

# *Influence de la pression dans les procédés de synthèse de films de diamant par plasmas micro-ondes*

**Fabien Bénédic**

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

CNRS, Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité

14<sup>EME</sup> JOURNEES D'ECHANGES  
DU RESEAU DES PLASMAS FROIDS

15-18 octobre 2018 - La Rochelle

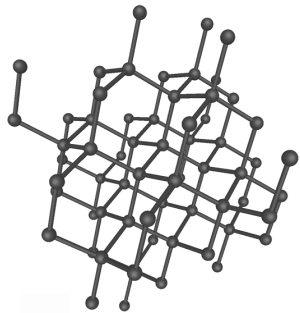


# Plan de la présentation

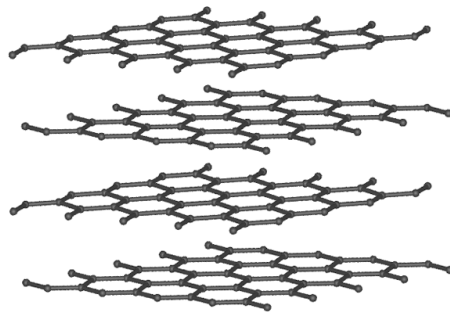
- Propriétés, applications et principe de la synthèse du diamant
- Diamant mono- et polycristallin : décharges  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  « haute » pression
- Diamant nanocristallin : décharges  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$  « haute » pression
- Diamant nanocristallin basse température : décharges  $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2$  « basse » pression
- Conclusion et perspectives



