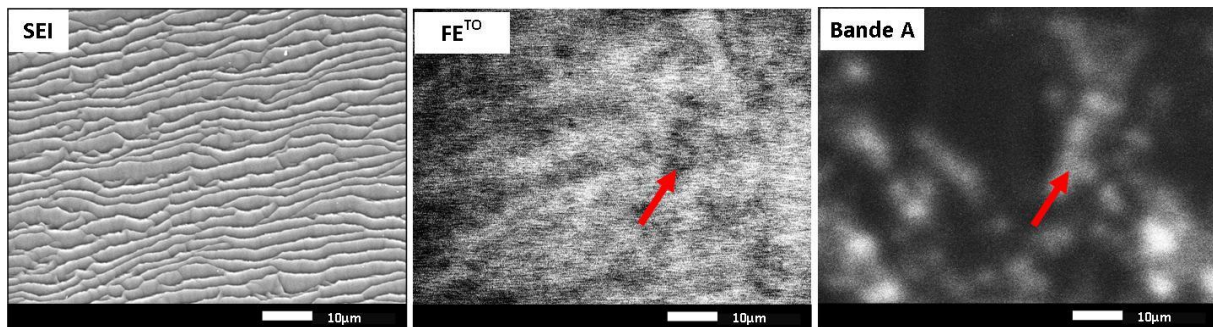


Figure V.39: Image MEB de la surface d'un film de diamant mosaïque (1593) en mode électrons secondaires et en mode cathodoluminescence à différentes longueurs d'onde.

Sous l'aspect lisse et homogène de la surface, ces images de cathodoluminescence montrent, la présence de nombreux défauts étendus, dislocations ou paquets de dislocations émergentes. Les joints de grains ne sont plus observables directement à la surface comme sur la figure V.38, mais il reste des dislocations visibles en luminescence. Malgré la coalescence des grains, des dislocations se sont donc propagées pendant la croissance jusqu'à la surface. Si elles s'avèrent pénalisantes pour les applications, des stratégies de croissance (exemple ELOG) seront à développer pour réduire leur densité à un niveau en accord avec les applications visées.

Conclusions.

Dans la première partie de ce chapitre portant sur les modes de nucléation assistée par polarisation du diamant sur l'iridium, il a été prouvé qu'il existe deux modes de nucléation permettant d'obtenir de l'épitaxie.

Le premier correspond à la **nucléation par cristaux isolés** avec une densité de 10^8 à 10^9 cm^{-2} dont une partie seulement sont en relation d'épitaxie. Au cours de la polarisation les cristaux de diamant croissent et pourraient ainsi perdre la relation d'épitaxie expliquant la nécessité d'un temps de polarisation court et d'une polarisation intermédiaire. Ce mode de nucléation correspond à ce qu'il est observé sur les autres substrats comme le silicium. Le deuxième correspond à la **nucléation par domaines** présentée dans l'état de l'art et semble être un mode spécifique à l'iridium. Les conditions de nucléation pour l'obtention des domaines sont très différentes : un temps de polarisation long (60

minutes), une tension de polarisation élevée (-300V) et une densité de puissance du plasma supérieure (400-500W / 20mbar). Les observations de ces domaines après l'étape de nucléation ne permettent pas de détecter de cristaux de diamant, pour cela il est nécessaire d'effectuer une courte croissance qui ratifie leur présence avec une densité de nucléation supérieure à $10^{11}/\text{cm}^2$ à l'intérieur des domaines. Les domaines sont des structures qui évoluent au cours de la nucléation par polarisation, la probabilité de formation d'un domaine est équivalente sur tout l'échantillon mais les inhomogénéités du plasma empêchent une croissance homogène de ceux-ci sur tout l'échantillon. Pour les deux modes, il y a formation de défauts à la surface de l'iridium. Pour la nucléation par cristaux isolés, il y a formation d'îlots d'iridium. Pour la nucléation par domaines, il y a formation de sillons et d'îlots. Lorsqu'un îlot d'iridium se trouve à l'intérieur d'un domaine, il peut y avoir formation de diamant défectueux sur ces faces latérales.

Par la suite, j'ai présenté les résultats sur le protocole de croissance pour la réalisation de film mosaïque. Après avoir optimisé le taux d'azote dans les différents réacteurs, j'ai développé des conditions de croissance permettant la sélection des cristaux de diamant épitaxié par une anisotropie de vitesse $\alpha=3$ et j'ai mis au point des conditions de croissance pour récupérer une surface (001) par le biais d'une anisotropie des vitesses de croissances $\alpha<1,5$. Cette maîtrise des deux étapes a permis la réalisation de film mosaïque de diamant.

Dans la dernière partie, nous avons pu comparer les films mosaïques obtenues en fonction du mode de nucléation. Pour la nucléation par cristaux isolés, nous avons obtenu des films majoritairement polycristallins avec des zones épitaxiés coalescés ce qui montre qu'il est nécessaire d'obtenir un taux d'épitaxie supérieur à une valeur limite de 30% afin d'obtenir un film mosaïque. Pour la nucléation par domaines, nous avons obtenu des films mosaïques couvrant majoritairement la surface malgré la présence d'une zone polycristalline centrale pour les premiers échantillons. Afin d'aboutir à un film mosaïque sans cette zone polycristalline, nous avons observé qu'il est nécessaire d'augmenter le courant de polarisation et qu'au contraire l'augmentation du temps de polarisation et/ou de la pression n'ont pas un effet positif. L'utilisation d'un porte-échantillon en molybdène ou d'un échantillon multicouche s'est conclu par la formation de film polycristallin, les conditions développées ne sont donc pas transposables à un autre système. Dans la suite de cette partie, les caractérisations structurales par diffraction des rayons X ont montré que l'amélioration de l'homogénéité par l'augmentation du courant de polarisation provoque une diminution de la qualité cristalline du film mosaïque. L'augmentation de la quantité de diamant défectueux dans les domaines semble liée à cette évolution. En effet, comme le montre la croissance d'un film mosaïque selon une anisotropie des vitesses de croissance $\alpha=1,5$, le diamant défectueux joue un rôle néfaste lors de la croissance, même si ceux-ci sont enterrés lors d'une croissance $\alpha=3$. L'analyse du meilleur film mosaïque par spectroscopie Raman montre que le matériau n'est pas homogène et qu'il y a présence de contraintes. Ces résultats Raman sont confirmés par les analyses en cathodoluminescence qui prouvent que malgré la coalescence des cristaux, les dislocations induites aux joints de grains se sont propagées pendant la croissance jusqu'à la surface.

En conclusion, il existe deux modes de nucléation du diamant sur iridium engendrant de l'épitaxie ce qui n'a jamais été clairement présenté dans la littérature, un mode classique que l'on retrouve sur les autres substrats et un mode propre à l'iridium qui correspond à la nucléation par domaines. Les observations des domaines ont clairement montré que ceux-ci évoluaient au cours de la croissance ce qui confirme se développe au cours de la polarisation et invalide la théorie de Golding et al. (cf. chapitre II §III.C). Les observations ont aussi confirmé qu'il est difficile de détecter les *nuclei* de

diamant dans les domaines après la nucléation assistée par polarisation, mais une courte croissance confirme que ceux-ci sont bien présents à la fin de l'étape de nucléation. Enfin, la nucléation par domaines s'accompagne d'une modification de l'iridium, c'est-à-dire par la formation de sillons mais surtout d'îlots d'iridium qui conjugué à un domaine engendre la formation de diamant défectueux, ce point n'a jamais été présenté dans la littérature. L'analyse des films mosaïques montre que l'avenir du diamant mosaïque passe par le contrôle de la nucléation par domaines. Ce contrôle est un travail complexe car comme nos résultats l'ont montré, augmenter l'homogénéité et le taux de couverture des domaines ne signifie pas améliorer la qualité cristalline du film.

Afin d'améliorer la qualité cristalline des films de diamant mosaïque dans le futur, plusieurs points vont être à étudier. Premièrement, comprendre le mécanisme de croissance des domaines. Nous avons vu que la densité des domaines est équivalente sur tout l'échantillon mais pas leur croissance latérale, il est probable que l'inhomogénéité de la température en surface, du plasma ou du champ électrique en soit responsable. Ainsi ce point rejoint l'une des conclusions du chapitre IV qui porte sur l'utilisation d'un système de chauffage additionnelle. Celui-ci autoriserait également à changer de portes-échantillons et de substrat sans avoir à modifier le couple puissance micro-ondes/pressions. Deuxièmement, il serait nécessaire de mieux comprendre l'origine des îlots d'iridium qui engendrent du diamant défectueux dans les domaines, pour cela il serait intéressant de contrôler l'effet de l'exposition de la surface d'iridium à un plasma hydrogène/méthane par AFM car il est possible que ces îlots se forment durant cette étape. Troisièmement, un travail important doit être réalisé sur le contrôle des étapes de croissance, pour $\alpha=3$ l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse diminuerait la formation des macles, pour la croissance $\alpha<1,5$, la mise au point de conditions de croissance sans azote serait intéressant pour les analyses en cathodoluminescence et les applications aux détecteurs. Dernièrement, la réalisation d'un film ultramince de diamant mosaïque hétéroépitaxié serait une première et permettrait sans doute de montrer le phénomène de disclinaison.

- [Arnault04]:** J.C. Arnault, F. Vonau, M. Mermoux, F. Wyczisk, P. Legagneux, *Diamond and Related Materials*, **13** (2004) p.401.
- [Müller-Sebert96]:** W. Müller-Sebert, C. Wild, N. Harris, et al., *Applied Physic letters*, **68** (1996) p.759.
- [Brisset06]:** F. Brisset, *Microscopie électronique à balayage et microanalyses*, ed. EDP Sciences, (2006), p.143-152.
- [Fischer08]:** M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **17** (2008) p.1035.
- [Habka10]:** N. Habka, J. Barjon, A. Lazea, K. Haenen, *Journal of Applied Physics*, **107** (2010) p.103531.
- [Hörmann01]:** F. Hörmann, M. Schreck, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **10** (2001) p.1617.
- [Hörmann03]:** F. Hörmann, Th. Bauer, M. Schreck, S. Gsell, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) p.350.
- [Kawato87]:** T. Kawato, K.I. Kondo, *Japanese Journal of Applied Physics*, **9** (1987) p.1429.
- [Kiflawi74]:** I. Kiflawi, A.R. Lang, *Philosophical Magazine*, **30** (1974) p.219.
- [Michler98]:** J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blank, *Journal of Applied Physics*, **83** (1998) p.187.
- [Sauer03]:** R. Sauer, *Semiconductors and semimetals* 76, (2009), chapter 8 p.379-452.
- [Sawabe96]:** A. Sawabe, K. Ohtsuka, K. Suzuki, T. Inuzuka, *Japanese Journal of Applied Physics*, **8** (1996) p.1072.
- [Schreck02]:** M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) p.676.
- [Schreck03]:** M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, B. Stritzker, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) p.262.
- [Stoner93]:** R. Stoner, S.R. Sahaïda, J.P. Bade, *Journal of Material Research*, **6** (1993) p.6.
- [Sun00]:** C. Sun, W.J. Zhang, N. Wang, et al., *Journal of Applied physics*, **88** (2000) p.3354.
- [Takeuchi01]:** D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, T. Sekiguchi, K. Kajimura, *Physical Review B*, **63** (2001) p.245328
- [Teraji02]:** T Teraji, S. Mitani, C. Wang, T. Ito, *Journal of Crystal Growth*, **235** (2002) p.287.
- [Theije00]:** F.K. de Theije, J.J. Schermer, W.J.P. van Enckevort, *Journal of Crystal Growth*, **235** (2002) p.300.
- [Wolter93]:** S.D. Wolter, B.R. Stoner, J.T. Glass, *Applied Physics Letters*, **62** (1993) p.1215.
- [Zaitsev01]:** A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*, ed. Springer, 2001.

Chapitre VI : Analyse séquentielle des modifications chimiques de la surface d'iridium lors de la nucléation assistée par polarisation

Ce chapitre a pour but d'étudier de façon séquentielle l'évolution de la surface d'iridium lors des différentes étapes de la nucléation assistée par polarisation du diamant sur l'iridium par des analyses de spectroscopies de photoélectrons X et des électrons Auger.

La première partie portera sur les modifications chimiques de la surface d'iridium lors de l'exposition à un plasma hydrogène/méthane. Les résultats obtenus montrent la présence d'une couche de carbone d'épaisseur nanométrique en surface. Nous proposerons un mécanisme expliquant sa formation. Dans un deuxième temps, nous étudierons l'évolution chimique de la surface d'iridium lors de la nucléation assistée par polarisation. Les mécanismes mis en jeu seront discutés. Enfin nous terminerons en comparant les évolutions chimiques de la surface d'iridium en fonction du mode de nucléation utilisé (par cristaux isolés ou par domaines) afin de déterminer des analogies et/ou des différences.

I.	ETUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES DE SURFACE SOUS PLASMA HYDROGENE/METHANE.	148
A.	EVOLUTION DE LA SURFACE D'IRIDIUM.	148
B.	EVOLUTION DE LA COUCHE DE CARBONE EN FONCTION DES PARAMETRES DU PLASMA HYDROGENE/METHANE.	151
C.	DISCUSSION SUR LA FORMATION DE LA COUCHE DE CARBONE.....	153
D.	MODELE POUR LA SOLUBILISATION DU CARBONE DANS L'IRIDIUM SOUS PLASMA.	156
II.	ETUDE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES DE SURFACE INDUITES PAR LA NUCLEATION ASSISTEE PAR POLARISATION POUR DIFFERENTES TENSIONS.	157
A.	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X.	157
B.	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE AUGER.	159
C.	REVELATION DE LA PRESENCE DE DIAMANT PAR UNE ETAPE DE CROISSANCE.	160
D.	DISCUSSION SUR L'EVOLUTION DE LA SURFACE D'IRIDIUM EN FONCTION DE LA TENSION DE POLARISATION.	161
III.	MODIFICATIONS CHIMIQUES DE SURFACE POUR CHACUN DES MODES DE NUCLEATION.	163
A.	NUCLEATION PAR CRISTAUX ISOLEES.	163
B.	NUCLEATION PAR DOMAINES.....	167
C.	DISCUSSION SUR LES DIFFERENCES DES MECANISMES DE NUCLEATION.	172
	CONCLUSION.....	173

I. Etude des modifications chimiques de surface sous plasma hydrogène/méthane.

A. Evolution de la surface d'iridium.

1. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X.

La figure VI.1 présente le spectre XPS global de la surface d'iridium après une exposition plasma hydrogène / méthane de 15 minutes. Par rapport à la référence de la surface d'iridium après un plasma hydrogène (cf. figure III.7 et III.8), il y a apparition de deux composantes supplémentaires, une à 284,5 eV correspondant au pic C1s du carbone et une à 532 eV attribuée au pic O1s de l'oxygène.

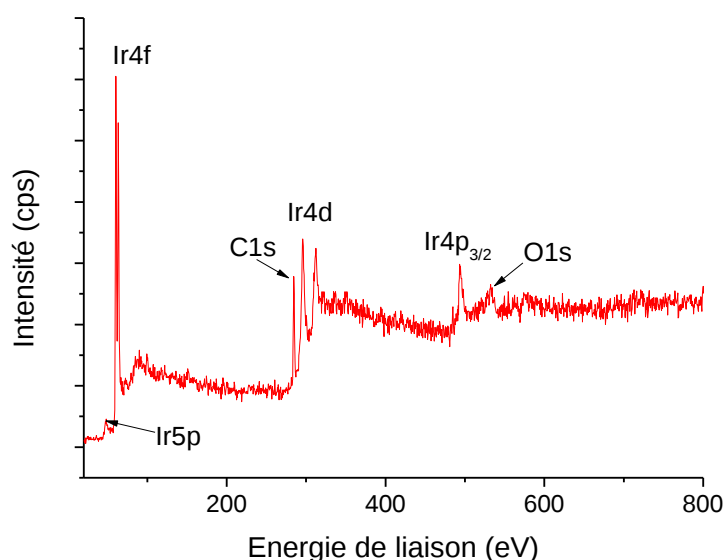


Figure VI.1: Spectre XPS global d'une surface d'iridium après un plasma hydrogène / méthane (15 min, 550W, 18mb, $[CH_4]=5\%$, 650°C, porte échantillon molybdène).

L'équation [III.10] permet d'estimer la concentration atomique du carbone et de l'oxygène à partir de l'aire des pics de photoémission. Les valeurs d'aires et de sections efficaces de photo-ionisation sont rassemblées dans le tableau VI.1. Ainsi l'application numérique donne les concentrations atomiques suivantes :

- [O]=2,5% atomique.
- [C]= 33,0% atomique.
- [Ir]=64,5% atomique.

La présence d'oxygène à une valeur proche de 2,5% atomique correspond à une contamination de la surface provenant du réacteur puisque l'échantillon a été analysé sans remise à l'air.

Tableau VI.1: Aires et sections efficaces (pour une anode Al K α) des pics majoritaires sur le spectre global (figure VI.1).

Pic	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4p _{3/2}	C1s	O1s
Aire	7568	6148	13691	8041	4891	2657	591
Section efficace (x13600 Barns) [Scolfield76]	7,78	6,12	10,90	7,51	5,59	1,00	2,93

Les doublets Ir4d et Ir4f de l'iridium et le pic C1s du carbone sont présentés à la figure VI.2. La position des pics ainsi que leur largeur à mi-hauteur (FWHM) sont données dans le tableau VI.2.

L'analyse XPS ne montre pas de modification du doublet Ir4d ni du doublet Ir4f, l'iridium n'est donc pas modifié chimiquement lors de l'exposition à un plasma hydrogène / méthane. Son état de liaison reste métallique. Le pic C1s qui apparaît après l'exposition est positionné à 284,5 eV ce qui est une valeur intermédiaire par rapport aux valeurs de référence du diamant et du graphite (cf. figure III.9 et figure III.10), de plus la largeur à mi-hauteur est plus importante c'est-à-dire 1,1eV comparée à 0,8 eV.

Les équations pour le calcul de l'épaisseur d'une couche nanométrique et couvrante (cf. équation [III.14]) permettent d'estimer l'épaisseur de la couche de carbone présente à la surface de l'iridium en effectuant le rapport des aires des pics C1s et Ir4d_{5/2} (Tableau VI.1). L'application numérique donne une épaisseur équivalente d_{eq} de : d_{eq} = 1,5 ± 0,2 nm

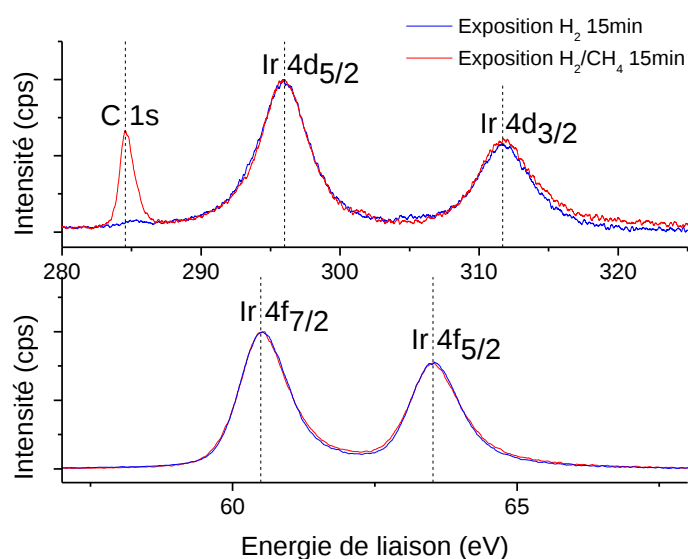
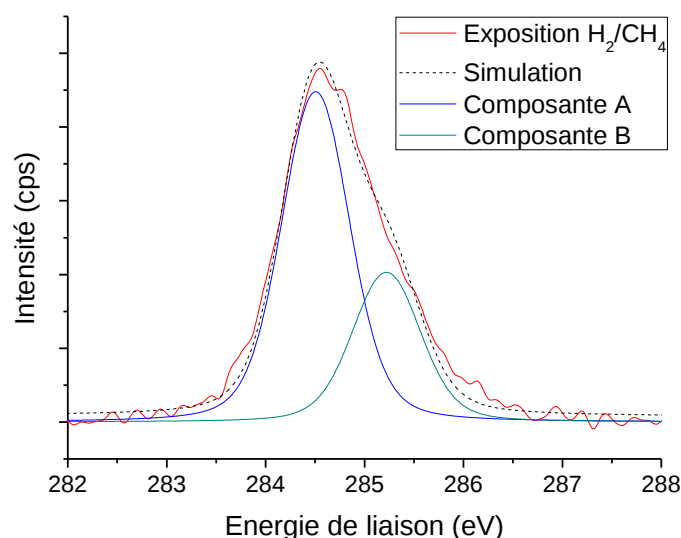


Figure VI.2: Spectre XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir_{4d} et Ir_{4f}) pour une surface d'iridium après un plasma hydrogène/méthane (15 min, 550W, 18mb, [CH₄]=5%, 650°C, porte échantillon molybdène).