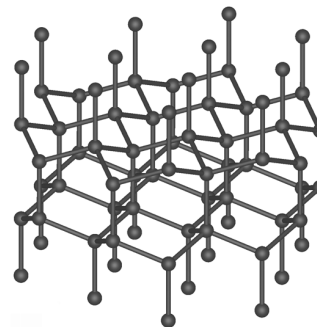
# Les différentes formes du carbone



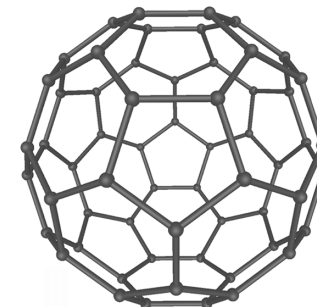
Diamant



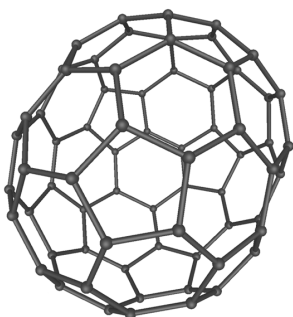
Graphite



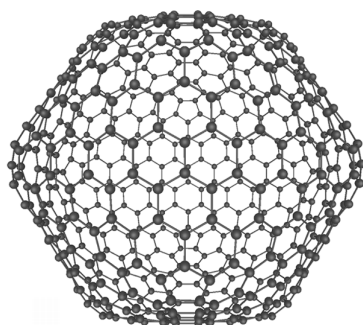
Lonsdaleite



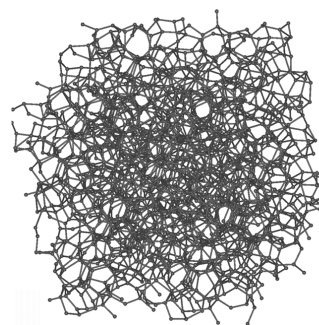
C60



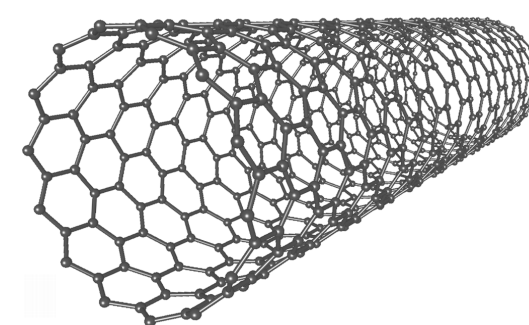
C70



C540

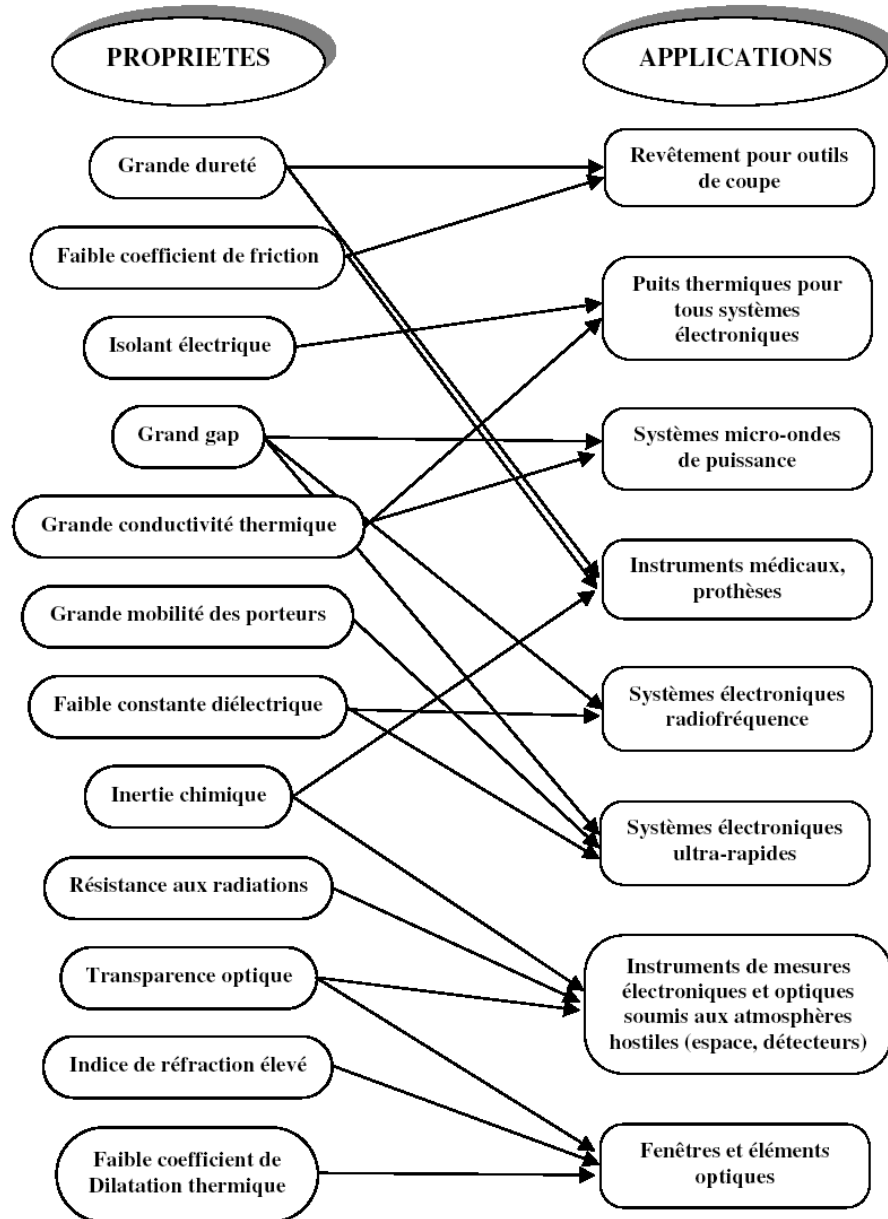


Carbone amorphe

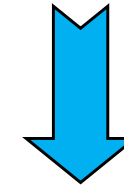


Nanotube

# Pourquoi le diamant ?



Combinaison de propriétés extrêmes



Nombreux domaines d'applications :

- Mécanique
- Tribologie
- Optique
- Electronique
- Thermique
- ...

# Plutôt réalité



Dissipateurs thermiques



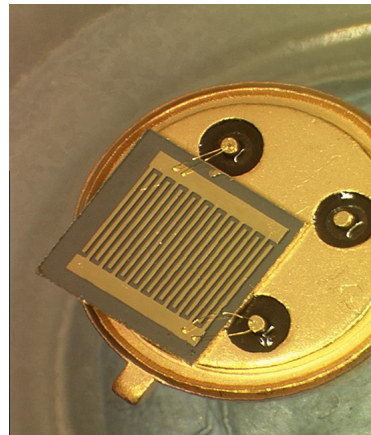
Electrodes



Fenêtres



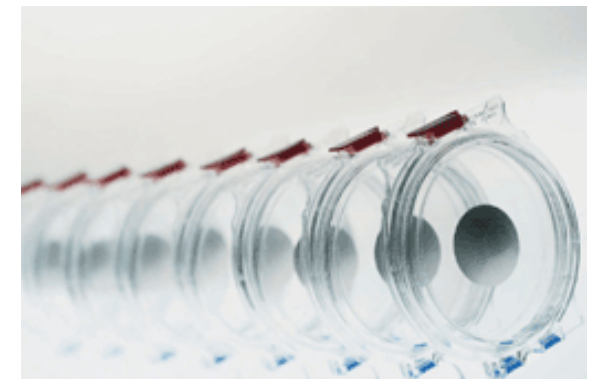
Scalpels



Détecteurs



Capteurs

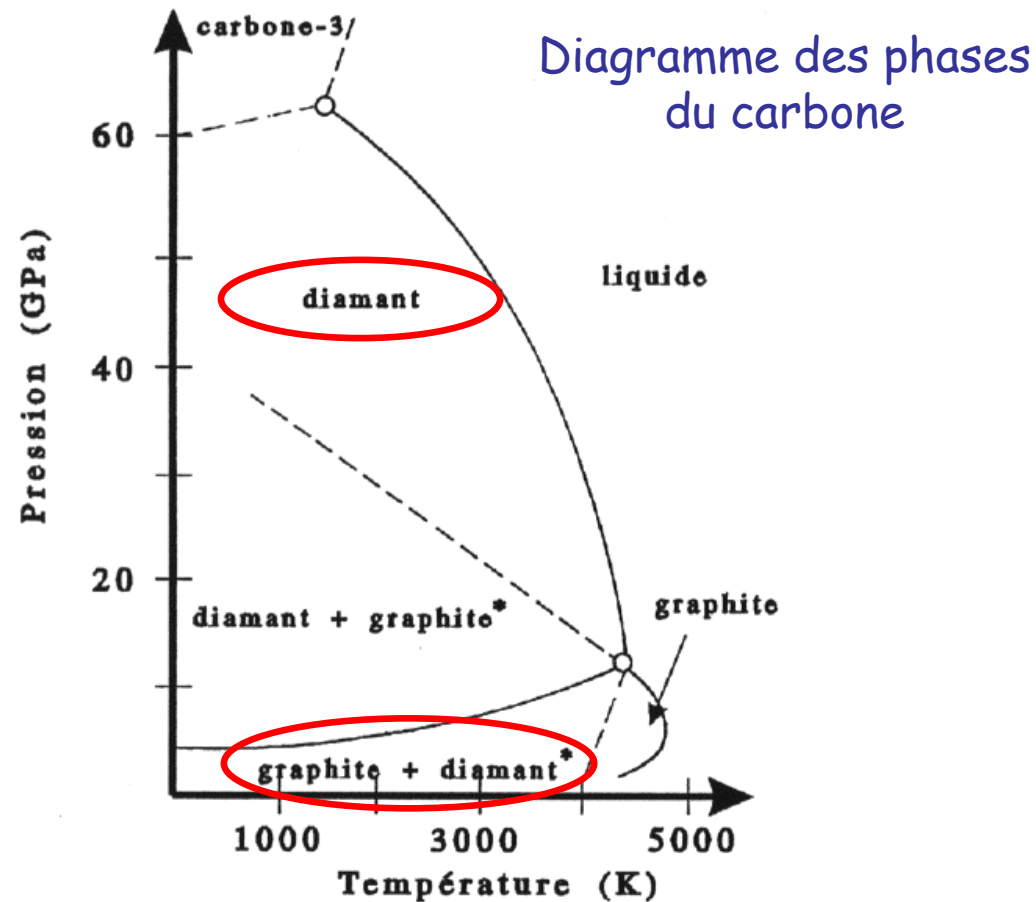


Haut-parleurs

Crédits : Element Six

# Pourquoi des films synthétiques ?

- ↪ Diamant naturel = rareté + coût prohibitif + cristaux de faible dimension
- ↪ Diamant HPHT = cristaux + impuretés => applications tribo et mécaniques
- ↪ Diamant métastable = films + contrôle propriétés => autres applications



# Principe de la synthèse de diamant

↪ **Domaine du diamant métastable ( $P < P_a$ ,  $T < 1000 \text{ K}$ )**

**- Considérations thermodynamiques :**

Faible différence d'enthalpie libre de formation entre graphite et diamant

$$\Delta G_{293\text{K}}(\text{diamant}) - \Delta G_{293\text{K}}(\text{graphite}) = 2.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{CNTP})$$



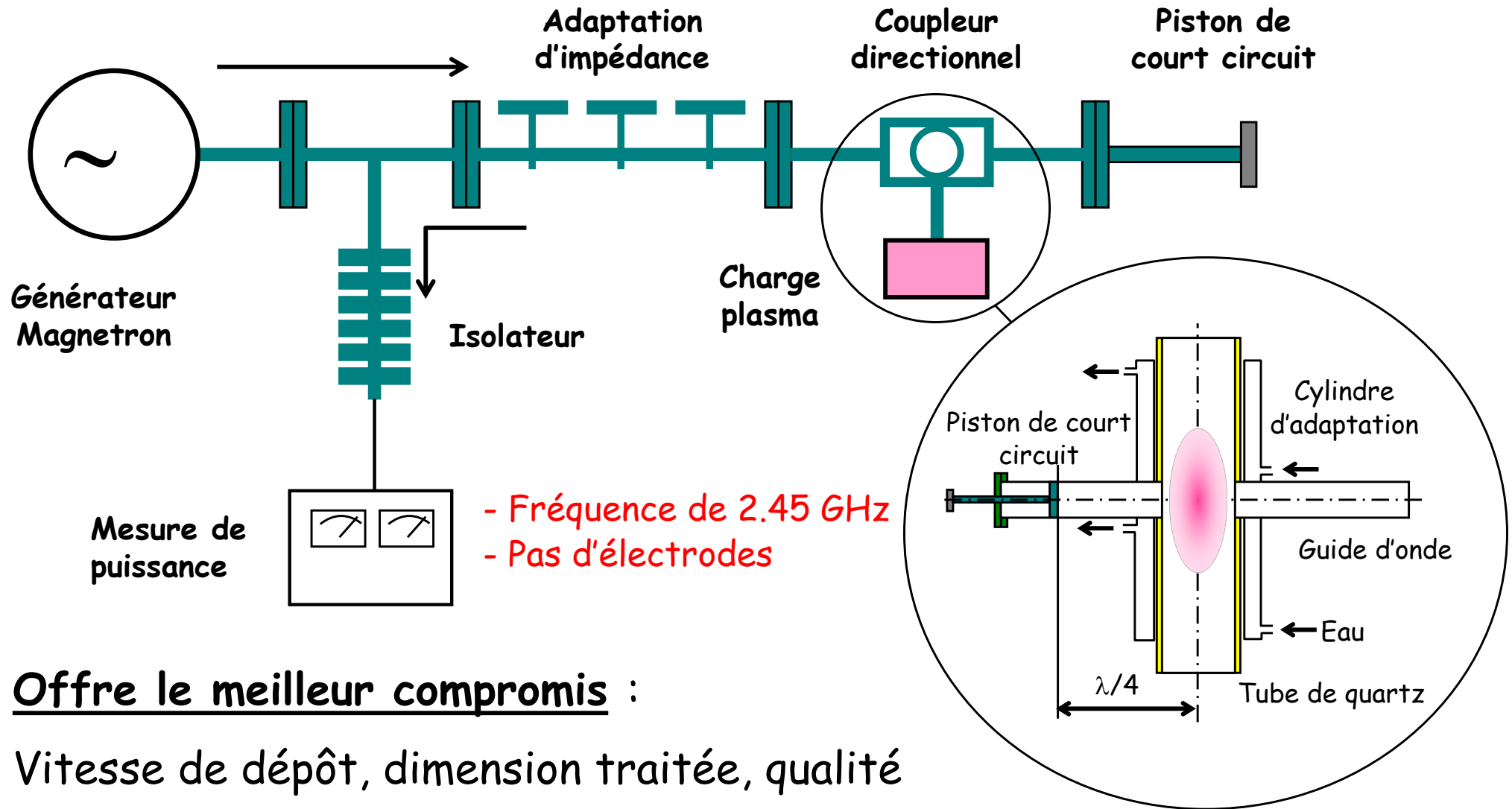
Formation simultanée de graphite et de diamant à partir d'une phase gazeuse activée contenant une source de carbone