Tableau VI.2: Comparaison de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après un plasma hydrogène/méthane de 15 minutes. Ces données sont comparées à celles obtenues sur la même surface exposée à un plasma hydrogène.

Pic	C1s	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}
Exposition plasma hydrogène					
Position (eV)	-	295,9±0,1	311,9±0,1	60,5±0,1	63,5±0,1
FWHM (eV)	-	4,0	4,1	1,0	1,1
Exposition plasma hydrogène /méthane					
Position (eV)	284,6±0,1	296,0±0,1	311,8±0,1	60,5±0,1	63,5±0,1
FWHM (eV)	1,1	4,0	4,2	1,0	1,1

Afin d'avoir des informations sur l'hybridation du carbone présent à la surface après l'exposition à un plasma hydrogène/méthane, la figure VI.3 présente la déconvolution du signal C1s. Pour déconvoluer le pic C1s, il est nécessaire d'introduire deux composantes avec une largeur à mi-hauteur de la gaussienne de 0,8 eV correspondant à nos conditions expérimentales. La composante A majoritaire se situe à une énergie de 284,5eV et la composante B se positionne à une énergie de liaison de 285,2eV.



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gausienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
A	0,9	284,5	0,8	69
B	0,4	285,2	0,8	31

Figure VI.3: Déconvolution du pic C1s de la figure VI.2

La position en énergie de liaison de la composante A est intermédiaire par rapport à nos références de carbone graphite et diamant (cf. figure III.9 et figure III.10). Par conséquent, elle est attribuée à des liaisons sp^2 désorganisées expliquant l'écart d'énergie avec du graphite hautement orienté (+0,4 eV) [Jackson95][Yang02]. La composante B située à 285,2eV ne peut pas correspondre au diamant puisque la nucléation est négligeable après 15 minutes d'exposition plasma sans polarisation. Elle peut être attribuée à la présence de liaisons $C-H_x$ ($x=1,2,3$) créées à la surface lors de l'exposition au plasma hydrogène / méthane. L'écart en énergie avec la composante majoritaire A est de + 0,7 eV. Un effet similaire est observé sur les surfaces de diamant hydrogénées [Ugolini92][VanHove09].

Afin de confirmer la nature graphitique du carbone, il est intéressant d'effectuer une analyse par spectroscopie Auger qui est plus sensible à l'état d'hybridation du carbone. De plus, l'épaisseur de la couche équivalente formée (1.5 nm) est proche de la profondeur d'analyse en Auger c'est-à-dire 2,0nm (cf. chapitre III §II.C.2.b).

2. Analyse par spectroscopie des électrons Auger.

La figure VI.4 présente le spectre Auger de la surface d'iridium après une exposition à un plasma hydrogène / méthane pour des énergies cinétiques comprises entre 220 et 300eV. Visuellement, ce spectre Auger se rapproche de la référence du graphite orienté. En effet, la position de P_0 et de ΔE_2 correspond à celle du graphite orienté. Cependant après l'exposition plasma, il n'est pas possible de déterminer ΔE_1 (tableau VI.3). Malgré cette absence de ΔE_1 , il est logique de conclure que le carbone se trouvant à la surface de l'iridium après l'exposition plasma est majoritairement d'hybridation sp^2 .

De plus, un autre minimum est détecté à 229eV qui correspond à une transition Auger MNN de l'iridium, ce qui indique que soit (i) la couche de carbone n'est pas couvrante, soit (ii) que l'iridium est détecté à travers une couche de carbone qui n'est pas homogène en épaisseur.

Pour une matrice de carbone majoritairement graphitique, la profondeur d'analyse calculée est de 2,0nm. Si l'on considère l'épaisseur équivalente déterminée par les analyses XPS, les deux possibilités sont alors acceptables.

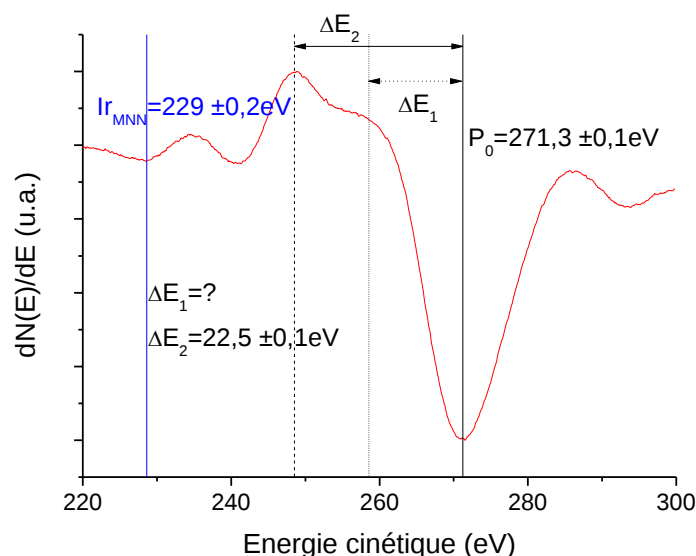


Figure VI.4: Spectre Auger d'une surface d'iridium après une exposition plasma hydrogène méthane (15 min, 550W, 18mb, [CH₄]=5%, 650°C, porte échantillon molybdène).

Tableau VI.3: Ecart en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après une exposition plasma hydrogène méthane.

	P ₀	ΔE ₁	ΔE ₂
Iridium exposé CH ₄ /H ₂	271.3 eV	-	22.5±0.1 eV
Graphite	271.5 eV	11.9 ±0.3 eV	22.8 ±0.1 eV
Diamant	269.7 eV	13.9 ±0.1 eV	19.7 ±0.3 eV

3. Discussion sur la composition de la couche de carbone en surface.

L'analyse XPS permet de déterminer qu'après l'exposition de la surface à un plasma hydrogène / méthane, il y a présence à la surface de l'iridium d'une couche de carbone de 1,5nm d'épaisseur dans l'hypothèse d'une couche couvrante et homogène. La déconvolution du niveau de cœur du carbone C1s montre que le signal est la somme de deux composantes A et B qui ne correspondent pas à nos références de graphite orienté et de diamant polycristallin. L'analyse XPS suggère la présence de graphite défectueux et de liaisons C-H_x (x=1,2,3). L'utilisation de l'Auger permet de confirmer que l'hybridation du carbone est essentiellement de type sp².

Les analyses XPS et Auger montrent que l'exposition d'une couche d'iridium à un plasma hydrogène / méthane engendre la formation d'une couche de graphitique nanométrique en surface.

B. Evolution de la couche de carbone en fonction des paramètres du plasma hydrogène/méthane.

Nous avons cherché à connaître l'influence des paramètres du plasma sur la formation de cette couche de carbone nanométrique. L'évolution de l'épaisseur de la couche de carbone a été déterminée en fonction des paramètres du plasma : le temps d'exposition, la concentration en méthane dans la phase gazeuse et la température de l'échantillon contrôlée par la densité de

puissance du plasma. La figure VI.5 présente les signaux C1s et Ir4d_{5/2} pour ces différentes expositions et le tableau VI.4 rassemble les différentes épaisseurs obtenues.

Entre chaque expérience, le substrat d'iridium est exposé à un plasma hydrogène durant 10 minutes permettant ainsi d'obtenir une surface d'iridium sans carbone.

Pour un substrat A, on n'observe pas d'évolution du signal C1s pour un temps d'exposition de 15 minutes ou de 30 minutes figure VI.5(i). L'épaisseur équivalente de la couche de carbone reste constante.

Pour un substrat B, l'évolution du pic C1s et de l'épaisseur équivalente est inexistante pour un taux de méthane passant de 5% à 10% (figure VI.5.(ii)).

Egalement pour le substrat B, la modification de la température de l'échantillon de 650°C à 750°C n'engendre aucune modification dans l'épaisseur équivalente de la couche de carbone (figure VI.5.(iii))

Pour finir, afin de vérifier que cette couche de carbone n'est pas induite par une contamination par les gaz présents dans l'environnement après l'exposition, l'une des expériences s'est terminée en ajoutant un flux d'hydrogène à un débit de 400sccm à la fin de l'expérience. Les spectres XPS obtenus sont encore une fois similaires (figure VI.5.(iv)).

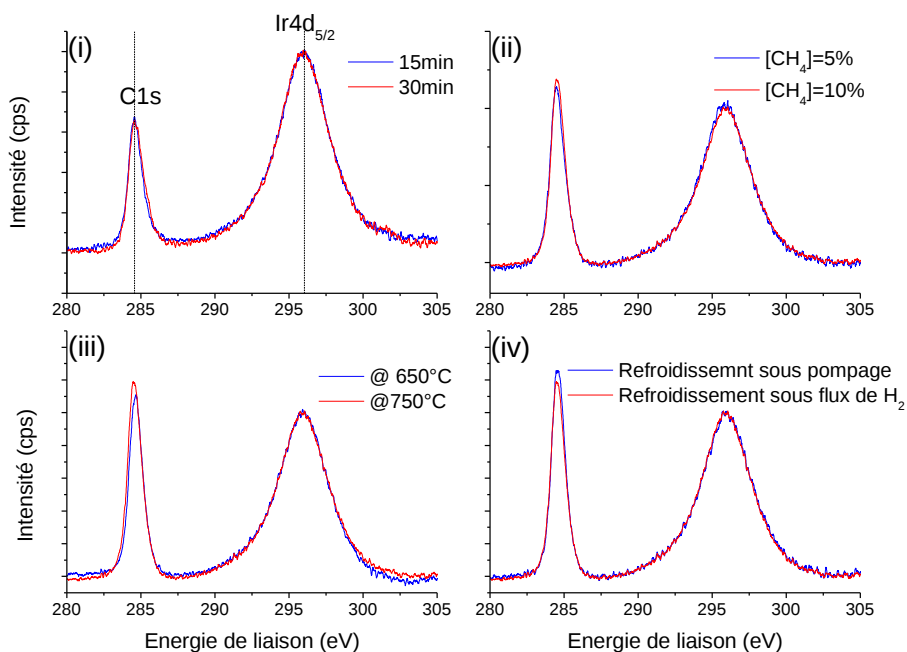


Figure VI.5: Evolution du signal C1s et Ir4d_{5/2} après une exposition plasma hydrogène méthane (550W, 18mb, 650°C porte échantillon molybdène). (i) En fonction du temps sur un substrat A, (ii) en fonction du pourcentage de méthane dans la phase gazeuse sur un substrat B, (iii) en fonction de la température en augmentant la densité de puissance sur un substrat B (550W, 30mb, 750°C porte échantillon molybdène), (iv) en fonction du mode de refroidissement utilisé sur un substrat B.

Tableau VI.4: Epaisseurs de la couche équivalente de carbone après les différentes expositions plasma.

(i)		(ii)		(iii)		(iv)	
t=15 min	d _{eq} =1,5±0,2nm	[CH ₄]=5%	d _{eq} =1,6±0,2nm	T=650°C	d _{eq} =1,6±0,2nm	Pompage	d _{eq} =1,6±0,2nm
t=30 min	d _{eq} =1,5±0,2nm	[CH ₄]=10%	d _{eq} =1,6±0,2nm	T=750°C	d _{eq} =1,6±0,2nm	Flux H ₂	d _{eq} =1,6±0,2nm

Ces analyses montrent donc que la formation de la couche nanométrique de carbone en surface de l'iridium après l'exposition à un plasma hydrogène/méthane est indépendante des paramètres du plasma. De plus la modification de la procédure de refroidissement par l'ajout d'un flux d'hydrogène permet d'affirmer que la formation de la couche de carbone n'est pas liée à une contamination de surface lors du refroidissement.

C. Discussion sur la formation de la couche de carbone.

1. Formation d'une couche de carbure d'iridium.

La première possibilité afin d'expliquer la formation d'une couche de carbone en surface est la formation d'un carbure d'iridium. Cependant le diagramme de phase de l'iridium et du carbone présenté en figure VI.6 montre qu'elle nécessite des températures de surface supérieures à 1700 K, dans notre cas nous sommes à 1000K.

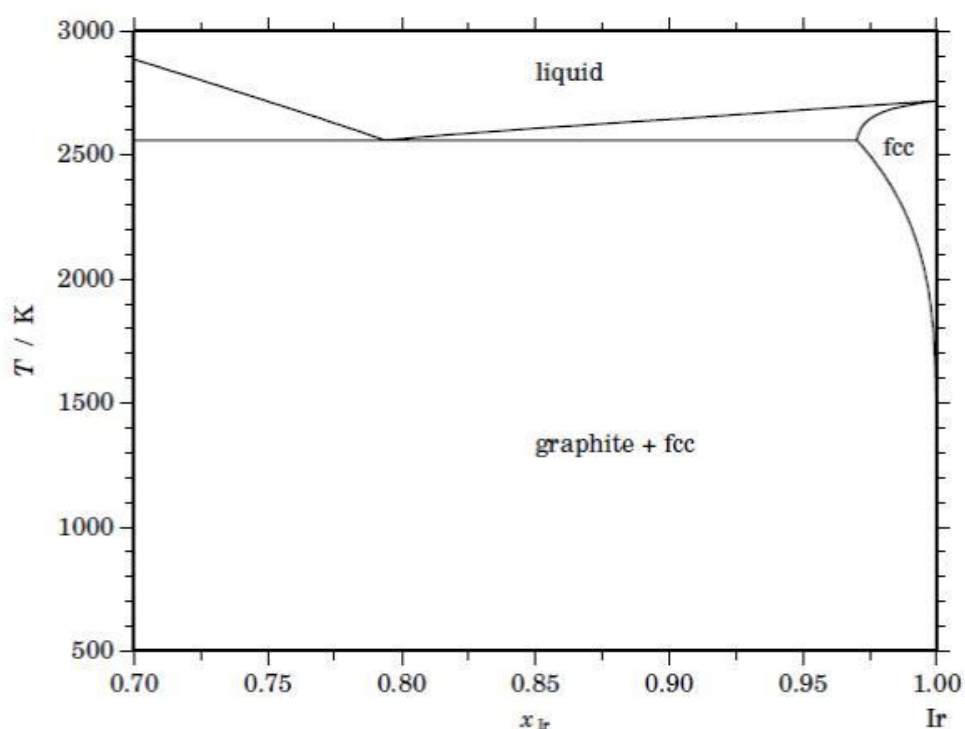


Figure VI.6: Diagramme de phase iridium carbone calculé [Massalki90].

Sous plasma, il est possible d'envisager une réactivité plus forte des ions carbonés qui pourrait alors réagir avec l'iridium pour former un carbure. Néanmoins, les analyses des spectres XPS et en particulier du doublet Ir4f (très sensible à l'état de liaison de l'iridium) ne montre pas d'évolution (cf. figure VI.2) donc aucune formation d'un éventuel carbure. Finalement, la formation d'un carbure pour expliquer l'apparition d'une couche de carbone en surface de l'iridium n'est pas possible.

2. Dépôt d'une couche de carbone sous plasma.

La deuxième hypothèse pour expliquer la formation de cette couche de carbone concerne le dépôt d'une couche de carbone au cours de l'exposition plasma. Dans ce cas, l'épaisseur de cette couche devrait dépendre des paramètres du plasma (taux de méthane, durée du plasma). Néanmoins, la modification de ces deux paramètres n'entraîne aucune variation de l'épaisseur de la couche équivalente de carbone (figure VI.5). Cette possibilité est donc écartée.

3. Formation d'une couche de contamination lors du refroidissement.

La troisième possibilité est celle d'un dépôt d'une couche de carbone issue de la condensation d'espèces carbonées à la surface de l'iridium après l'extinction du plasma. Un échantillon a été réalisé en utilisant un flux d'hydrogène intense (400sccm) dès l'extinction du plasma. La valeur de l'épaisseur équivalente de carbone est identique à celle obtenue pour un refroidissement sous pompage turbo-moléculaire (figure VI.5 (iv)). Cette possibilité est également écartée.

4. Solubilisation du carbone dans l'iridium.

La dernière possibilité est la solubilisation du carbone dans l'iridium pendant l'exposition au plasma qui ségrège ensuite à la surface lors du refroidissement pour former une couche de carbone nanométrique. En effet, l'épaisseur de la couche de carbone est indépendante des paramètres du plasma. Ceci peut correspondre à un phénomène de solubilisation pour lequel la limite de solubilité est atteinte.

Une étude a précédemment montré que le carbone se solubilise dans l'iridium avec une solubilité plus grande pour des hautes températures [Arnoult72]. Ainsi la figure VI.7 montre l'évolution de la solubilité du carbone dans l'iridium avec la température. A 650°C, la solubilité expérimentale mesurée est de 1.4×10^{-4} atome de carbone par atome d'iridium. Si l'on considère la différence de solubilité entre 20°C et 650°C issue de ces expériences, l'épaisseur de la couche de carbone ségrégée serait d'environ 0.1nm pour une couche d'iridium de 200nm.

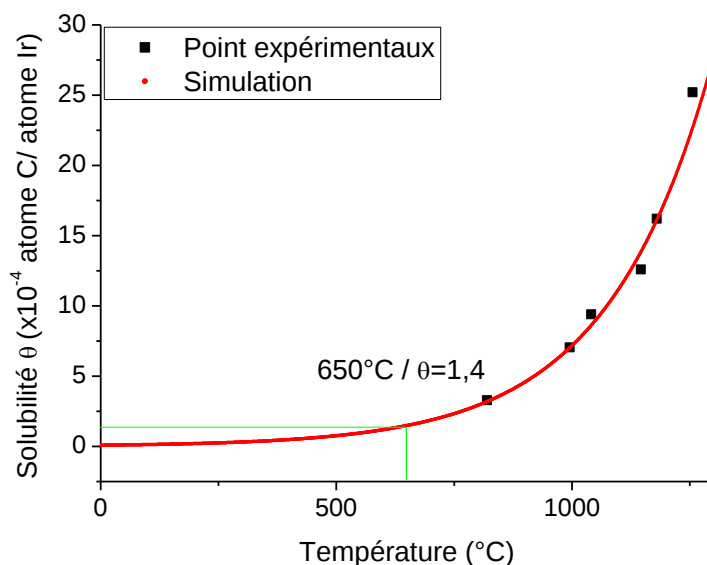


Figure VI.7: Evolution de la solubilité du carbone dans l'iridium en fonction de la température [Arnoult72].