**- Considérations cinétiques :**

Le mélange gazeux doit procurer des espèces influant sur les cinétiques de croissance en éliminant préférentiellement les contributions non-diamant (gravure)



# CVD assistée par plasma micro-onde (MPACVD)



Offre le meilleur compromis :

Vitesse de dépôt, dimension traitée, qualité (épitaxie, structure, pureté,...), coût, complexité,...

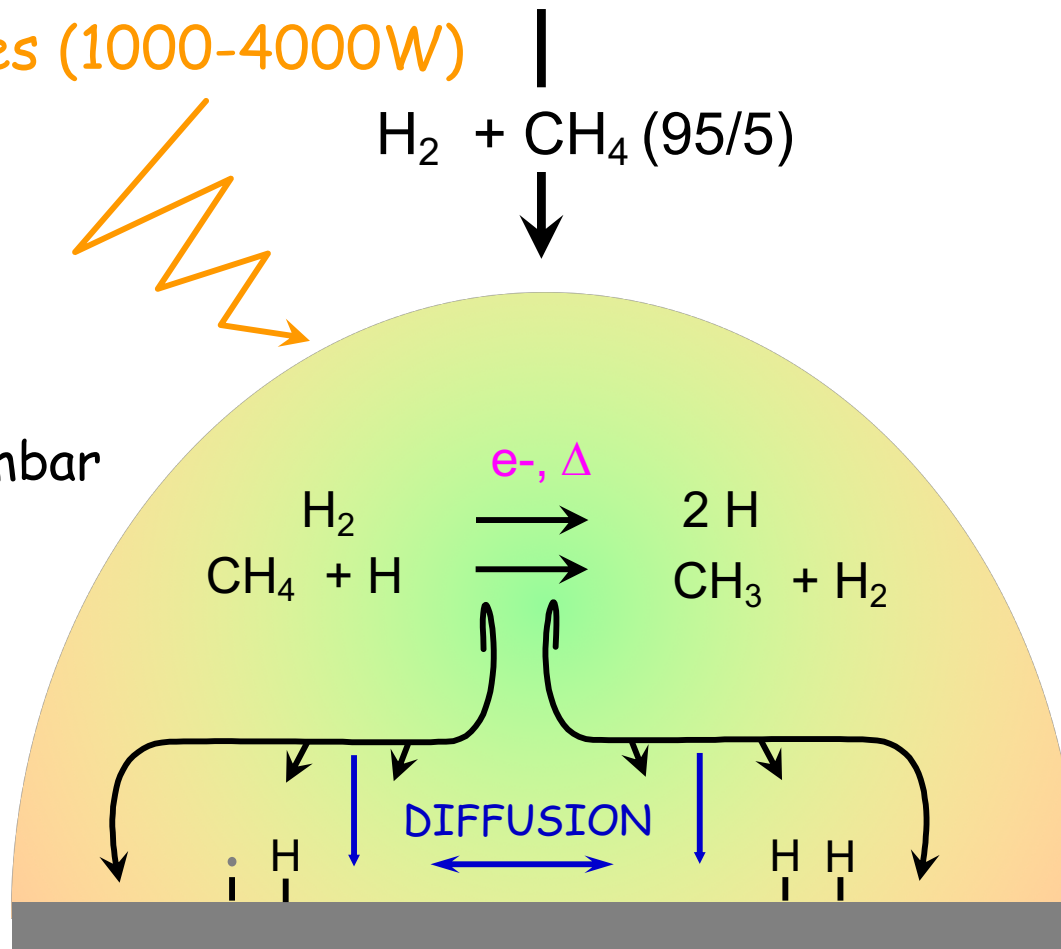
# Procédé MPACVD « classique »

## CONDITIONS TYPIQUES DE CROISSANCE

Micro-ondes (1000-4000W)

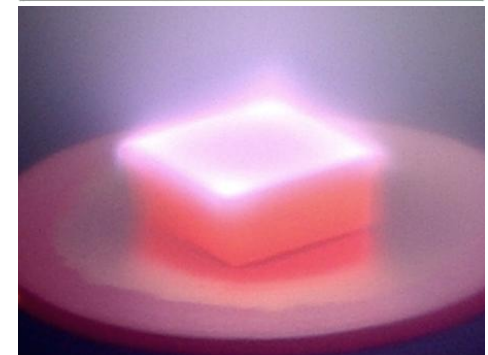


P= 100-300mbar



Substrat (Si, diamant HPHT...)