Une étude théorique utilisant un calcul *ab initio* a montré que pour de faibles quantités de carbone, l'iridium possède un caractère singulier (figure VI.8). En effet, en dessous de 10% atomique, la dissolution du carbone dans l'iridium est énergétiquement favorable. De plus, la barrière énergétique pour qu'un carbone se place dans le site octaédrique de la maille d'iridium est de 0,86eV ce qui est équivalent à l'énergie des espèces dans un plasma non polarisé [Katai00]. En prenant cette limite de concentration (10% atomique), l'épaisseur de la couche de carbone formée lors du refroidissement serait proche de 20nm.

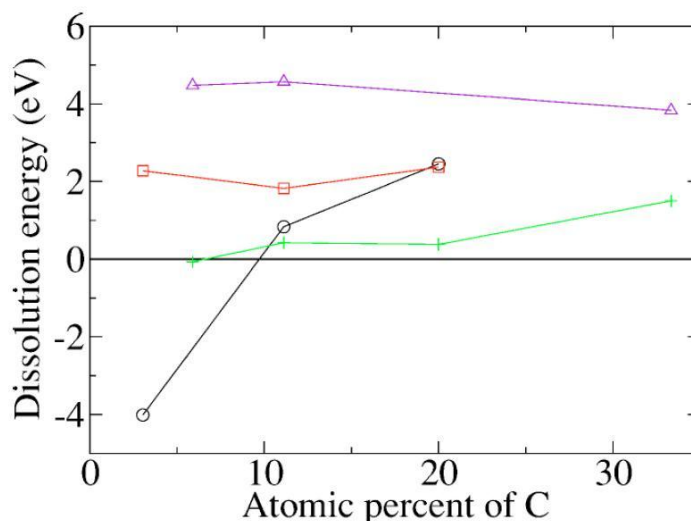


Figure VI.8: Energie de dissolution du carbone interstitiel pour différents métaux, (○) Iridium, (+) Rhénium, (□) Platine et (Δ) Silicium [Verstraete05].

Ces deux références issues de la littérature montrent que la limite de solubilité du carbone dans l'iridium est mal connue. La première valeur est très faible, la seconde calculée théoriquement donnerait une épaisseur de carbone très élevée. Notre résultat se situe entre les deux et correspondrait donc à une solubilité intermédiaire. Il faut cependant noter que nos conditions expérimentales qui correspondent à une exposition à un plasma micro-ondes sont très différentes de l'étude expérimentale précédente [Arnoult72]. Dans ce cas, des feuillets d'iridium sont chauffés dans une ampoule en silice contenant de la poudre de graphite et un gaz de transport [McLellan69]. En effet, le plasma peut entraîner une augmentation de la solubilité dans un matériau en permettant aux espèces carbonées de franchir la barrière énergétique de surface. Ceci a été récemment montré pour la diffusion du deutérium dans une matrice de diamant dopée au bore [Arnault10].

Afin de valider la présence de carbone solubilisé dans l'iridium, une analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) a été réalisée sur des couches d'iridium, l'une sans exposition plasma, l'autre avec une exposition plasma hydrogène/méthane. L'analyse des profils réalisés par SIMS nécessite de prendre des précautions. En particulier, il est difficile d'interpréter les signaux dans les 50 premiers nanomètres puisque cette zone correspond à un régime transitoire de pulvérisation. De plus, il n'a pas été possible ici de faire une quantification de la concentration de carbone dans l'iridium. En effet, la transformation de l'intensité mesurée en concentration nécessite de réaliser des étalons en implantant par exemple du C^{13} dans une matrice d'iridium et de mesurer l'intensité du signal dans les mêmes conditions opératoires. Cependant, nous pouvons discuter l'évolution d'un élément (le carbone) par rapport à un autre élément stable (l'iridium) sur la même gamme de profondeur. Ainsi, il est acceptable de comparer l'évolution du rapport de l'intensité du carbone sur l'intensité de l'iridium pour la couche d'iridium de référence et celle exposée à un plasma hydrogène/méthane, figure VI.9.

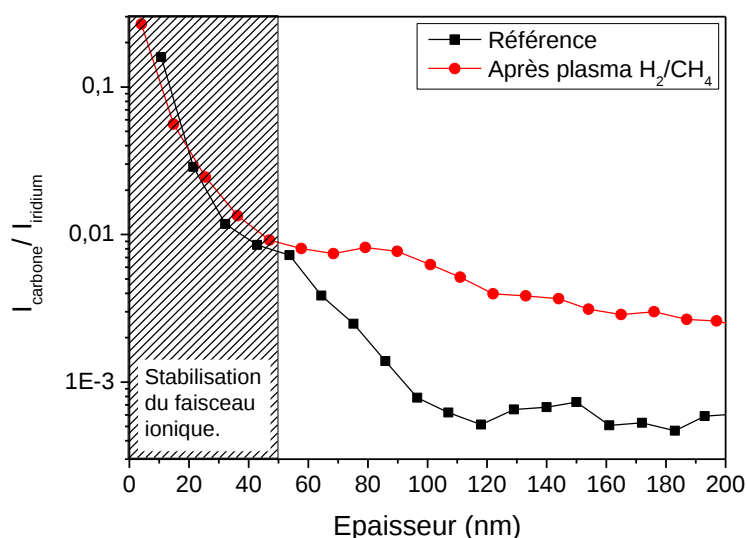


Figure VI.9: Evolution du rapport de l'intensité du carbone sur l'intensité de la matrice d'iridium mesuré en SIMS pour une couche d'iridium de référence et après une exposition de 15 minutes à un plasma hydrogène méthane.

La figure VI.9, montre qu'entre 50 et 200nm, il y a une différence du rapport $I_{\text{carbone}} / I_{\text{iridium}}$ allant jusqu'à une décade. Ceci indique que l'exposition hydrogène/ méthane plasma a permis de solubiliser du carbone dans la couche d'iridium sur toute son épaisseur et qu'une faible partie est restée présente dans la couche après refroidissement. Ces analyses SIMS confirment ainsi la diffusion du carbone dans l'iridium lors d'une exposition à un plasma hydrogène / méthane.

D. Modèle pour la solubilisation du carbone dans l'iridium sous plasma.

Les résultats expérimentaux XPS et Auger montrent la formation d'une couche nanométrique de carbone à la surface de l'iridium après une exposition plasma hydrogène / méthane selon un mécanisme en deux étapes.

- Premièrement, sous plasma, des atomes de carbone se solubilisent dans la matrice de l'iridium sous l'effet de la température.
- Deuxièmement, l'arrêt du plasma engendre un refroidissement de l'échantillon ainsi qu'une ségrégation du carbone contenu dans la matrice d'iridium. Cette ségrégation conduit à la formation de la couche de carbone graphitique en surface.
- Ce résultat est essentiel afin de mieux connaître l'état chimique de la surface d'iridium avant la nucléation assistée par polarisation. En effet, si celle-ci s'effectue sans interruption après l'exposition plasma, il ne peut y avoir de ségrégation du carbone en surface. Ainsi, au début de la nucléation assistée par polarisation, la surface d'iridium correspond à de l'iridium métallique sans trace de carbone en surface. Ce résultat apporte une description nouvelle par rapport à la littérature où les mécanismes de solubilisation du carbone dans l'iridium n'ont jamais été abordés. Cette étude a été publiée au cours de cette thèse [Chavanne11].

II. Etude des modifications chimiques de surface induites par la nucléation assistée par polarisation pour différentes tensions.

A. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X.

La figure VI.10 présente l'analyse par spectroscopie des photoélectrons du niveau de cœur C1s du carbone et de l'iridium Ir4d_{5/2}, après une étape de nucléation assistée par polarisation de 5 minutes pour 4 tensions différentes, -150V, -200V, -250V et -300V.

Quelle que soit la tension utilisée, on observe une évolution de l'intensité du pic C1s par rapport à l'étape précédente qui se traduit par une augmentation d'un facteur 1,8 à 2 de l'épaisseur de la couche équivalente de carbone à la surface de l'iridium (Tableau VI.5). Pour une tension de -150V, la position du pic C1s à 284,6eV ainsi que sa largeur à mi-hauteur de 1,0eV sont comparables à ce qui a été obtenu pour une exposition plasma hydrogène / méthane (figure VI.2 et tableau VI.2). Au-delà de -150V, il y a une évolution de la position en énergie du pic C1s et/ou de la largeur à mi-hauteur. Pour la position du pic, à -200V et -300V, il y a un déplacement de respectivement -0,4eV et -0,3eV alors qu'il n'est que de -0,1eV pour -250V. Pour la largeur à mi-hauteur, plus la tension de polarisation augmente, plus le pic s'élargit pour atteindre une largeur de 1,5eV à -300V.

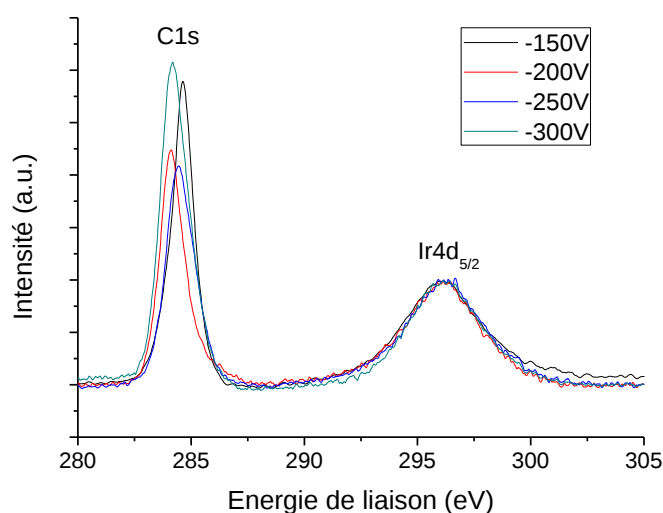


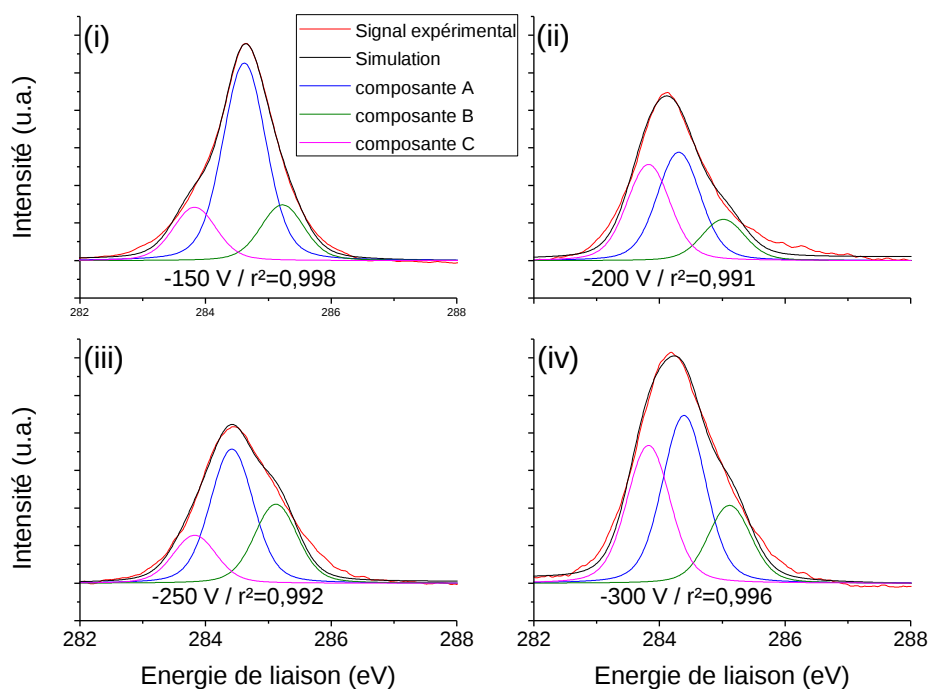
Figure VI.10: Spectres XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d_{5/2}) pour une surface d'iridium après nucléation assistée par polarisation (5 min, 550W, 18mb, [CH₄]=5%, 700°C, porte échantillon molybdène) pour quatre tensions : -150V, -200V, -250V et -300V.

Tableau VI.5 : Position et largeur à mi-hauteur pour le pic C1s ainsi que l'épaisseur équivalente de la couche de carbone.

Tension	-150V	-200V	-250V	-300V
Position C1s (eV)	284,6±0,1	284,1±0,1	284,4±0,1	284,2±0,1
FWHM (eV)	1,0	1,2	1,4	1,5
d _{eq} (nm)	2,7±0,3	2,5±0,3	2,5±0,3	2,8±0,3

Comme précédemment, une déconvolution des pics C1s effectuée pour chaque tension est présentée sur la figure VI.11. Dans les quatre cas, les composantes A et B déterminées après exposition plasma hydrogène / méthane sont présentes. On remarque que pour obtenir une déconvolution satisfaisante, il est nécessaire d'ajouter une composante C située à 283,8eV pour tous les spectres. Pour toutes les déconvolutions, le signal majoritaire reste la composante A qui

correspond à du carbone graphitique défectueux. La composante B a été attribuée précédemment à la formation de liaisons C-H_x (x=1,2,3). Compte-tenu du bombardement de la surface par des ions H⁺ et C_xH_y⁺ pendant la nucléation assistée par polarisation, l'intensité de cette composante aurait pu varier avec la tension de polarisation. Ce n'est pas ce qui est observé (figure VI.11). L'évolution la plus marquante liée à la nucléation assistée par polarisation est l'apparition de la composante C à 283,8eV qui est une signature d'un nouvel état de liaison du carbone non observé jusqu'à présent.



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
-150V				
A	2,6	284,6	0,8	65
B	0,7	285,2	0,8	18
C	0,7	283,8	0,8	17
-200V				
A	1,4	284,3	0,8	44
B	0,6	285,0	0,8	17
C	1,3	283,8	0,8	39
-250V				
A	1,8	284,4	0,8	51
B	1,0	285,1	0,8	30
C	0,6	283,8	0,8	19
-300V				
A	2,2	284,4	0,8	43
B	1,0	285,1	0,8	20
C	1,8	283,8	0,8	35

Figure VI.11: Déconvolution des spectres XPS de la figure VI.10 pour les différentes tensions, (i) -150V, (ii) -200V, (iii) -250V, (iv) -300V, les déconvolutions ont été ajustées afin d'obtenir un coefficient de détermination $r^2 > 0,99$.

Les équations [III.7] et [III.8] du chapitre III montrent que la position d'un pic est dépendante de l'environnement et/ou des liaisons chimiques qui peuvent se former. La figure VI.12 qui regroupe les spectres XPS du doublet Ir4f montre un déplacement en énergie du doublet à partir de -200V mais aucune modification de l'écart en énergie des composantes des doublets. Ce déplacement de + 0,3 eV pour une tension de - 300 V, tend à prouver qu'il y a eu une modification des premiers nanomètres de l'iridium après polarisation. Ce résultat couplé à l'apparition de la composante C au niveau de cœur C1s du carbone suggère une modification de l'environnement chimique de l'iridium. Un effet similaire a déjà été observé dans la littérature pour une concentration de carbone croissante dans une matrice de germanium [Vilcarromero98].

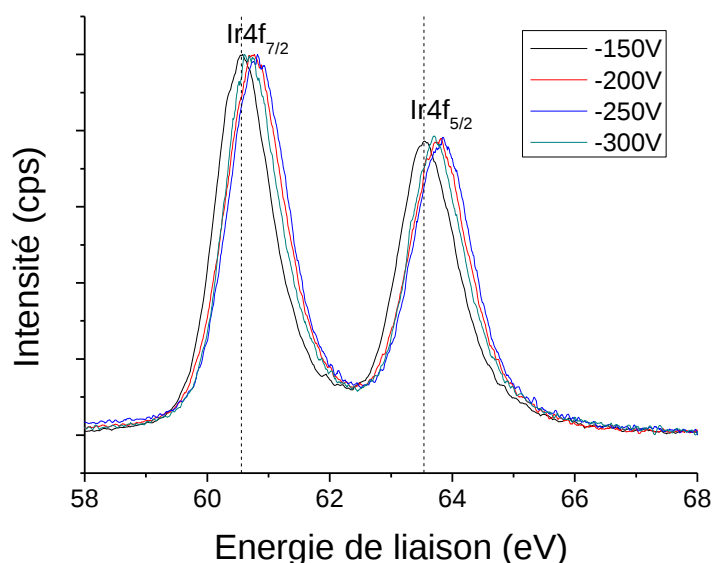


Figure VI.12: Spectre XPS du doublet Ir4f pour quatre tensions, -150V, -200V, -250V et -300V.

Tableau V.1: Position des pics du doublet Ir4f en fonction de la tension de polarisation.

Tension	-150V	-200V	-250V	-300V
Ir4f _{7/2} (eV)	60,5	60,7	60,8	60,8
Ir4f _{5/2} (eV)	63,5	63,7	63,8	63,8

B. Analyse par spectroscopie Auger.

La figure VI.13 présente l'analyse Auger après cette étape de 5 minutes pour 4 tensions différentes, -150V, -200V, -250V et -300V. Précédemment, nous avons vu que l'épaisseur équivalente de la couche de carbone est comprise entre 2.5nm et 2.8nm ce qui donc supérieur à la profondeur d'analyse sondée en Auger qui est de 2,0nm. Dans ce cas, l'analyse Auger permet de sonder la partie la plus superficielle de la couche de carbone. La comparaison des spectres Auger avec les références de diamant et de graphite HOPG (cf. figures III.16 et III.17) montre que les spectres sont plus proches de celui de la référence graphite HOPG. Cependant, la valeur de ΔE_2 diminue significativement (- 1.2 eV par rapport à la référence graphite HOPG). Cette diminution est plus importante pour des tensions supérieures ou égales à -200V. Pour ΔE_1 , comme pour l'exposition à un plasma hydrogène/méthane, il n'est pas possible de le mesurer.

Cette diminution de ΔE_2 pour des tensions supérieures ou égale à -200V montre une modification de l'état d'hybridation du carbone sur les premiers nanomètres. Cependant, les spectres Auger ne permettent pas de mettre en évidence l'apparition de diamant sp^3 .

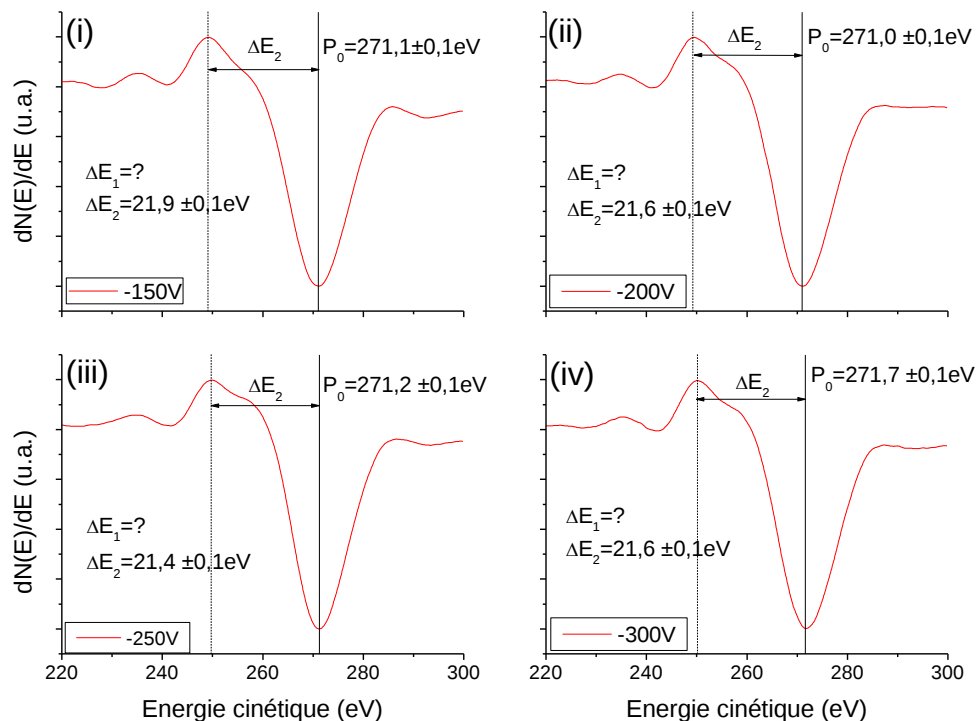


Figure VI.13: Spectres Auger de la surface d'iridium après nucléation par polarisation pour quatre tensions, (i) -150V, (ii) -200V, (iii) -250V et (iv) -300V.

Tableau VI.7: Ecart en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation pour quatre tensions, -150V, -200V, -250V et -300V.

	P_0	ΔE_1	ΔE_2
-150V	271,1 eV	-	21,9 $\pm$ 0,1 eV
-200V	271,0 eV	-	21,6 $\pm$ 0,1 eV
-250V	271,2 eV	-	21,4 $\pm$ 0,1 eV
-300V	271,7 eV	-	21,6 $\pm$ 0,1 eV
Graphite	271,5 eV	11,9 $\pm$ 0,3 eV	22,8 $\pm$ 0,1 eV
Diamant	269,7 eV	13,9 $\pm$ 0,1 eV	19,7 $\pm$ 0,3 eV

C. Révélation de la présence de diamant par une étape de croissance.

La figure VI.14 présente la surface de l'iridium des quatre échantillons précédents observés au MEB après une courte croissance. Pour une tension de polarisation de -200V et -250V, on observe la formation de cristaux isolés à la surface alors que pour des tensions de -150V et -300V, la densité de nucléation correspond à la nucléation résiduelle ($<10^6$ cristaux/cm²). Le tableau VI.8 rassemble les informations sur la densité de nucléation.

Ces observations montrent donc que pour une tension de polarisation comprise entre -200V et -300V, il y a nucléation de diamant selon le mode de cristaux isolés avec des densités de nucléation de $1,7 \times 10^9$ et $3,2 \times 10^8$ cristaux/cm², respectivement. Par contre, d'après les résultats obtenus pour -150V et -300V, il n'y a pas d'effet significatif sur la nucléation. De plus, sur aucun de ces échantillons, il n'a été possible de détecter des cristaux de diamant en relation d'épitaxie avec le substrat d'iridium.

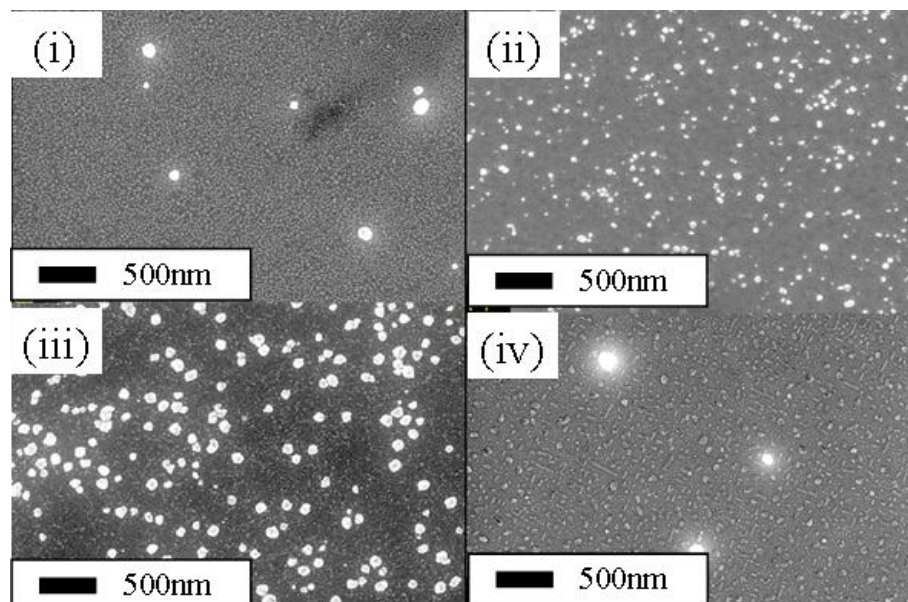


Figure VI.14: Observations par microscopie électronique à balayage de la surface d'iridium après une étape de croissance pour quatre tensions de polarisation, (i) -150V, (ii) -200V, (iii) -250V et (iv) -300V.

Tableau VI.8: Evolution de la densité de nucléation après croissance en fonction de la tension de polarisation.

Tension	-150V	-200V	-250V	-300V
Densité de nucléation (.cm ⁻²)	<10 ⁶	$1,7 \times 10^9$	$3,2 \times 10^8$	<10 ⁶

D. Discussion sur l'évolution de la surface d'iridium en fonction de la tension de polarisation.

Les analyses XPS montrent que l'étape de polarisation entraîne une augmentation de l'épaisseur équivalente de la couche de carbone en surface de l'iridium et qu'il y a apparition d'un nouvel état de liaison du carbone correspondant à la composante C située à 283.8eV. Le déplacement en énergie du doublet Ir4f montre qu'il y a également eu une modification de l'environnement chimique de l'iridium après la polarisation. Les analyses Auger prouvent que la couche superficielle de carbone est majoritairement graphitique et qu'elle présente des caractéristiques proches de celle obtenue après exposition à un plasma hydrogène / méthane.

L'unique possibilité pour expliquer ces évolutions est un phénomène d'implantation du carbone dans les premiers nanomètres de l'iridium formant alors un complexe métastable Ir-C lors de la nucléation par polarisation. Au cours du chapitre IV, nous avons montré que l'énergie des ions carbone pour un plasma hydrogène / méthane polarisé est proche de 50 à 60 eV (chapitre IV §IV.A.4). Des simulations TRIM (figure VI.15) montrent que pour une gamme d'énergie inférieure à 100 eV, la profondeur d'implantation du carbone dans l'iridium est typiquement inférieure à 2 nm.

Précédemment dans ce chapitre, nous avons montré que l'exposition d'une couche d'iridium à un plasma hydrogène /méthane engendre une solubilisation du carbone puis la ségrégation d'une couche graphitique inhomogène d'épaisseur inférieure à 2nm lors du refroidissement. Cet effet de ségrégation est encore présent lors du refroidissement de l'échantillon après l'étape de nucléation assistée par polarisation à condition que le carbone implanté dans les premiers nanomètres de la couche n'agissent pas comme une barrière pour la remontée du carbone jusqu'à la surface.

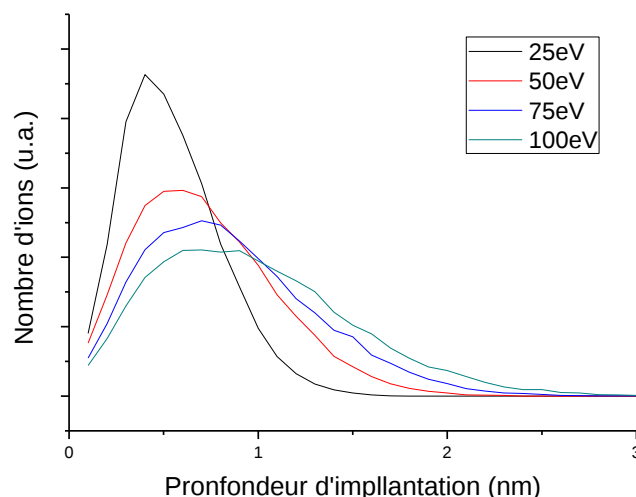


Figure VI.15: Simulation TRIM de l'implantation du carbone dans une matrice d'iridium pour différentes énergies.

L'XPS est donc particulièrement adapté pour mesurer ces deux effets puisque la profondeur analysée estimée est comprise entre 3.3 et 4,0nm selon la matrice (cf. chapitre III §II.C.2.a). Le phénomène d'implantation superficielle explique l'augmentation de l'épaisseur de la couche de carbone équivalente observée lors de la nucléation assistée par polarisation. L'implantation du carbone s'effectue dès que les ions carbonés possèdent une énergie suffisante pour s'implanter. D'après nos résultats, ce phénomène a lieu pour les quatre tensions de polarisation avec l'apparition de la composante C. Cependant, cette implantation du carbone ne conduit pas forcément à la nucléation du diamant sur l'iridium. En effet, l'observation des surfaces après une courte croissance montre que pour des tensions trop faibles ou trop fortes, il n'y a pas de nucléation. Pour une tension de -150V, l'énergie des ions est probablement insuffisante pour former des *nuclei* de diamant, alors qu'à -300V, le bombardement par des ions plus énergétiques pourrait induire la destruction des *nuclei*.

Ces résultats sont nouveaux. Aucune étude, à ce jour, n'a analysé de façon aussi précise l'évolution de la surface de l'iridium avant et après nucléation assistée par polarisation. Trois points importants sont à retenir:

- (i) premièrement, lors de la nucléation assistée par polarisation, les ions positifs du plasma vont s'implanter dans les premiers nanomètres de l'iridium conduisant à une modification de son environnement chimique (composante C en XPS).
- (ii) deuxièmement, d'après nos résultats Auger, l'état d'hybridation de la couche de carbone en surface après l'étape de nucléation par polarisation est proche du graphite comme celui obtenu après un plasma hydrogène/ méthane. Ceci suggère que la ségrégation du carbone dissous à la surface soit possible malgré le carbone implanté.

(iii) enfin, les résultats montrent que pour la nucléation assistée par polarisation, deux mécanismes principaux sont à prendre en compte pour expliquer l'évolution de la chimie de surface :

- L'implantation d'ions carbonés issus du plasma dans l'iridium.
- le bombardement de la surface par des espèces positives $C_xH_y^+$ qui peut conduire à la nucléation de cristaux isolés non épitaxiés.

III. Modifications chimiques de surface pour chacun des modes de nucléation.

A. Nucléation par cristaux isolés.

1. Analyse par spectroscopie de photoélectrons X.

a) Après nucléation assistée par polarisation.

La figure VI.16 présente l'évolution du signal XPS après la nucléation par cristaux isolés. L'apparition de la composante C à 283,8 eV engendre un déplacement du pic C1s de -0,5eV qui correspond à du carbone implanté dans l'iridium. Cet effet engendre un déplacement opposé de +0,3eV du doublet Ir4f et l'augmentation de la couche équivalente de carbone de 1,5nm à 2,5nm.

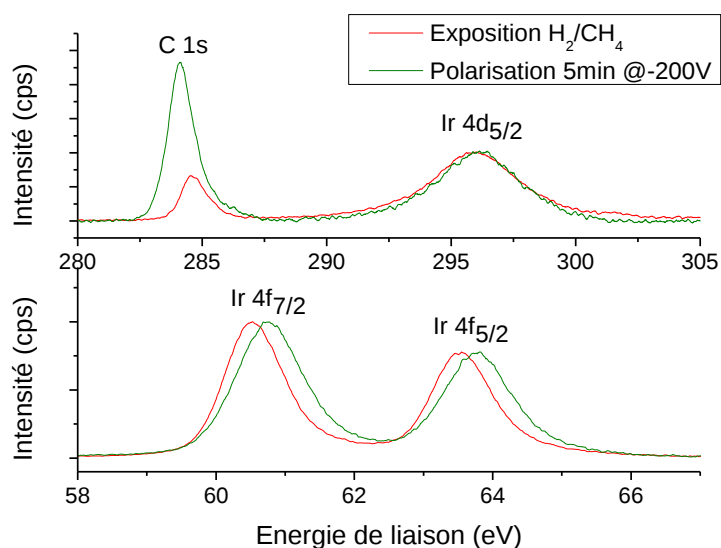
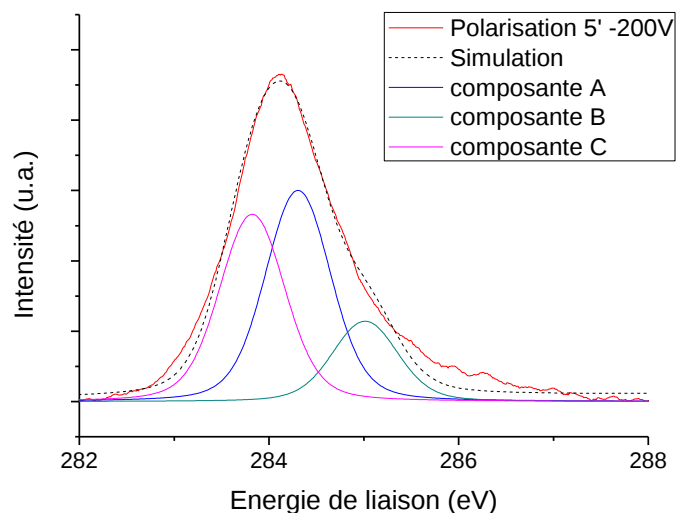


Figure VI.16: Spectres XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des cristaux isolés (5 min, -200V, 550W, 18mb, [CH₄]=5%, 700°C, porte échantillon molybdène).

Tableau VI.9: Position et largeur à mi-hauteur des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des cristaux isolés.

Pic	C1s	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}
Exposition plasma hydrogène/méthane					
Position (eV)	284,6±0,1	296,0±0,1	311,8±0,1	60,5±0,1	63,5±0,1
FWHM (eV)	1,1	4,0	4,2	1	1,1
Nucléation par polarisation					
Position (eV)	284,1±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,8±0,1	63,8±0,1
FWHM (eV)	1,3	4	4,1	1	1,1

La déconvolution du pic C1s après l'étape de nucléation assistée par polarisation incluant les trois composantes discutées dans la partie précédente est présentée en figure VI.17.



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
A	1,4	284,3	0,8	44
B	0,6	285,0	0,8	17
C	1,3	283,8	0,8	39

Figure VI.17: Déconvolution du pic C1s après la nucléation assistée par polarisation de la figure VI.16.

b) Après une étape de croissance.

La figure VI.18 présente l'évolution du signal XPS après croissance. Il y a un déplacement du pic C1s vers les énergies de liaison supérieures (+ 0,9 eV) à 285,0eV. La position du doublet Ir4f est inchangée (Tableau VI.10). La déconvolution du spectre XPS (figure VI.19) montre la diminution de la composante C qui passe de 39% à 5% de l'aire totale, une stabilisation de la composante A et une augmentation de la composante B de 17% à 50%. Ce dernier résultat peut s'expliquer par la présence de diamant en surface (figure VI.14(ii)), compte tenu de la référence XPS de diamant (cf. figure III.10).

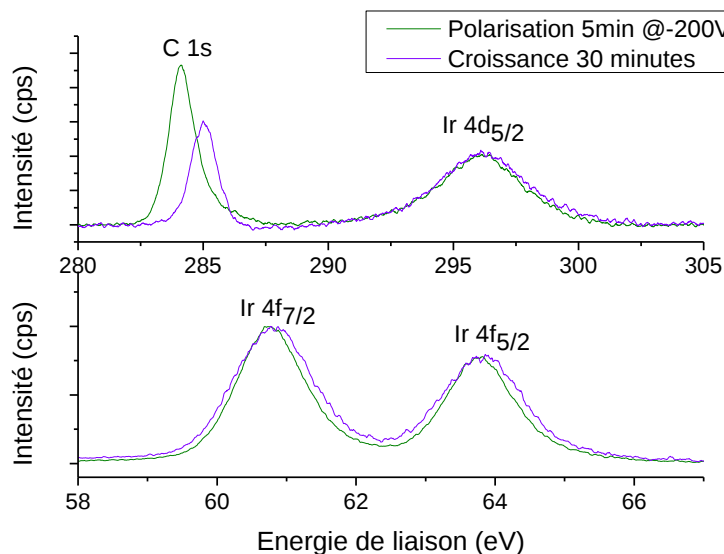
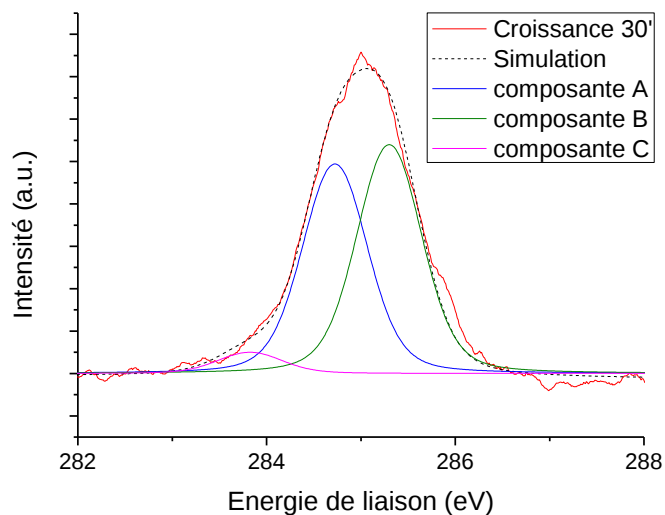


Figure VI.18: Spectre XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après croissance des cristaux isolés (chapitre IV tableau 5 condition b)

Tableau VI.10: Position et largeur à mi-hauteur des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après croissance des cristaux isolés (chapitre IV tableau 5 condition b).

Pic	C1s	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}
Nucléation par polarisation					
Position (eV)	284,1±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,8±0,1	63,8±0,1
FWHM (eV)	1,3	4,0	4,1	1,0	1,1
Croissance 30 minutes					
Position (eV)	285,0±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,8±0,1	63,8±0,1
FWHM (eV)	1,2	4,0	4,1	1,0	1,1



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
A	2,6	284,6	0,8	45
B	0,7	285,2	0,8	50
C	0,7	283,8	0,8	5

Figure VI.19: Déconvolution du pic C1s après l'étape de croissance de la figure VI.18.

2. Analyse par spectroscopie Auger.

a) Après nucléation assistée par polarisation.

La figure VI.20 présente le spectre Auger de la surface d'iridium après nucléation assistée par polarisation engendrant la formation de cristaux isolés. L'aspect visuel du spectre est proche de celui obtenu pour une exposition à un plasma hydrogène / méthane (cf. figure VI.4) malgré un déplacement en énergie de l'écart au minimum ΔE_2 de -0,9eV par rapport à la référence HOPG. La probable formation d'une couche de carbone ségrégée en surface après refroidissement empêcherait la détection des cristaux de diamant en surface et l'apparition d'une composante sp^3 sur le signal Auger.

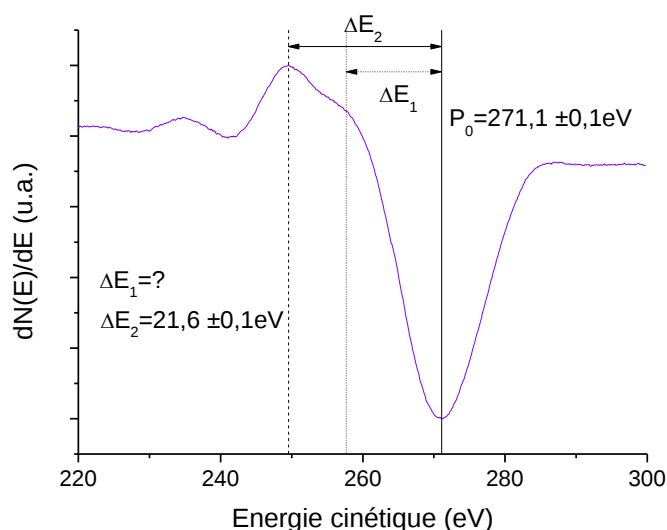


Figure VI.20: Spectre Auger de la surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des cristaux isolés (5 min, -200V, 550W, 18mb, $[CH_4]=5\%$, 700°C, porte échantillon molybdène).

Tableau VI.11: Ecart en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des cristaux isolés.

	P_0	ΔE_1	ΔE_2
5' -200V	271.1 eV	-	21.6 $\pm$ 0.1 eV
Iridium exposé CH_4/H_2	271.3 eV	-	22.5 $\pm$ 0.1 eV
Graphite	271.5 eV	11.9 $\pm$ 0.3 eV	22.8 $\pm$ 0.1 eV
Diamant	269.7 eV	13.9 $\pm$ 0.1 eV	19.7 $\pm$ 0.3 eV

b) Après une étape de croissance.