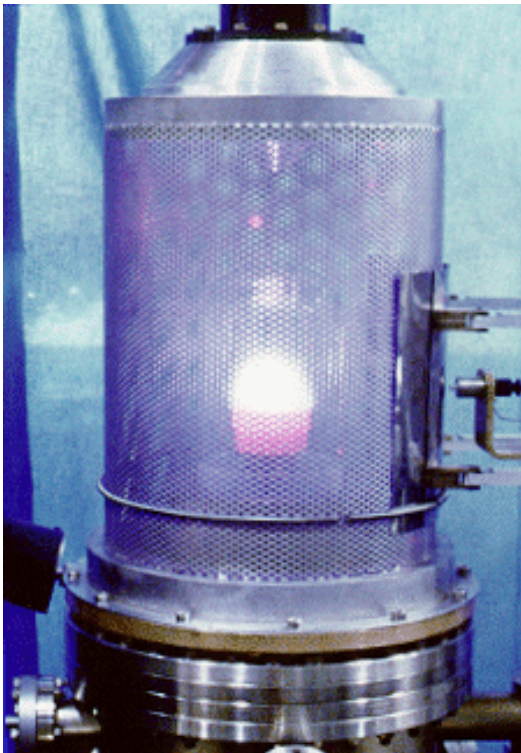
$T_{\text{substrat}} = 700-1100^\circ\text{C}$