La figure VI.21 présente le spectre Auger de la surface d'iridium après la croissance des cristaux isolés. Le signal est visuellement proche de la référence graphitique, ΔE_2 est même supérieur à la valeur du graphite (cf. tableau VI.12). Cependant, il est ici possible de mesurer une composante ΔE_1 qui correspond en énergie à la valeur du diamant. Toutefois, la faible amplitude de ce maximum engendre une erreur de mesure plus grande de l'ordre de ± 0.4 eV. On détecte donc bien la présence de diamant à la surface après 30 minutes de croissance sur le spectre Auger. Il faut aussi noter la présence d'une transition MNN de l'iridium à 229eV qui prouve que la surface est partiellement couverte par les cristaux de diamant comme le montre l'observation au MEB (cf. figure VI.15.(ii)).

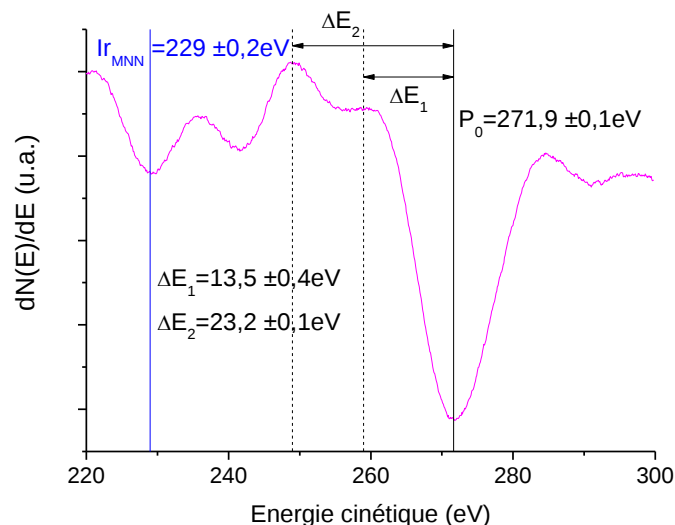


Figure VI.21: Spectre Auger de la surface d'iridium après croissance des cristaux isolés.

Tableau VI.12: Ecart en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après croissance des cristaux isolés.

	P_0	ΔE_1	ΔE_2
5' -200V + croissance		$13.5 \pm 0.4 \text{ eV}$	$23.2 \pm 0.1 \text{ eV}$
Graphite	271.5 eV	$11.9 \pm 0.3 \text{ eV}$	$22.8 \pm 0.1 \text{ eV}$
Diamant	269.7 eV	$13.9 \pm 0.1 \text{ eV}$	$19.7 \pm 0.3 \text{ eV}$

3. Synthèse.

L'ajout de la tension de polarisation entraîne l'implantation du carbone dans les premiers nanomètres de l'iridium comme nous l'avons vu précédemment. Cette implantation est accompagnée du bombardement de la surface par les ions positifs issus du plasma. Le couplage de ces mécanismes conduit à la formation de *nuclei* de diamant à la surface de l'iridium. La présence de diamant ne peut être détectée avant une étape de croissance. Ceci peut s'expliquer par le faible volume de diamant sondé juste après la nucléation assistée par polarisation. Les images MEB le confirment avec un taux de couverture faible de 6,5% après l'étape de croissance (cf. figure VI.14.ii). La formation d'une couche de carbone ségrégée en surface peut aussi masquer la présence des cristaux de diamant. Après croissance, comme le montrent les analyses XPS et Auger, le diamant coexiste avec du carbone graphitique.

B. Nucléation par domaines.

1. Analyse par spectroscopie des photoélectrons X.

a) Après nucléation assistée par polarisation.

La figure VI.22 présente l'évolution du signal XPS après la nucléation par domaines. On observe que le pic C1s est positionné à une énergie de 284,1eV et qu'il est plus intense que pour la nucléation par cristaux isolés. Il correspond à une couche de carbone équivalente de 5.6nm soit deux fois l'épaisseur calculée pour une exposition de 5 minutes à -300V (cf. tableau VI.5). La déconvolution du spectre C1s (cf. figure VI.23) montre que dans ces conditions de nucléation, la couche de carbone est composée majoritairement de la composante A et de la composante C. En revanche, on ne

retrouve pas ici le déplacement en énergie du doublet Ir4f (cf. figure IV.22), alors que la composante C représente 50% de l'aire totale.

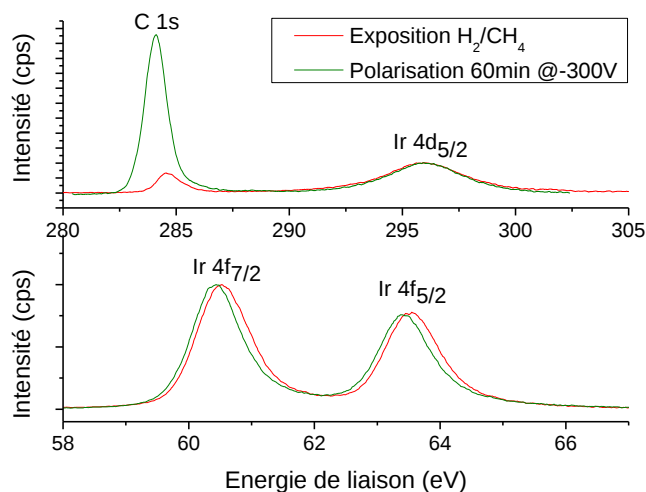
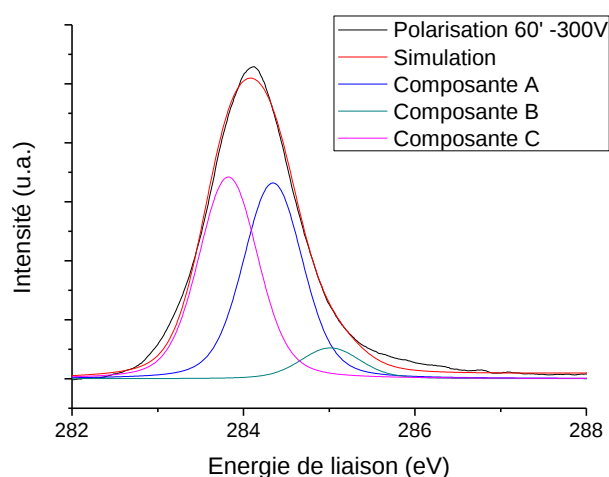


Figure VI.22: Spectre XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des domaines (60 min, -300V, 400W, 20mb, [CH₄]=4%, 700°C, porte échantillon inox).

Tableau VI.13: Position et largeur à mi-hauteur des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des domaines.

Pic	C1s	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}
Exposition plasma hydrogène méthane					
Position (eV)	284,6±0,1	296,0±0,1	311,8±0,1	60,5±0,1	63,5±0,1
FWHM (eV)	1,1	4,0	4,2	1	1,1
Nucléation par polarisation					
Position (eV)	284,1±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,4±0,1	63,4±0,1
FWHM (eV)	1,1	4	4,1	1	1,1



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale(%)
A	2,6	284,6	0,8	45
B	0,7	285,2	0,8	5
C	0,7	283,8	0,8	50

Figure VI.23: Déconvolution du pic C1s de la figure 23.

b) Après une étape de croissance.

La figure VI.24 présente l'évolution du signal XPS après 5 minutes de croissance sur les domaines. On observe le même effet que pour les cristaux isolés c'est-à-dire un déplacement de +0,7eV (284,1eV vers 284,8eV) du pic C1s vers la position de la référence diamant (285,0eV). La position du doublet Ir4f reste à la position correspondant à l'iridium métallique. La déconvolution du pic C1s (cf. figure VI.25) montre qu'après croissance, la composante B est majoritaire (85% de l'aire totale). La figure VI.26 présente la surface de l'iridium observée par MEB de la surface d'iridium couverte à 70% par des domaines après 5 minutes de croissance. Contrairement à l'analyse MEB qui ne permet pas d'observer la présence de cristaux de diamant (cf. chapitre V §I.B), l'analyse XPS permet de conclure qu'après une courte croissance les domaines sont essentiellement composés de diamant.

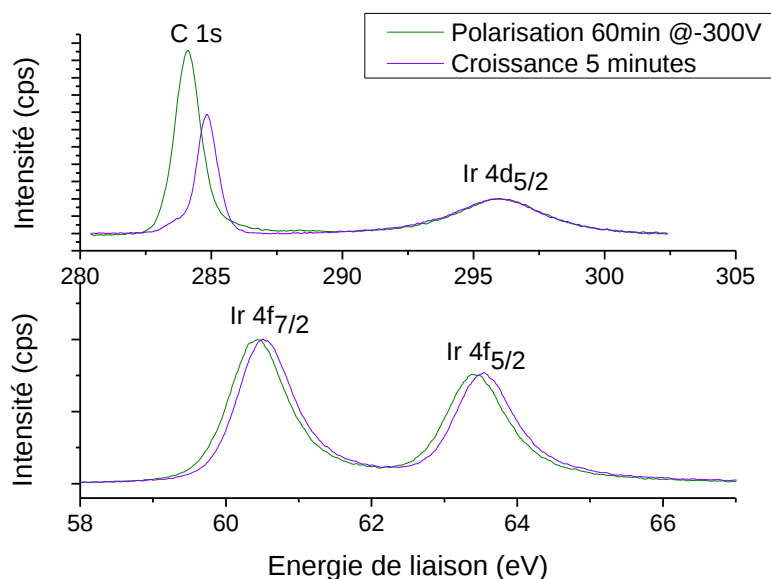
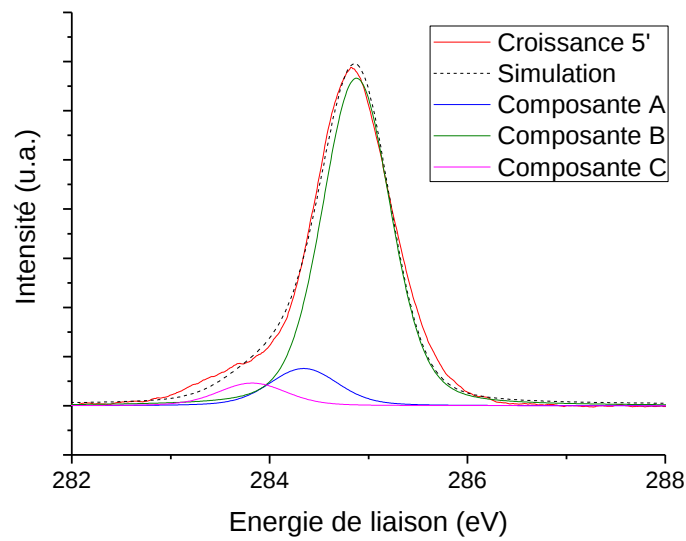


Figure VI.24: Spectres XPS des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après croissance des domaines (chapitre V tableau 5 condition b).

Tableau VI.14: Position et largeur à mi-hauteur des niveaux de cœur du carbone (C1s) et de l'iridium (Ir4d et Ir4f) pour une surface d'iridium après croissance des domaines.

Pic	C1s	Ir4d _{5/2}	Ir4d _{3/2}	Ir4f _{7/2}	Ir4f _{5/2}
Nucléation par domaine					
Position (eV)	284,1±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,4±0,1	63,4±0,1
FWHM (eV)	1,1	4	4,1	1	1,1
Croissance 30 minutes					
Position (eV)	284,8±0,1	296,1±0,1	311,8±0,1	60,5±0,1	63,5±0,1
FWHM (eV)	1,1	4	4,1	1	1,1



Composante	Amplitude (cps)	Position (eV)	FWHM _{gaussienne} (eV)	Pourcentage de l'aire totale (%)
A	0,4	284,5	0,8	10
B	3,3	285,1	0,8	85
C	0,2	283,8	0,8	5

Figure VI.25: Déconvolution du pic C1s après une courte croissance de la figure VI.24.

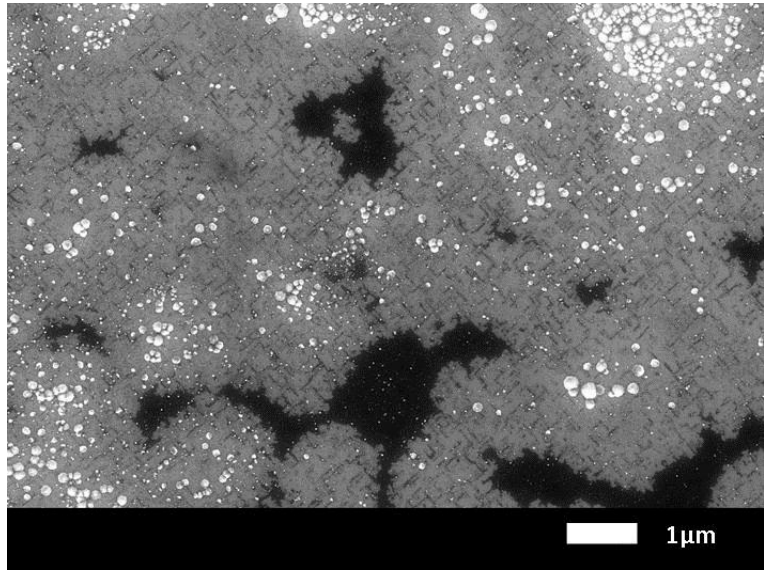


Figure VI.26: Image MEB de la surface d'iridium après nucléation par domaine suivie d'une croissance de 5 minutes.

2. Analyse par spectroscopie Auger.

a) Après nucléation assistée par polarisation.

La figure VI.27 présente le spectre Auger après nucléation par domaines. Comme pour la nucléation par cristaux isolés, le signal est proche de celui obtenu pour une exposition à un plasma hydrogène / méthane (cf. figure VI.4). Le maximum ΔE_2 est déplacé de -0,8eV par rapport à l'étape hydrogène / méthane et ΔE_1 n'est pas identifiable (cf. tableau VI.15). La probable formation d'une

couche de carbone ségrégée en surface combinée à la taille nanométrique supposée des cristaux de diamant après la nucléation par polarisation dans les domaines ne permettent pas la détection d'une composante sp^3 à ce stade.

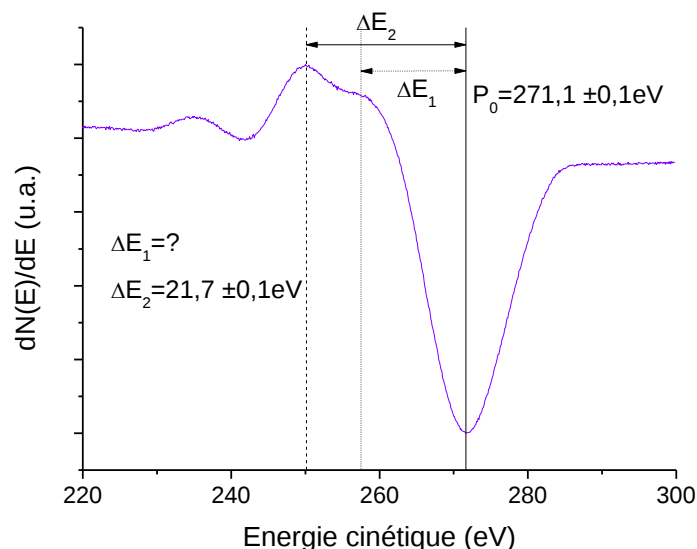


Figure VI.27: Spectre Auger de la surface d'iridium après nucléation par polarisation de domaine (60 min, -300V, 400W, 20mb, $[CH_4]=4\%$, 700°C, porte échantillon inox).

Tableau VI.15: Ecart en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après nucléation par polarisation engendrant des domaines.

	P_0	ΔE_1	ΔE_2
60' -300V	271,1 eV	-	21,7 ± 0,1 eV
Iridium exposé CH_4/H_2	271,3 eV	-	22,5 ± 0,1 eV
Graphite	271,5 eV	11,9 ± 0,3 eV	22,8 ± 0,1 eV
Diamant	269,7 eV	13,9 ± 0,1 eV	19,7 ± 0,3 eV

b) Après croissance.

La figure VI.28 présente le spectre Auger après 5 minutes de croissance. Contrairement à la nucléation par cristaux isolés, le signal correspond à la référence diamant. Dans ce cas, le pic correspondant à ΔE_1 est intense et son écart par rapport à P_0 est comparable à la référence diamant (Tableau VI.16). Les mesures Auger sont donc en bon accord avec les observations XPS qui montrent que les domaines sont essentiellement constitués de diamant. Ceci peut s'expliquer par le taux de couverture élevé des domaines sur la surface d'iridium (cf. chapitre V §I.B.3).

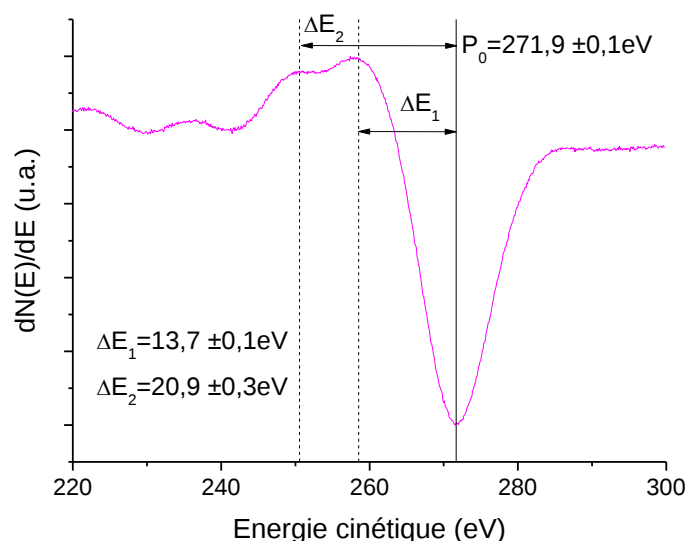


Figure VI.28: Spectre Auger de la surface d'iridium après croissance des domaines (chapitre V tableau 5 condition b).

Tableau VI.16: Ecarts en énergie des maxima par rapport au minimum principal d'un spectre Auger pour une surface d'iridium après croissance des domaines.

	P_0	ΔE_1	ΔE_2
60' -300V+croiss. 5min	271,9 eV	13,7 $\pm$ 0,1 eV	20,9 $\pm$ 0,3 eV
Graphite	271,5 eV	11,9 $\pm$ 0,3 eV	22,8 $\pm$ 0,1 eV
Diamant	269,7 eV	13,9 $\pm$ 0,1 eV	19,7 $\pm$ 0,3 eV

3. Synthèse.

Comme pour la nucléation par cristaux isolés, l'ajout de la polarisation entraîne l'implantation du carbone dans l'iridium. La durée de cette étape de nucléation est plus élevée 60min comparée à 5min. Ceci engendre la formation d'une couche de carbone avec une épaisseur équivalente deux fois plus importante. Les analyses par spectroscopies électroniques (XPS, AES) ne permettent pas de détecter du diamant après l'étape de nucléation assistée par polarisation. Ces résultats suggèrent donc que les domaines formés en surface correspondent majoritairement à du graphite ou que ceux-ci sont recouverts par la couche de carbone ségrégé. Cependant, la présence de *nuclei* de diamant à ce stade est confirmée par la réalisation d'une courte croissance de 5 min. Ce résultat est en accord avec la littérature en particulier avec les études de microscopie électronique en transmission (HRTEM) (cf. chapitre II §C.3).