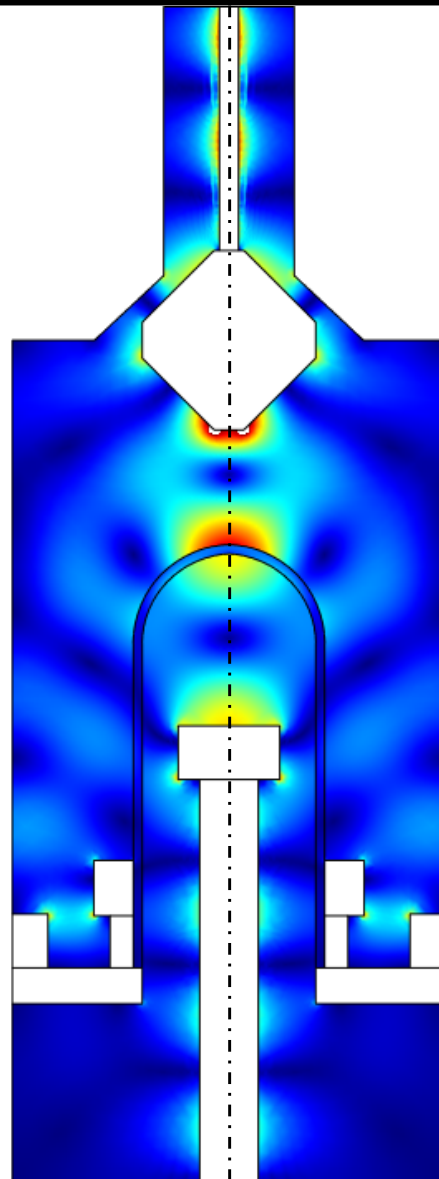


# Exemples de réacteurs micro-ondes au LSPM

- Réacteur bell jar

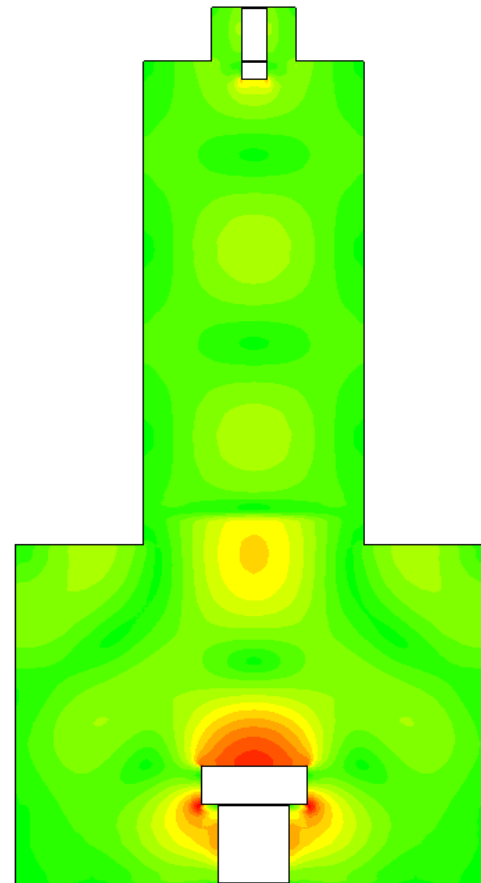


Cavité réelle

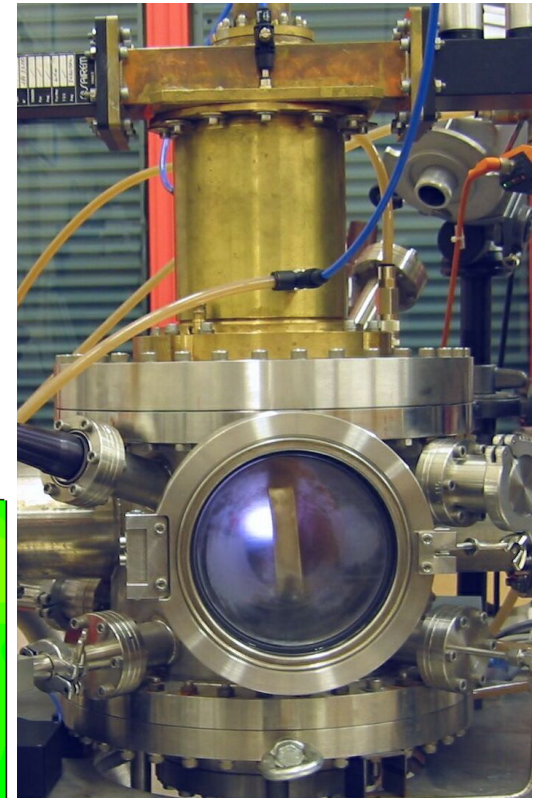


Cavité couplée

- Réacteur métallique



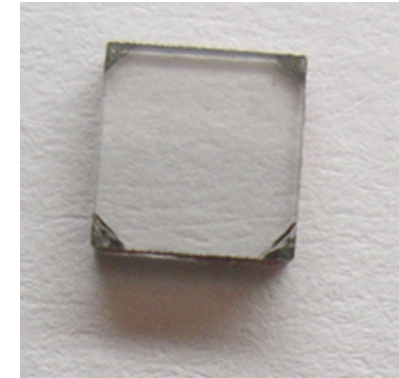
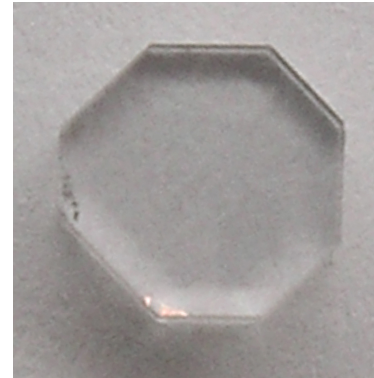
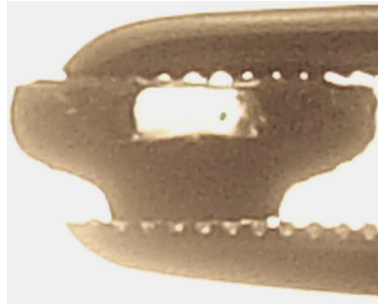
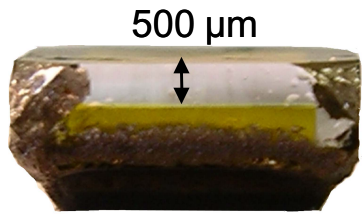
Cavité couplée



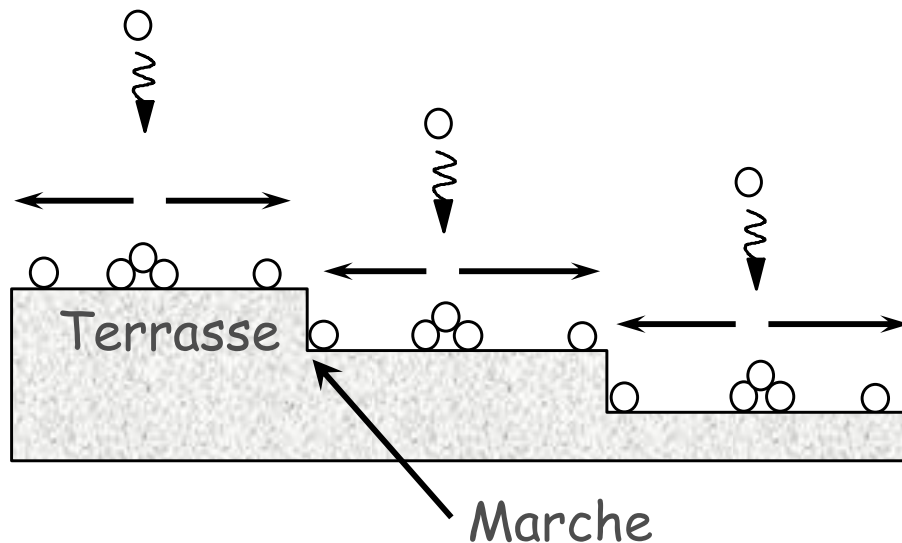
Cavité réelle

# Diamant monocristallin

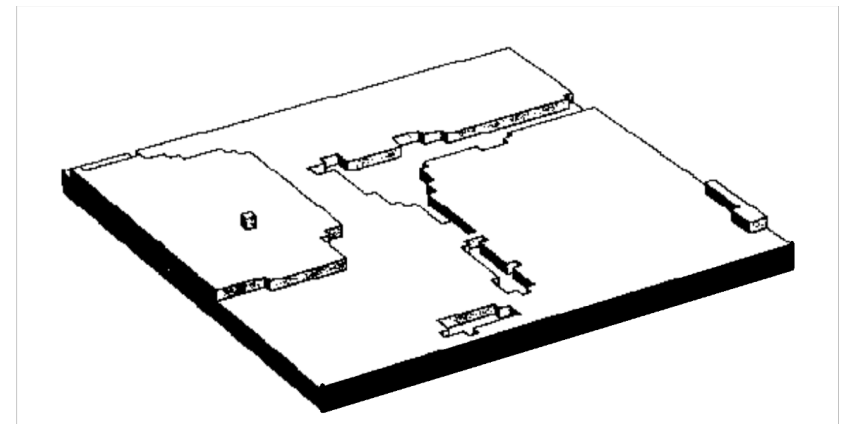
- Substrats en diamant, homoépitaxie



## Écoulement de marches (Step Flow Growth)

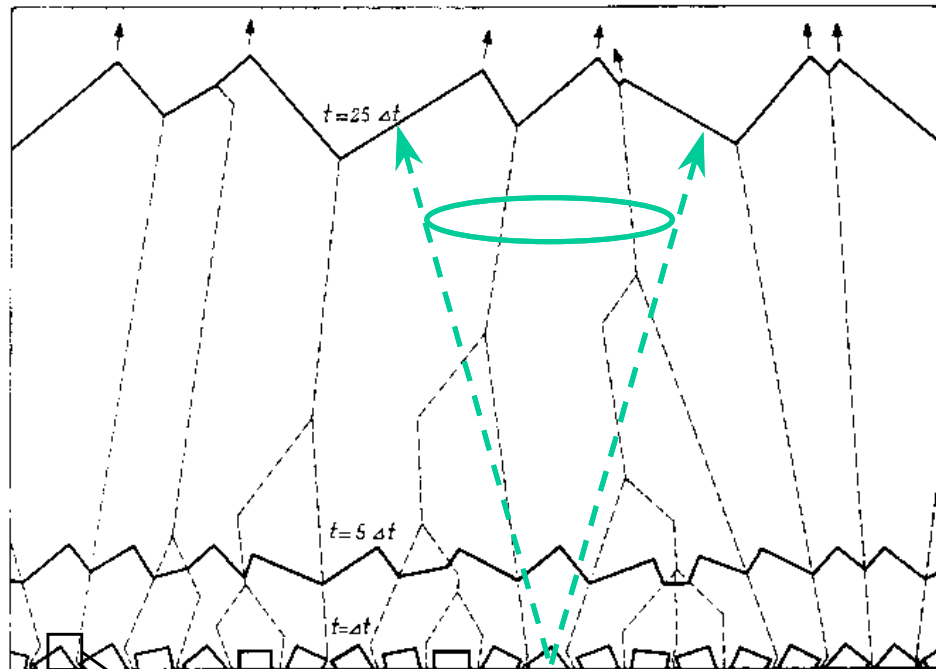


*Vitesse de dépôt : jusqu'à 70 μm/h  
Épaisseur : jusqu'à 2 mm  
Surface : jusqu'à 1 cm<sup>2</sup>*



# Diamant polycristallin

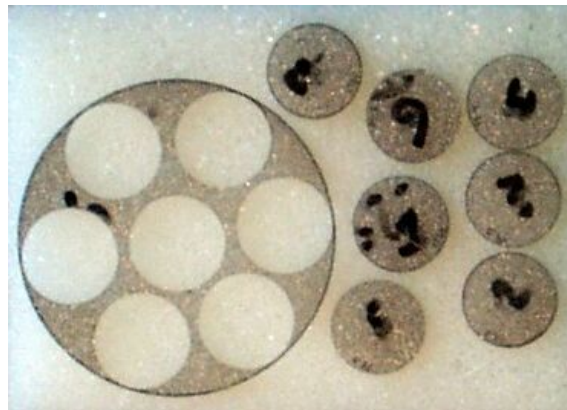
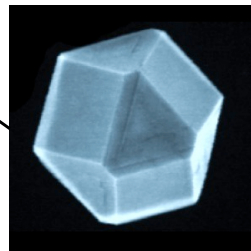
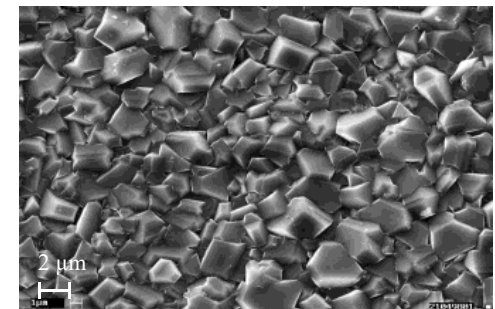
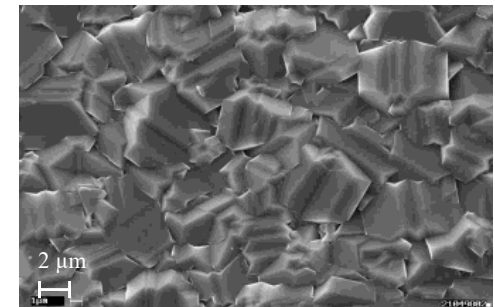
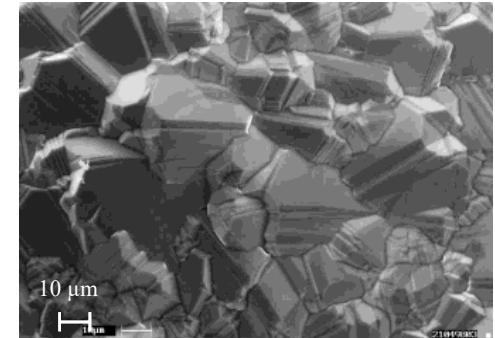
- Substrats en Si, Mo, W,...



100  $\mu\text{m}$

20  $\mu\text{m}$

3  $\mu\text{m}$



Vitesse de dépôt : jusqu'à 10-20  $\mu\text{m}/\text{h}$   
Épaisseur : jusqu'à 1 mm  
Surface de dépôt : jusqu'à 2-3 pouces

Films auto-supportés  
épaisseur 200  $\mu\text{m}$



# Les enjeux de la synthèse de diamant

## Applications

Électronique

Mécanique

Optique

Membranes :

Fenêtres :

## Problèmes à résoudre

- Qualité (taux de  $sp^2$ , impuretés)
- Microstructure
- Vitesse de croissance
- Dopage
- Contact électrique