C. Discussion sur les différences des mécanismes de nucléation.

Les résultats du chapitre V prouvent clairement l'existence de deux modes de nucléation du diamant sur l'iridium. Dans le premier cas, il y a nucléation de cristaux isolés, dans le deuxième il y a formation de domaines. Les analyses par spectroscopies de photoélectrons X et Auger ne montre pas de différence significative dans la chimie de surface après la nucléation assistée par polarisation. Les analyses XPS démontrent la présence de carbone implanté dans les premiers nanomètres de l'iridium. Cette couche superficielle a une signature graphitique en Auger. L'unique différence se situe au niveau de l'épaisseur de carbone équivalente qui est double pour la nucléation par domaines (5.6 nm comparée à 2.5 nm). Celle-ci s'explique par la durée de l'étape de nucléation assistée par

polarisation qui est de 60 minutes contre 5 minutes. Les analyses Auger dévoilent que la couche de carbone en surface a un état d'hybridation proche de celui obtenu après une exposition hydrogène / méthane. Ceci pourrait signifier que le mécanisme de ségrégation du carbone dissous dans l'iridium ait pu se produire malgré la modification des premiers nanomètres de l'iridium par l'implantation superficielle des ions $C_xH_y^+$. Cette couche de carbone ségrégée en surface empêcherait la détection des cristaux de diamant en XPS et en Auger. Une expérience intéressante afin de répondre à cette question serait d'exposer ces surfaces d'iridium à un plasma d'hydrogène pur afin de graver la contamination sp^2 puis d'effectuer une analyse de la surface sans remise à l'air grâce à l'appareillage DIADEME.

Les analyses XPS et Auger ne nous permettent donc pas de mettre en évidence des mécanismes spécifiques à chaque mode de nucléation. Des observations en HRTEM permettraient de comparer chacune des interfaces formées.

Après l'étape de croissance, les signaux XPS et Auger confirment les observations effectuées dans le chapitre V. Pour la nucléation par cristaux isolés, après une croissance de 30 min, les spectres évoluent vers un mélange graphite/diamant ce qui s'explique par le faible taux de couverture des cristaux de diamant observé au MEB. Pour la nucléation par domaines, les analyses XPS et Auger indiquent clairement que les domaines sont majoritairement composés de diamant après une courte étape de croissance de 5 min. Ces résultats sont complémentaires des analyses MEB qui ne permettaient pas l'observation de cristaux de diamant à ce stade.

Conclusion.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que l'exposition d'une surface d'iridium à un plasma hydrogène/méthane engendre la formation d'une couche graphitique nanométrique en surface. La discussion des mécanismes impliqués nous a permis de proposer un modèle basé sur la solubilisation du carbone dans l'iridium suivi d'une ségrégation de ce carbone en surface lors du refroidissement. Ces résultats permettent de mieux connaître l'état chimique de la surface d'iridium avant la nucléation assistée par polarisation. En effet, si celle-ci s'effectue sans interruption après l'exposition plasma, il ne peut y avoir de ségrégation du carbone en surface. Ainsi, au début de la nucléation assistée par polarisation, la surface d'iridium correspond à de l'iridium métallique. Ce résultat apporte une description nouvelle par rapport à l'état de l'art dans lequel les mécanismes de solubilisation du carbone dans l'iridium n'ont jamais été abordés. Cette étude a été publiée récemment [Chavanne11].

Par la suite, nous avons étudié l'effet de la tension de polarisation appliquée lors de la nucléation assistée par polarisation sur la chimie de surface de l'iridium. Celle-ci engendre une augmentation de l'épaisseur de la couche de carbone en surface, l'apparition d'un nouvel état de liaison de carbone observé en XPS et un déplacement en énergie du doublet Ir4f. L'implantation du carbone dans les premiers nanomètres de la surface d'iridium est responsable de ces évolutions. Ces expériences montrent également que le mécanisme d'implantation superficielle se produit sur une gamme de tension plus large que celle qui conduit à la nucléation du diamant. La nucléation du diamant sur l'iridium résulte donc de la combinaison d'un mécanisme d'implantation superficielle et du bombardement de la surface par des espèces positives $C_xH_y^+$.

Enfin, la surface d'iridium a été analysée par spectroscopies électroniques après la nucléation assistée par polarisation et après une courte croissance pour chacun des modes de nucléation

(cristaux isolés et domaines). Après la nucléation assistée par polarisation, ces analyses spectroscopiques ne montrent aucune différence significative de chimie de surface. Seule l'épaisseur de la couche équivalente de carbone est plus importante compte tenu de la durée d'exposition. Ces analyses ne permettent pas de détecter la présence de diamant après la nucléation assistée par polarisation. Deux explications sont possibles: (i) la quantité de carbone sp^3 en surface est négligeable à cause d'une densité trop faible et de cristaux de diamant trop petits et/ou (ii) la ségrégation à la surface du carbone dissous dans la matrice d'iridium qui pourrait empêcher la détection des cristaux de diamant. Après une courte croissance, le diamant est identifié en XPS et en Auger. Pour la nucléation par cristaux isolés, l'état d'hybridation du carbone correspond à un mélange graphite/diamant. Pour la nucléation par domaines, la surface est essentiellement du diamant ce qui n'avait pu être montré par microscopie électronique à balayage dans le chapitre précédent. Ce résultat confirme que la taille des *nuclei* de diamant après nucléation assistée par polarisation sont de taille nanométrique et qu'il n'y a pas eu de croissance de ces *nuclei* durant la polarisation contrairement à de ce qu'il a été observé pour la formation de cristaux isolés.

Les études de spectroscopies électroniques permettent d'identifier plusieurs mécanismes se déroulant à la surface de l'iridium lors de l'exposition à un plasma hydrogène / méthane et lors de la nucléation assistée par polarisation. La nucléation du diamant sur l'iridium résulte d'une combinaison de processus que sont la solubilisation, l'implantation superficielle et le bombardement. Il reste à identifier les mécanismes spécifiques conduisant à la formation des domaines.

- [Arnault10]**: J.C. Arnault, S. Saada, C. Mer-Calfati, F. Jomard, N. Habka, J. Barjon, J. Chevallier, *Physical Letters A*, **374** (2010) p.3254.
- [Arnault72]**: W. J. Arnault, and R. B. McLellan, *Scripta Metallurgica*, **6** (1972) p.1013.
- [Chavanne11]**: A. Chavanne, J.C. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Surface Science*, **605** (2011) p.564.
- [Jackson95]**: S. T. Jackson, R.G. Nuzzo, *Applied Surface Science*, **90** (1995) p.195.
- [Katai00]**: Sz. Kátai, A. Kováts, I. Maros, P. Deák, *Diamond and Related Materials*, **9** (2000) p.317.
- [Massalski90]**: T.B. Massalski (Ed.): 'Binary Alloy Phase Diagrams', 2nd Ed., ASM Int., Materials Park, OH, 1990.
- [McLellan69]**: R.B. McLellan, *Scripta Metallurgica*, **3** (1969) p.389.
- [Scolfield76]**: J.H. Scofield, *Journal of Electronic Spectroscopy and Elative Phenomena*, **8** (1976) p.129.
- [Ugolini92]**: D. Ugolini, J. Eitle, P. Oelhafen, *Applied Physics A*, **54** (1992) p.57.
- [VanHove09]**: E. Van Hove, J. De Sanoit, P. Maillet, M.A. Pinault, F. Jomard, P. Bergonzo, *Physica Status Solidi (a)*, **206** (2009) p.2063.
- [Verstraete05]**: M.J. Verstraete, J.C. Charlier, *Applied Physics Letters*, **86** (2005) p.191917.
- [Vilcarromero98]**: J. Vilcarromero, F.C. Marques, J. Andreu, *Journal of Non-Crystal Solids*, **227** (1998) p.427.
- [Yang02]**: D.Q. Yang, E. Sacher, *Surface Science*, **504** (2002) p.125.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse concerne la réalisation de films de diamant mosaïque sur iridium en mettant en œuvre la nucléation assistée par polarisation. Ce travail s'est donc concentré sur trois axes: (i) développer les conditions conduisant à l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium, (ii) étudier les mécanismes impliqués dans la formation de l'interface diamant / iridium et (iii) juger de la qualité des films de diamant mosaïque obtenus par des caractérisations structurales. Pour cela, il a été nécessaire de réaliser un grand nombre d'expériences, en particulier pour l'étape de nucléation assistée par polarisation.

Le premier chapitre de ce manuscrit a tout d'abord permis de positionner les propriétés physiques des films de diamant mosaïque par rapport aux films de diamant polycristallin et monocristallin. Nous avons observé le rôle primordial de la microstructure des films de diamant sur leurs propriétés de transport thermique et électronique en soulignant le rôle néfaste joué par la présence de joints de grains. Afin de limiter la présence de ces défauts, les cristaux composant le film de diamant doivent posséder des désorientations polaire et azimutale les plus faibles possibles. Ceci constitue l'enjeu majeur de la maîtrise de l'hétéroépitaxie sur un substrat non diamant. Au cours de ce chapitre, il a également été montré que les paramètres de croissance du film de diamant pouvaient être optimisés afin de diminuer la quantité de défauts cristallins formés et la présence d'impuretés.

Le deuxième chapitre, bibliographique, s'est tout d'abord porté sur une approche thermodynamique de la nucléation homogène et hétérogène. Nous avons montré que le mode de nucléation du diamant sur un substrat non-diamant correspond à la formation d'îlots (type Volmer-Weber), malgré l'utilisation d'un plasma qui place le système dans un état hors équilibre. Par la suite, nous avons exposé qu'il est possible de contrôler les vitesses de croissance des faces dominantes (001) et (111) du diamant par les paramètres de croissance. Le contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance a permis de développer un protocole spécifique pour la réalisation de films de diamant mosaïque. Durant ce chapitre, nous avons également passé en revue les différentes techniques permettant d'augmenter la densité de nucléation du diamant. La synthèse de l'état de l'art de l'hétéroépitaxie du diamant nous a permis de conclure que l'iridium est à ce jour le substrat le plus prometteur pour la réalisation de films de diamant mosaïque. En effet, sur l'iridium, un mode de nucléation particulier impliquant la formation de domaines se produit, ce mécanisme singulier n'a été répertorié sur aucun autre substrat. Ce mode de nucléation permet d'obtenir une très forte densité de cristaux en relation d'épitaxie avec le substrat d'iridium. Ainsi, des films de diamant mosaïque avec des désorientations polaire et azimutale très largement inférieures au degré ont pu être réalisés. A l'heure actuelle, Les mécanismes de formation de ces domaines contenant des *nuclei* de diamant ne sont pas complètement compris.

Dans le troisième chapitre, nous avons abordé les réacteurs de dépôt chimique en phase vapeur utilisés pour la nucléation assistée par polarisation et pour la croissance de films de diamant mosaïque. Par la suite, nous avons particulièrement détaillé les principes des méthodes d'analyses par spectroscopies d'électrons afin de mettre en évidence leurs complémentarités (sensibilité à l'état d'hybridation du carbone, profondeur d'analyse). Enfin, une présentation plus succincte des autres techniques d'analyse utilisées durant ce travail de thèse a conclu ce chapitre.

Au cours du quatrième chapitre, nous avons présenté les échantillons d'iridium et les porte-échantillons développés pour la maîtrise de la nucléation assistée par polarisation. Tout d'abord, nous avons montré que l'utilisation d'un substrat massif de SrTiO_3 pour le dépôt d'un film d'iridium constitue un bon point de départ. En effet, la qualité cristalline du film d'iridium mosaïque obtenu correspond à l'état de l'art. Afin d'anticiper une augmentation de la taille des substrats qui est pour le moment limitée à $10 \times 10 \text{ mm}^2$, nous avons montré qu'il était possible de déposer le film d'iridium sur un film mince de SrTiO_3 en épitaxie sur un substrat de silicium (collaboration avec l'INL) sans diminuer notablement la qualité cristalline de la couche d'iridium. L'utilisation du substrat de SrTiO_3 massif a nécessité le développement de porte-échantillons dédiés à la nucléation assistée par polarisation du diamant. Ceux-ci ont été optimisés en hauteur pour obtenir une accroche optimale du plasma. Nous avons également montré que les matériaux utilisés pour les porte-échantillons ont un rôle important sur leurs propriétés thermiques. Des analyses photographiques du plasma ont permis d'estimer la densité du plasma à $35 \pm 5 \text{ W.cm}^{-3}$ en première approximation. Dans la suite, les modifications du plasma induites par la nucléation assistée par polarisation ont été comparées avec les décharges à courant continu. La nature des espèces positives C_xH_y^+ issues du plasma lors de la polarisation et leur distribution en énergie cinétique ont été discutées à partir des études de Katai. Enfin, des études photographiques de l'évolution du plasma en fonction de la tension de polarisation appliquée laissent supposer qu'il existe deux modes comme pour les décharges à courant continu. Le premier correspond à une décharge normale dans laquelle la gaine cathodique ne couvre pas totalement le substrat. Le deuxième est une décharge anormale où la gaine cathodique recouvre totalement le substrat. Le passage d'un mode à l'autre est lié à une tension de polarisation seuil (dans notre cas, -100V). Lorsque cette valeur est dépassée, on observe une augmentation de la gaine cathodique et du champ électrique à proximité de la surface.

Le cinquième chapitre est consacré à l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium. Nous montrons qu'il existe deux modes de nucléation permettant d'obtenir l'épitaxie sur iridium. Le premier s'identifie à la nucléation de cristaux isolés que l'on retrouve sur les autres substrats (silicium, carbure de silicium). Ce mode de nucléation conduit à une densité de cristaux de 10^8 - 10^9 cm^{-2} dont une partie seulement est en relation d'épitaxie (taux d'épitaxie). Au cours de la nucléation assistée par polarisation, nous avons montré que les cristaux de diamant croissent. Cette croissance sous bombardement peut conduire à la perte de la relation d'épitaxie. C'est pourquoi le meilleur taux d'épitaxie (30%) obtenu dans ce mode correspond à une durée de polarisation courte (2 minutes) et d'une tension de polarisation intermédiaire (-200V). Le deuxième mode de nucléation correspond à la nucléation par domaines discutée dans l'état de l'art du Chapitre II qui semble spécifique à l'iridium. Pour ce mode, les conditions de nucléation assistée par polarisation sont très différentes : un temps de polarisation long (60 minutes), une tension de polarisation élevée (-300V) et une densité de puissance du plasma supérieure. Contrairement au premier mode de nucléation, nous n'avons pas pu détecter la présence des *nuclei* de diamant à la fin de l'étape de nucléation assistée par polarisation. Ceci suggère l'absence de croissance des cristaux de diamant au cours de cette étape. En revanche, une courte croissance de 5 minutes permet de confirmer leur présence en analyse de surface. Une densité de nucléation supérieure à $10^{11} \text{ cristaux.cm}^{-2}$ avec un taux d'épitaxie proche de 100% à l'intérieur des domaines a été mesurée par MEB. En ce qui concerne les domaines, nous avons vu que la probabilité de formation d'un domaine est équivalente sur toute la surface de l'échantillon. En revanche, leur croissance latérale n'est pas homogène. Ces variations restent à étudier plus finement, elles sont probablement reliées à des inhomogénéités du champ électrique et/ou de la température en surface de l'échantillon. Pour ces deux modes de nucléation, il y a une

rugosification de la surface l'iridium. Pour la nucléation par cristaux isolés, il y a formation d'îlots d'iridium. Pour la nucléation par domaines, il y a formation de sillons et d'îlots. La présence d'un îlot d'iridium à l'intérieur d'un domaine peut favoriser la formation de diamant défectueux sur ses faces latérales. La suite de ce chapitre s'est axée sur la mise au point de conditions de croissance compatibles avec la réalisation de films mosaïques autosupportés. Le balayage et l'optimisation ont permis d'obtenir des conditions de croissance pour : (i) la sélection des cristaux de diamant épitaxiés par une anisotropie des vitesses correspondant à $\alpha=3$, (ii) l'ouverture des faces (001) par une anisotropie des vitesses de croissances correspondant à $\alpha<1,5$.

La maîtrise de ces deux étapes a permis la réalisation de films de diamant mosaïque. Pour la nucléation par cristaux isolés, nous avons obtenu des films de 80 μm majoritairement polycristallins. Toutefois, pour le taux d'épitaxie de 30%, des zones épitaxiées ont été observées. Cependant, la qualité cristalline des films obtenus avec ce mode de nucléation (désorientation polaire de 3.8°) reste comparable avec ce qu'il a été obtenu sur d'autres substrats (silicium, carbure de silicium). Au contraire, pour la nucléation par domaines, la qualité cristalline des films de diamant mosaïque est proche de l'état de l'art (désorientations polaire et azimutale de $0,28^\circ$ et $0,70^\circ$). Des mesures par spectroscopies Raman et par cathodoluminescence ont montré que ces films sont bien cristallisés. En revanche, leur homogénéité sur $5 \times 5 \text{ mm}^2$ n'est pas optimale avec la présence de dislocations émergentes en dessous de la surface. Les premiers films réalisés présentaient une zone polycristalline au centre de l'échantillon reliée à un faible taux de couverture des domaines. Nous avons montré que l'augmentation de la puissance micro-ondes et de la densité de courant permettait d'augmenter le taux de couverture des domaines mais engendrait une forte proportion de diamant défectueux à l'intérieur des domaines. La présence de ce diamant défectueux qui peut être enterré au cours de la croissance, semble altérer la qualité cristalline du film de diamant mosaïque finale.

Le sixième et dernier chapitre concerne l'analyse séquentielle par spectroscopies électroniques (XPS, AES) des modifications chimiques de la surface d'iridium lors des différentes étapes de la nucléation assistée par polarisation. Nous avons montré que l'exposition d'une surface d'iridium à un plasma hydrogène/méthane engendre la formation d'une couche graphitique nanométrique en surface. La discussion des mécanismes impliqués nous a permis de proposer un modèle basé sur la solubilisation du carbone dans l'iridium suivi d'une ségrégation de ce carbone en surface lors du refroidissement. L'analyse de la surface d'iridium en fonction de la tension de polarisation appliquée lors de la nucléation assistée par polarisation nous a permis de mettre en évidence l'implantation du carbone dans les premiers nanomètres. Ce mécanisme conduit à l'apparition d'une nouvelle composante observée en spectroscopie des photoélectrons X. Néanmoins, ce mécanisme seul ne peut rendre compte de la nucléation. Notre étude montre qu'il faut aussi prendre en compte le bombardement de la surface par les espèces positives C_xH_y^+ issues du plasma lors de la nucléation assistée par polarisation. Enfin la surface d'iridium a été analysée par spectroscopies électroniques après la nucléation assistée par polarisation et après une courte croissance pour les deux modes de nucléation. Après la nucléation assistée par polarisation, ces analyses spectroscopiques ne montrent aucune différence significative de chimie de surface. Seule l'épaisseur de la couche équivalente de carbone est plus importante pour la nucléation par domaines ce qui est en accord avec la durée d'exposition plus longue. Ces analyses ne permettent pas de détecter la présence de diamant après la nucléation assistée par polarisation. Deux explications sont possibles: (i) la quantité de carbone sp^3 en surface est négligeable à cause d'une densité trop faible et de cristaux de diamant trop petits

et/ou (ii) la ségrégation à la surface du carbone dissous dans la matrice d'iridium pourrait empêcher la détection des cristaux de diamant. Pour détecter le diamant après l'étape de nucléation assistée par polarisation, il est nécessaire d'effectuer une courte croissance. Pour la nucléation par cristaux isolés, une croissance de trente minutes permet de détecter une couche de carbone composé d'un mélange de graphite et de diamant. Pour la nucléation par domaines, après une croissance de seulement cinq minutes, une signature diamant est obtenue en XPS et en Auger. A ce stade, les observations en MEB ne nous ont pas permis de visualiser les cristaux de diamant. Ceci confirme, dans le cas de la nucléation par domaines, la taille nanométrique des *nuclei* de diamant après la nucléation assistée par polarisation et l'absence de croissance de ces *nuclei* pendant cette étape, contrairement à ce qu'il a été observé pour la formation de cristaux isolés.

Ce travail de thèse a permis de répondre aux objectifs proposés en introduction, c'est-à-dire :

- (i) mettre au point des conditions pour l'épitaxie du diamant sur l'iridium.
- (ii) étudier les mécanismes liés à la nucléation.
- (iii) caractériser les films de diamant mosaïque obtenus.

Ces premiers résultats sur l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium obtenus par la collaboration entre le GEMaC et le Laboratoire Capteurs Diamant du CEA LIST sont très prometteurs et laissent entrevoir le diamant mosaïque comme un candidat viable pour les applications de détection/comptage et à plus long terme pour des applications électroniques. Mais avant cela, plusieurs études pourraient permettre de progresser dans la qualité cristalline des films de diamant mosaïque.

(i) Pour le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur et les porte-échantillons.

L'installation d'un système de chauffage additionnel permettrait un meilleur contrôle de la température lors de la nucléation assistée par polarisation permettant de s'affranchir du couple pression/puissance micro-ondes. Ainsi il serait possible d'effectuer une étude de l'effet de la température de surface du substrat à couple pression/puissance micro-ondes constant.

Lors de la nucléation assistée par polarisation, nous contrôlons à l'heure actuelle la tension de polarisation. A l'avenir, il serait intéressant de contrôler l'intensité délivrée par le générateur pour étudier la nucléation assistée par polarisation en fonction de l'intensité.

L'utilisation d'un porte échantillon cylindrique en inox a montré son efficacité pour l'obtention des conditions de nucléation assistée par polarisation. Cependant les différences de conductivité thermique entre l'inox et le molybdène ont empêché l'utilisation du second. L'ajout d'un système de chauffage additionnel devrait permettre de résoudre ce problème. Dans le futur, deux axes pourront être développés, augmenter la taille du cylindre pour utiliser des échantillons de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ ou tendre vers une géométrie deux pouces.

(ii) Pour les substrats d'iridium :

Le film d'iridium déposé sur SrTiO_3 est faiblement mosaïque, cependant il serait judicieux de diminuer les valeurs de désorientations polaire et azimutale de ce film. Pour cela, une nouvelle étude paramétrique des conditions de dépôt (en particulier la température du substrat) et/ou une préparation de la surface du SrTiO_3 avant dépôt sont des idées envisageables.

Au niveau de la problématique du contact électrique de la couche d'iridium, je pense que la solution la plus viable est d'évoluer vers un SrTiO_3 dopé niobium. Ce changement de substrat nécessitera

également une nouvelle étude paramétrique des conditions de croissance comme nous l'avons montré dans ce manuscrit.

La taille des substrats de SrTiO_3 commerciaux sont limités à $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Afin d'utiliser des substrats de plus grande taille (idéalement 2 pouces), l'utilisation de substrats multicouches à base de silicium comme $\text{Ir/SrTiO}_3/\text{Si}$ est à étudier. Pour cela, il faudra vérifier la stabilité de la couche tampon de SrTiO_3 lors de l'exposition au plasma et lors de la nucléation assistée par polarisation. Si ce n'est pas le cas, alors d'autres céramiques pourront être testées comme l'yttrium stabilisé zircon.

Pour finir, au cours de cette thèse, des échantillons orientés (111) ont été effectués. La réalisation de film de diamant mosaïque (111) est également à envisager par nucléation par domaines.

(iii) Pour le protocole de nucléation et de croissance :

Au niveau du protocole pour la réalisation de film de diamant mosaïque utilisé durant ce travail de thèse, les quatre étapes que sont la nucléation assistée par polarisation, la sélection des cristaux épitaxiés, l'ouverture des faces (001) et l'épaississement du film seront à optimiser.

En ce qui concerne la nucléation assistée par polarisation, nous avons vu qu'il s'agit du point clef pour l'obtention de film de diamant mosaïque et plus particulièrement la maîtrise des conditions engendrant les domaines. Trois points sont à mieux comprendre au niveau de cette étape. Premièrement, identifier quel est le paramètre le plus influant pour la croissance latérale des domaines, l'ajout du système de chauffage additionnel devrait permettre de répondre à cette question. Deuxièmement, déterminer si les îlots d'iridium se forment avant et/ou durant l'étape de polarisation. Diminuer la quantité d'îlots permettra de diminuer la présence de diamant défectueux dans les domaines. Troisièmement, essayer de détecter les *nuclei* de diamant sans croissance, pour cela une exposition à un plasma hydrogène ou un recuit à 500°C après la nucléation assistée la polarisation devrait permettre de supprimer la couche graphitique et de pouvoir détecter les *nuclei* de diamant par une analyse séquentielle par spectroscopie d'électrons.

Pour la sélection des cristaux, les conditions $\alpha=3$ développées s'accompagnent de la formation de macles sur les faces (111). Afin de diminuer au maximum le nombre de défauts cristallins dans le film, il serait intéressant de développer des conditions $\alpha=3$ avec de l'oxygène dans la phase gazeuse qui est connu pour inhiber la formation de ces macles, le point négatif de l'oxygène et qu'il a tendance à faire diminuer la vitesse de croissance de la face (001) donc à diminuer le paramètre α . D'autres gaz pourraient être également testés comme l'argon.

Pour l'ouverture des faces (001) après la sélection, l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse est à envisager afin de diminuer le plus possible le paramètre α quitte à diminuer légèrement la vitesse de croissance.

Enfin pour l'épaississement du film, nous avons vu que l'azote joue un rôle néfaste pour les applications visées, ainsi il sera obligatoire de développer des conditions de croissances sans azote. Ces conditions doivent engendrer une vitesse de croissance de la face (001) rapide et sans formation de macles.

(iv) Pour les caractérisations des films de diamant mosaïque :

La combinaison de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie Raman et de la cathodoluminescence a permis d'obtenir les premières informations sur nos films de diamant mosaïque. En ce qui concerne la diffraction des rayons X, différentes études sont à effectuer : premièrement mesurer la désorientation polaire et azimutale en fonction de l'épaisseur de la couche

ainsi que juste après coalescence, deuxièmement effectuer une cartographie de l'espace réciproque et troisièmement une cartographie des désorientations polaire et azimutale du film d'iridium. Pour la spectroscopie Raman, des cartographies sur des plus grandes surfaces sont à effectuer pour juger de la qualité du matériau. Pour la cathodoluminescence, la caractérisation d'une couche de 10µm sans azote permettra d'avoir des informations plus précises sur les dislocations émergentes.

A plus long terme, dès que la réalisation d'une couche autosupportée de diamant mosaïque sans azote sera possible, deux types de caractérisations seront envisageables. Premièrement juger de l'efficacité de collecte de charge du diamant mosaïque et deuxièmement mesurer les vitesses des trous et des électrons après avoir effectué une couche dopée de type p au bore.

(v) Pour les collaborations :

L'hétéroépitaxie du diamant sur iridium est un sujet complexe demandant des connaissances diverses et variées. La réussite future de ce sujet nécessitera la mise en commun des connaissances ainsi que le développement de collaborations entre les différents laboratoires Français travaillant sur la croissance et les caractérisations du diamant (LCD, GEMaC, LIMHP...), sur l'hétéroépitaxie (INL, CRHEA) voir des industriels (Thalès,...). Le diamant mosaïque possède à mes yeux un formidable avenir devant lui à condition d'en faire un axe principal de recherche.

Annexes

ANNEXE A : Joint de grains et disclinaisons.

Approche théorique.

La rencontre entre deux grains de même nature mais d'orientation différente engendre la formation d'un joint de grain qui va permettre d'accommoder sans contrainte à grande distance la différence d'orientation. Dans le cas de la figure A.1.i où les deux cristaux sont fortement désorientés d'un angle ω_1 , il va y avoir propagation du joint de grain le long de l'interface sous forme de dislocations. Dans un deuxième cas, figure A.1.ii, la désorientation ω_2 entre les deux cristaux est faible, il est énergétiquement favorable d'introduire un plan de disclinaison (en vert) qui correspond à une déformation élastique des réseaux cristallins au niveau de l'interface. Ce plan de disclinaison permet alors de passer de deux grains faiblement désorientés à un seul grain c'est-à-dire d'avoir coalescence des grains [Michler98] [Schreck02].

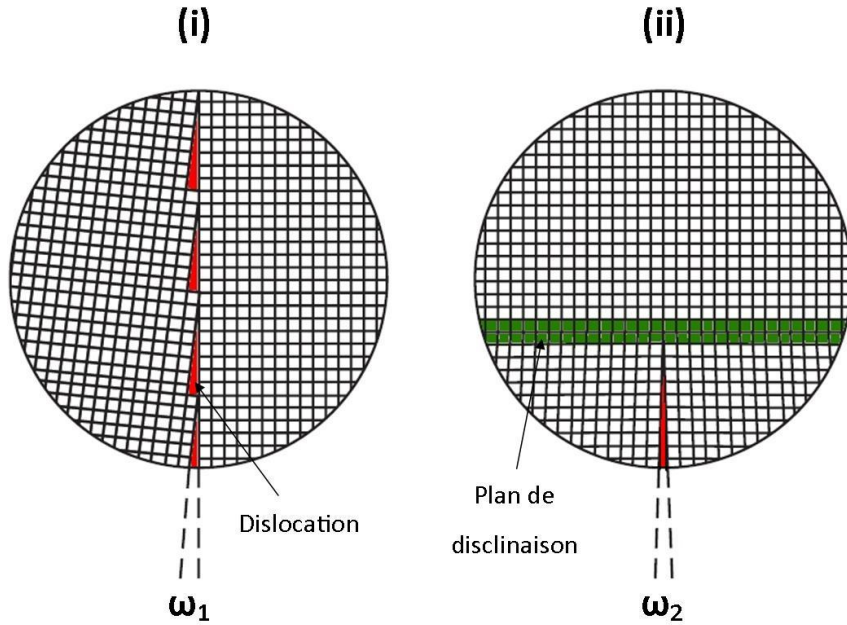


Figure A.1: Vue schématique de (i) la propagation d'un joint grain pour deux cristaux désorientés d'un angle ω_1 , (ii) accommodation d'un joint de grain pour deux cristaux désorientés d'un angle $\omega_2 < \omega_1$ par la formation d'un plan de disclinaison et d'une déformation élastique du cristal [Michler98].

La formation d'une disclinaison est donc possible lorsqu'elle demande moins d'énergie que la prolongation du joint de grain. L'énergie d'un joint de grain et d'une disclinaison s'exprime de la façon suivante [Michler98].

$$E^{joint\ de\ grain} = \left[\frac{G \cdot b}{4 \cdot \pi (1 - \nu)} \omega \left(\ln \left(\frac{\alpha}{2 \cdot \pi \cdot \omega} \right) + 1 \right) \right] \times 2 \cdot R \cdot l \quad [A. 1]$$

$$E^{Disclinaison} = \left[\frac{G}{16 \cdot \pi (1 - \nu)} \omega^2 \right] \times R^2 \cdot l \quad [A. 2]$$

Avec le module de Rigidité $G=533\text{GPa}$, le vecteur de burgers $b=a/2 \langle 110 \rangle = 0.247\text{nm}$, le coefficient de Poisson $\nu=0.07$ et le paramètre $\alpha=2$. R et l correspondent au rayon et à la hauteur d'un cylindre que l'on assimile à la particule.

Dans l'équation [A.2], l'énergie de formation de la disclinaison formé à partir d'un joint de grain est sous-estimée. En conséquence il est nécessaire de corriger l'équation [A.2] en rajoutant une composante correspondant au joint de grain [Schreck02] d'où :

$$E_{Totale}^{Disclinaison} = E^{Disclinaison} + \frac{1}{2} E^{joint\ de\ grain} \quad [A.3]$$

Selon Schreck et al., le produit $2.R.l$ correspond à l'aire d'un joint de grain. Si l'on divise l'équation [A.1] et l'équation [A.4] par ce produit, alors l'énergie d'un joint de grain n'est plus dépendant de la taille des particules au contraire de l'énergie de disclinaison. La figure A.2 représente la variation de $E^{j.d.g.}/2Rl$ et $E^{dis.tot.}/2Rl$ en fonction de l'angle de désorientation ω . Pour les disclinaisons, deux courbes ont été tracées correspondant à des rayons de $0,1\mu\text{m}$ et $1\mu\text{m}$. Cette figure A.2 montre que la disclinaison est favorable pour de petits angles ω . Le point d'intersection des deux courbes correspond à un angle critique ω_{crit} . En dessous duquel, les disclinaisons sont énergétiquement favorable. Ce point ω_{crit} se détermine pour la condition :

$$E^{joint\ de\ grain} - E_{Totale}^{Disclinaison} = 0 \quad [A.4]$$

Pour un grain de rayon $0,1\mu\text{m}$, l'angle critique ω_{crit} est égale 1.85° tandis que pour $1\mu\text{m}$ ce même angle critique est égal à 0.29° . En conséquence, la probabilité de substitution d'un joint de grain par une disclinaison augmente avec la diminution de l'angle de désorientation ω mais également avec la diminution de la taille du cristal.

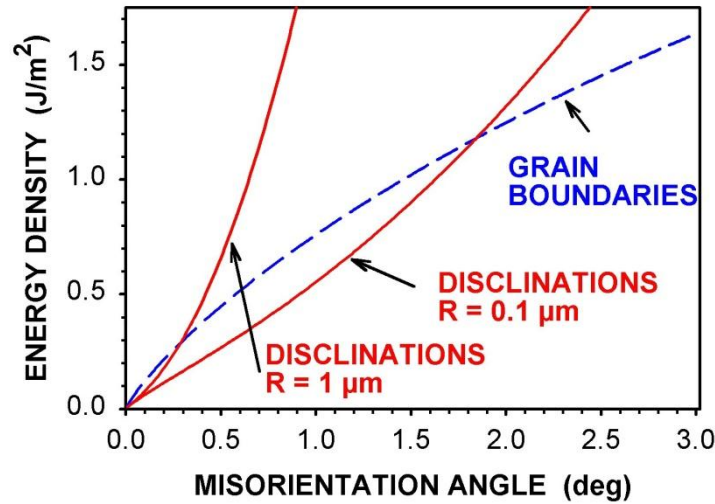


Figure A.2: Energie de densité en fonction de l'angle de désorientation entre les grains pour les joints de grains et les disclinaisons [Schreck02].

La combinaison des équations [A.2] [A.3] [A.4] et [A.5] permet de déterminer une équation corrélant la taille du cristal avec l'angle critique ω_{crit} :

$$R = \frac{4 \cdot b}{\omega_{crit}} (1 - \ln \pi \omega_{crit}) \quad [A.5]$$

Application de la disclinaison aux domaines.

Dans le cas de la nucléation par domaines, il semble y avoir deux instants où la disclinaison est possible ; (i) lors de la révélation des cristaux de diamant dans le domaine, (ii) lorsque l'on bascule de l'anisotropie des vitesses $\alpha=3$ vers $\alpha<1.5$.

La figure A.3 présente ces deux cas, dans le premier cas que j'ai nommé coalescence nano-cristaux, nous sommes dans le cas de la croissance de grains nanométriques (ici 12nm, cf. tableau V.1) à l'intérieur d'un domaine (1). Lors du début de la croissance (2), la forte densité de nucléation entraîne une très faible distance moyenne entre les cristaux, ainsi dès les premiers instants de la croissance, il va y avoir couverture totale du domaine. En continuant la croissance (3), il y a donc coalescence de ces cristaux nanométriques (20nm dans ce cas) et donc formation d'un joint de grain. Or, (4) avec cette taille de cristaux, l'angle critique ω_{crit} en dessous duquel la disclinaison est favorable est grand (pour des cristaux de 20nm l'équation donne un angle $\omega_{crit}=2^\circ$), la disclinaison est donc favorable permettant ainsi une vraie coalescence des cristaux c'est-à-dire 1 cristal + 1 cristal donne 1 cristal.

Pour le deuxième cas, que j'ai nommé coalescence micro-cristaux, nous sommes dans le cas de la croissance de cristaux micrométriques (10 μ m cf. figure V.17). Au départ nos cristaux ont une forme pyramidale (1) et la modification des vitesses de croissance engendre l'ouverture de la face (001) (2). Après ouverture totale de la face (001), il va y avoir formation d'un joint de grain. Or (4), avec cette taille de cristaux l'angle critique ω_{crit} est petit (pour des cristaux de 10 μ m l'équation donne un angle $\omega_{crit}=0.03^\circ$), deux cas sont alors possible, si $\omega>\omega_{crit}$ le joint de grain se propage durant toute la croissance et sera présent en surface, si $\omega<\omega_{crit}$ il y a disclinaison, disparition du joint de grain et coalescence.

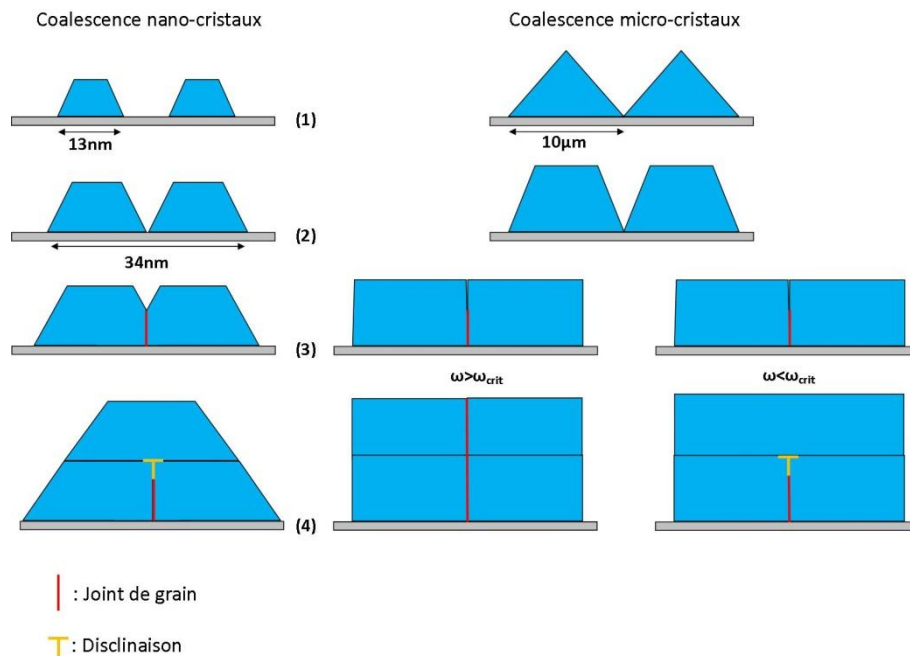


Figure A.3: Schématisation de la formation de joints de grains et de disclinaisons pour des cristaux de diamant nanométriques après domaines et pour des cristaux micrométriques après l'étape de sélection.

Exemple de l'absence de disclinaison.

La figure A.4 montre la formation d'interfaces entre trois cristaux micrométriques. La croissance de grains micrométriques peut s'apparenter à la croissance de mosaïques de monocristaux de diamant [Findeling97]. En effet, une autre approche pour réaliser des films

mosaïques est d'utiliser plusieurs monocristaux formant une mosaïque et de réaliser une croissance à partir de ce substrat. Ces études ont montré qu'il y a formation d'interface à la zone de contact entre deux monocristaux et que les défauts pouvant se former en cette zone sont dépendant de l'angle que forment les substrats entre eux dans le plan, de la désorientation (miscut) et de la différence de hauteur entre les substrats.

Dans notre cas, les deux seuls paramètres présents sont l'angle que forment les cristaux entre eux et la différence de taille donc de hauteur des grains. Comme on le remarque sur la figure A.4, l'angle de désorientation entre le cristal 1 et 2 noté $\alpha=1.2^\circ$ et l'angle de désorientation entre le cristal 1 et 3 noté $\beta=0.6^\circ$, ces deux angles sont supérieurs à la valeur d'angle critique ω_{crit} discuté précédemment ce qui pourrait alors expliquer la propagation du joint de grain jusqu'à la surface. En ce qui concerne la différence de hauteur entre des cristaux il est impossible de donner une valeur.

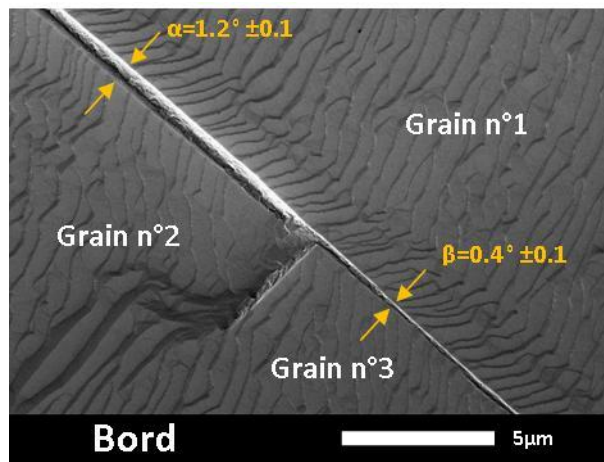


Figure A.4: Formation d'une interface entre deux grains micrométriques (Echantillon 1593)

ANNEXE B : Formation de macles lors de la croissance.

La formation de macles au cours de la croissance du diamant est très fréquente. Il s'agit d'un défaut d'empilement que l'on retrouve aussi bien sur les diamants naturels que synthétiques car l'énergie pour former ce type de défaut est faible. Le mécanisme de formation d'une macle est dépendant de la face cristalline.

Pour les faces (111), il s'agit d'un défaut d'empilement qui correspond à une rotation de 180° des plans compact (111). Elles se forment généralement par la nucléation d'une structure hexagonale dite « bateau » (au contraire d'une configuration « chaise ») qui initie alors le développement du défaut, figure B.1 [Angus92].

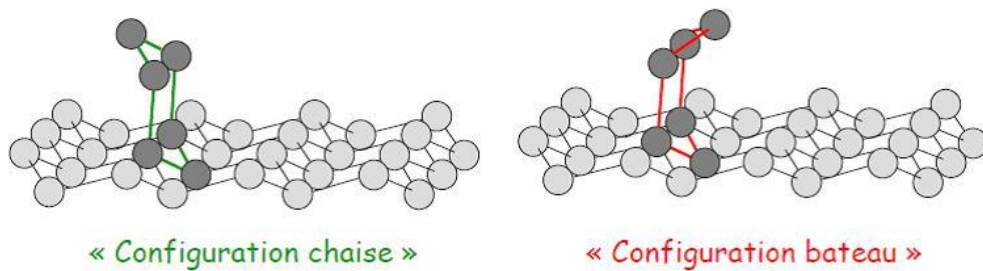


Figure B.1: Les deux modes de configuration possible pour la croissance d'une face (111).

Pour les faces (100), les macles peuvent prendre naissance sur un bord de marche diatomique et émerger à la surface si la vitesse de croissance de la face (100) $V_{(100)}$ est inférieure à la vitesse de croissance totale V_T . On parle alors de macle de pénétration, figure B.2.

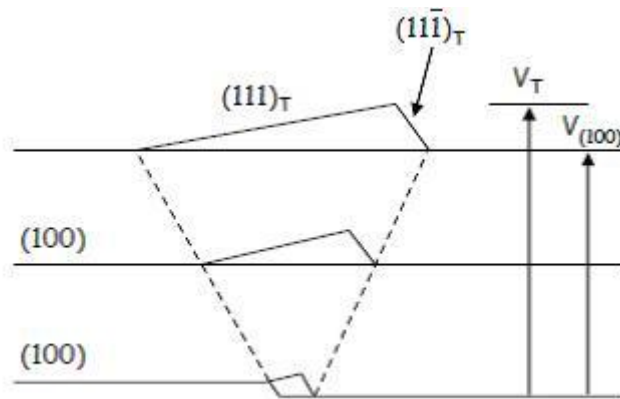


Figure B.2: Mécanisme de formation d'une macle de pénétration à partir d'un bord de marche diatomique pour $V_{(100)} < V_T$.

Il est ainsi possible de déterminer un critère de stabilité des macles de pénétration à l'aide du facteur « Avantage et croissance » G_A en fonction du paramètre d'anisotropie des vitesses de croissance α , figure B.3. Cette figure montre que pour un paramètre α compris entre 1.5 et 2.0, les faces (111) et (100) sont instables et entraînent la formation de macles de pénétration qui au fur et à mesure de la croissance vont devenir majoritaire en surface.

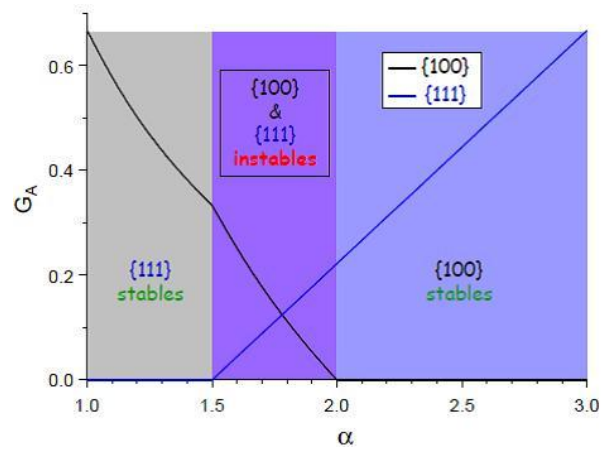


Figure B.3: Evolution du critère de stabilité G_A en fonction du paramètre α [Tamor94]

Pour conclure, la formation de macles se trouve être utile pour déterminer l'anisotropie des vitesses de croissance. En effet, Wild et al. ont montré que la forme des macles est dépendante du paramètre α comme le montre la figure B.4 [Wild94].



Figure B.4: Evolution de la forme des macles sur les faces $\{100\}$ en fonction du paramètre α .

ANNEXE C : Croissance haute vitesse.

Dans le cadre d'une collaboration avec le LIMHP (Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et des Hautes Pression), il a été décidé d'effectuer un film de diamant mosaïque épais en utilisant des conditions de croissance optimisées pour la croissance de monocristaux de diamant (001). L'échantillon utilisé pour cette croissance a subi la même nucléation par polarisation que les échantillons 1628 et 1632.

Après croissance, le film obtenu est essentiellement polycristallin mais présente une zone de 2x2mm² bien épitaxiée avec le substrat, d'un aspect lisse (la présence de joints de grain n'est plus visible) avec la présence de macro-marches (cf. figure D.1).

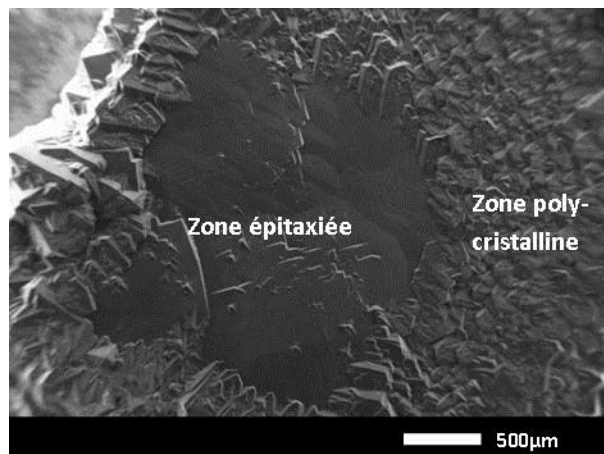


Figure D.1: Image MEB de la surface d'un diamant mosaïque effectué en collaboration avec le LIMHP.

L'analyse de la partie polycristalline montre qu'il y a eu formation de macles de pénétration sur les faces (001) durant la croissance (figure D.2). L'analyse de la forme des macles de pénétration permet de dire que l'anisotropie des vitesses de croissance correspond à $1,5 < \alpha < 1,6$, figure B.4.

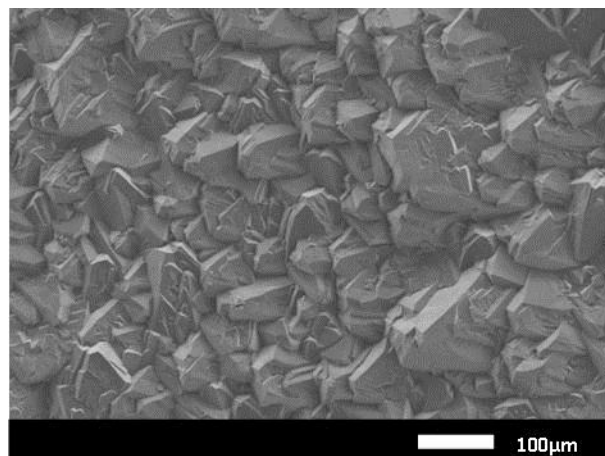


Figure D.2: Image MEB de la zone polycristalline après croissance au LIMHP.

Les conditions de polarisation utilisées engendrent la formation de nombreux défauts dans les domaines, figure D.3. Comme nous l'avons vu pour l'échantillon 1632 qui a suivi le même protocole de nucléation assisté par polarisation, une présence de défauts trop importante dans les domaines semblent empêcher la formation d'un film diamant mosaïque (001). Ces résultats du LIMHP laissent ainsi penser que la croissance du film à partir de ces défauts augmente la probabilité de maclage entraînant alors la perte de l'épitaxie.

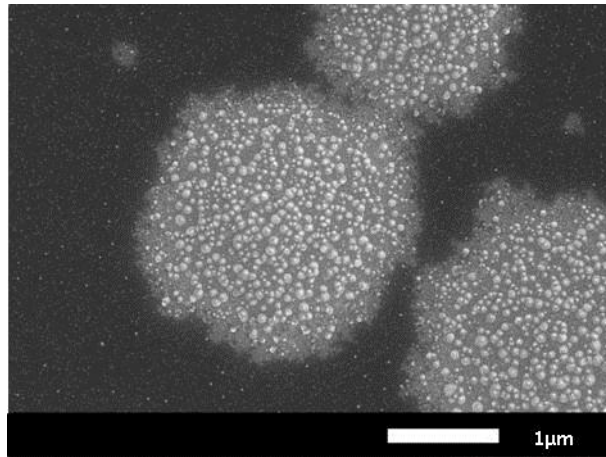


Figure D.3: Image MEB d'un domaine après polarisation comportant une forte quantité de défaut après polarisation.

ANNEXE D : Croissance échantillon 1580.

L'échantillon 1580 est particulier car la nucléation par polarisation s'est déroulée en présence du capot. La figure 48 correspond à l'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface après une courte croissance (b tableau 5) qui ne montre pas la présence de domaine à la surface mais seulement de cristaux isolés défectueux.

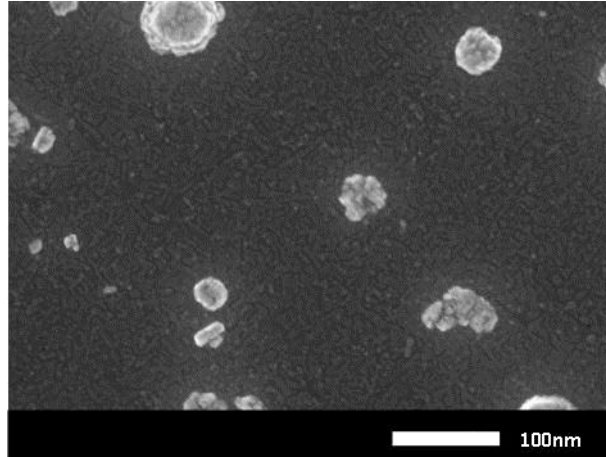


Figure E.1: Image MEB de la surface d'iridium après polarisation et une courte croissance pour l'échantillon 1580.

Cependant, après sélection de ces cristaux isolés et épaississement, j'ai obtenu un film diamant mosaïque présentant une surface comparable aux autres échantillons possédant des domaines. De plus la valeur de tilt est proche des meilleurs couches diamant mosaïques (tableau V.6)

Il est donc fort probable que les cristaux isolés de diamant après croissance correspondent à des domaines n'ayant pas eu le temps de croître latéralement durant la polarisation.

ANNEXE E : Cas particulier de la surface de l'échantillon 1627 et 1628.

L'aspect optique des films 1627 et 1628 (figure 20) est différent de celle des autres films. Afin d'obtenir un film sans azote dans les cinq derniers micromètres de la couche pour des analyses de cathodoluminescence, j'ai fixé le taux d'azote dans la phase gazeuse à zéro. Cette modification de la composition de la phase gazeuse a entraîné un phénomène inattendu (cf. figure F1), qui consiste en la formation de structures circulaires formant un dôme, expliquant ainsi l'aspect visuel différent des échantillons 1627 et 1628. L'origine de ces structures est difficilement explicable car aucune structure connue par ma part dans la littérature n'y correspond.

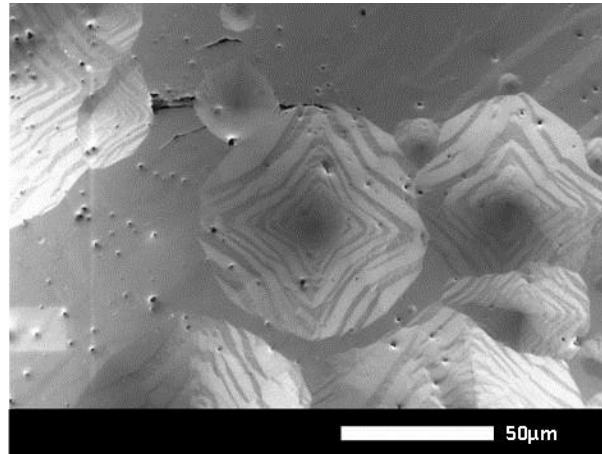


Figure F.1: Dômes circulaires formés après croissance (échantillon 1627, chapitre V tableau 6).

[Angus92]: J.C. Angus, M. Sunkara, *Journal of Material Research*, **7** (1992) p.3001.

[Findeling97]: C. Findeling-Dufour, *De la mosaïque au monocristal centimétrique de diamant: etude d'un procédé de croissance homoépitaxiale par plasma micro-onde*, Thèse de doctorat, Université Paris-nord, (1997).

[Michler98]: J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blank, *Journal of Applied Physics*, **83** (1998) 187.

[Schreck02]: M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, B. Stritzker, *Journal of Applied Physics*, **91** (2002) p.676.

[Tamor94]: M.A. Tamor, M.P. Everson, *Journal of Material Research*, **9** (1994) p.1839.

[Wild94]: C. Wild, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, W. Müller-Sebert, P. Koidl, *Diamond and Related Materials*, **3** (1994) p.373.

Liste de communications écrites et orales.

Publications:

1. A.Chavanne, JC. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Bias enhanced nucleation of diamond on iridium a comprehensive study of the first stages by sequential surface analysis*, Surface Science, 605 (2011) p.564.
2. A.Chavanne, JC. Arnault, J. Barjon, C. Gesset, J. Arabski, *Effect of bias voltage on diamond nucleation on iridium during BEN*, AIP Proceedings, 1292 (2010) p.137.
3. JC. Arnault, T. Petit, H. Girard, A. Chavanne, C. Gesset, M. Sennour, M. Chaigneau, Surface chemical modifications and surface reactivity of nanodiamonds hydrogenated by CVD plasma, (2011) in press.

Communications:

1. Chavanne, J. Barjon, JC. Arnault, J. Arabski, *First stages of diamond bias enhanced nucleation on iridium studied by electron spectroscopies*, MRS Fall Boston, November 30- December 4, 2009, **oral presentation**.
2. A. Chavanne, J. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Chemical modifications of iridium first nanometers during bias enhanced nucleation*, E-MRS Spring Meeting Strasbourg, june 7-11, 2010, **oral presentation**.
3. A. Chavanne, J. Arnault, J. Barjon, B. Vilquin, J. Arabski, *Highly oriented diamond films on iridium : a sequential surface study*, Hasselt Diamond Workshop, february 21-23, 2011, **oral presentation**.
4. A. Chavanne, J. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium & dopage n*, GDR Diamant Palaiseau, 13-15 octobre, 2008, **oral presentation**.
5. A. Chavanne, J. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Diamond nucleation on iridium : an in-situ study by electron spectroscopies*, GDR Diamant Lyon, 2009, **oral presentation**.
6. A. Chavanne, S. Saada, J. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Etude des premiers stades de formation des cristaux de diamant sous plasma H_2/CH_4 sur iridium*, Ecole GDR plasmas & surfaces, Alenya, 2008, **poster**.
7. A. Chavanne, S. Saada, J. Arnault, J. Barjon, J. Arabski, *Hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium & dopage n*, Ecole GDR Diamant, Alenya, 2009, **poster**.

Résumé :

L'objectif principal de ce travail de thèse concerne la réalisation de films de diamant mosaïque épitaxié sur iridium en mettant en œuvre la nucléation assistée par polarisation. Ce travail s'est donc concentré sur trois axes:

(i) Le développement de conditions conduisant à l'hétéroépitaxie du diamant sur l'iridium à partir d'un porte-échantillon spécifique. Deux modes de nucléation ont alors été obtenus, le premier par cristaux isolés, le deuxième par formation de domaines. Ce deuxième mode de nucléation spécifique à l'iridium se différencie par une croissance de diamant non observable par les méthodes conventionnelles au cours de l'étape de nucléation et un taux d'épitaxie des cristaux proche de 100%.

(ii) L'étude des mécanismes impliqués dans la formation de l'interface diamant / iridium par une approche séquentielle sous ultra-vide en utilisant des techniques de spectroscopies électroniques (XPS et Auger). Celles-ci ont permis de mettre en évidence la solubilisation du carbone dans l'iridium, l'implantation du carbone dans les premiers nanomètres de l'iridium lors de la nucléation assistée par polarisation et la formation de diamant dès les premiers instants de la croissance.

(iii) L'évaluation de la qualité des films de diamant mosaïque épais ($\approx 100\mu\text{m}$), réaliser avec un protocole de croissance spécifique se basant sur l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (001) et (111). Les caractérisations des films de diamant mosaïque par diffraction des rayons X, par spectroscopie Raman et par cathodoluminescence ont montré que la nucléation par domaines permet d'obtenir des films de diamant mosaïque au niveau de l'état de l'art.

Mots clefs : Diamant, Hétéroépitaxie, Iridium, Mosaïcité, CVD, BEN, Croissance, Spectroscopie.

Abstract:

The main objective of this PhD work concerns the growth of epitaxial mosaic diamond films on iridium using bias enhanced nucleation. This work is focused on three axes:

(i) Development of suitable conditions for diamond heteroepitaxy on iridium using a specific sample holder. Two nucleation modes were obtained, the first by isolated crystals, the second by domains formation. For the second one, specific to iridium, no observable growth of diamond by conventional method occurs during the nucleation step and the epitaxial rate is close to 100%.

(ii) Mechanisms involved in the formation of diamond/iridium interface were studied by a sequential approach under ultra-high vacuum using electron spectroscopies (XPS and AES). From these surface characterizations, several mechanisms were identified: the carbon solubilization into iridium, the carbon implantation within the first iridium nanometers, the ionic bombardment effect during bias enhanced nucleation and diamond was detected after few minutes of growth.

(iii) The evaluation of thick mosaic diamond films quality ($\approx 100\mu\text{m}$), obtained by a specific growth process based on the anisotropy of (001) (111) faces growth rates. The mosaic diamond film characterization by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and cathodoluminescence showed that nucleation by domains formation leads to mosaic diamond films at the state of the art.

Keywords: Diamond, Heteroepitaxy, Iridium, Mosaicity, CVD, BEN, Growth, Spectroscopy.