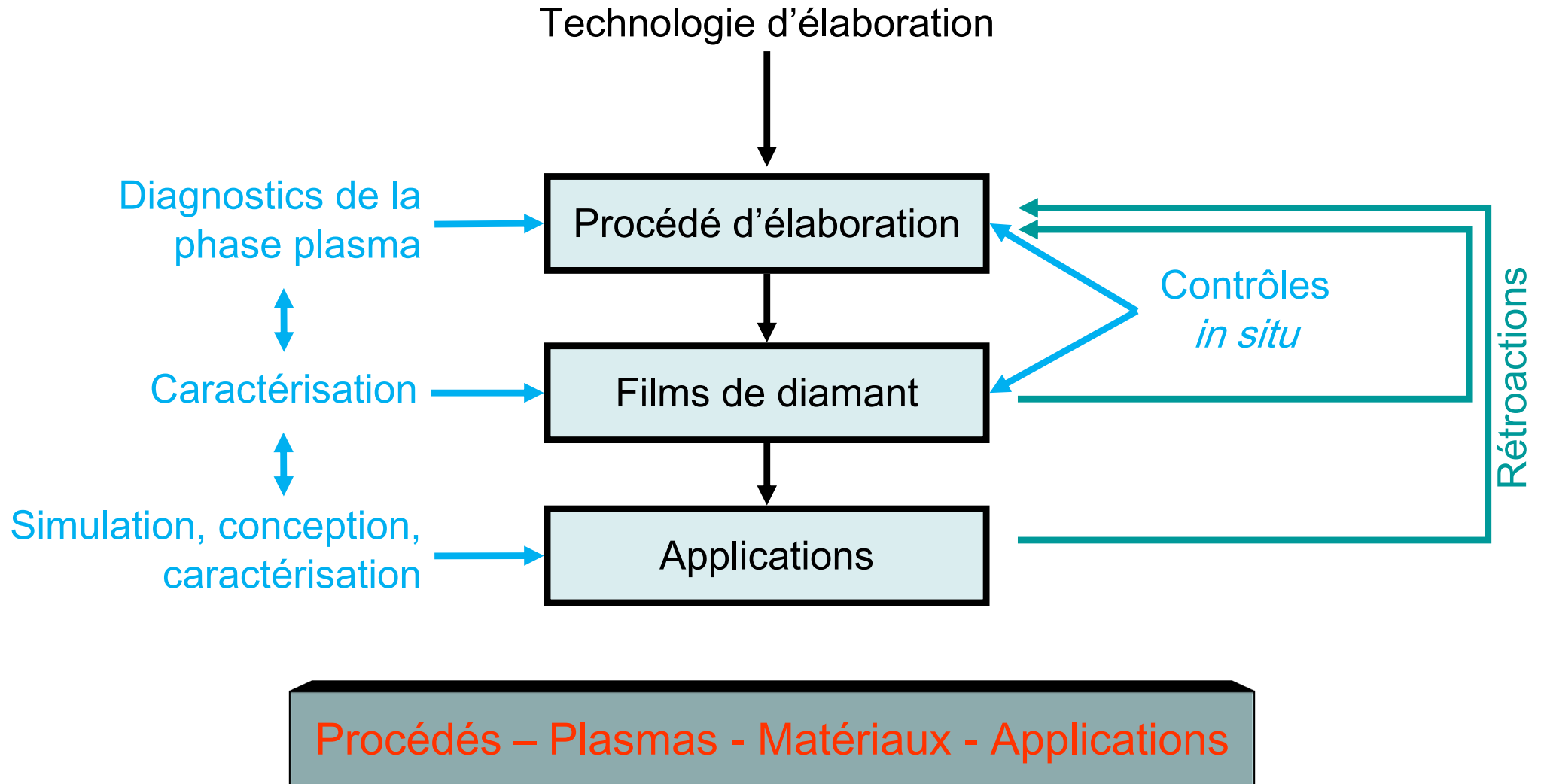
- Adhérence
- Rugosité
- Microstructure
- Revêtement de pièces complexes (3D)
- Vitesse de croissance

- Résistance mécanique
- Rugosité
- Homogénéité sur une large surface

- Contrôle de la pureté
- Large surface
- Vitesse de croissance
- Rugosité

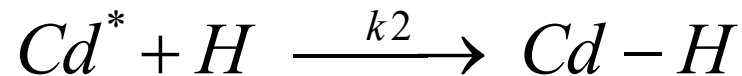
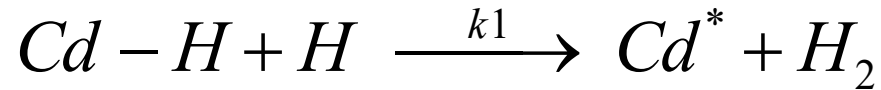
# Méthodologie

- Approche globale et transversale

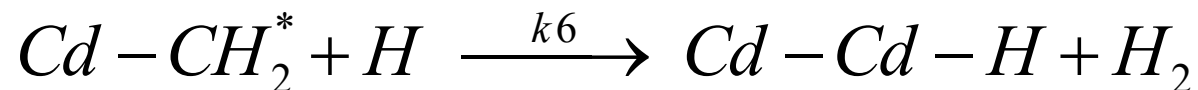
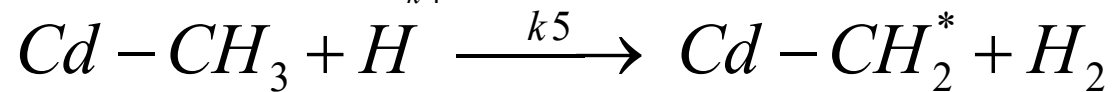
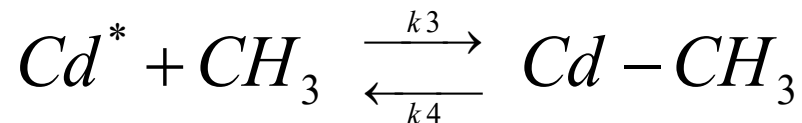


# Mécanismes de croissance (Harris & Goodwin 1993)

## Création de sites actifs



## Adsorption du radical $CH_3$ et deshydrogénation



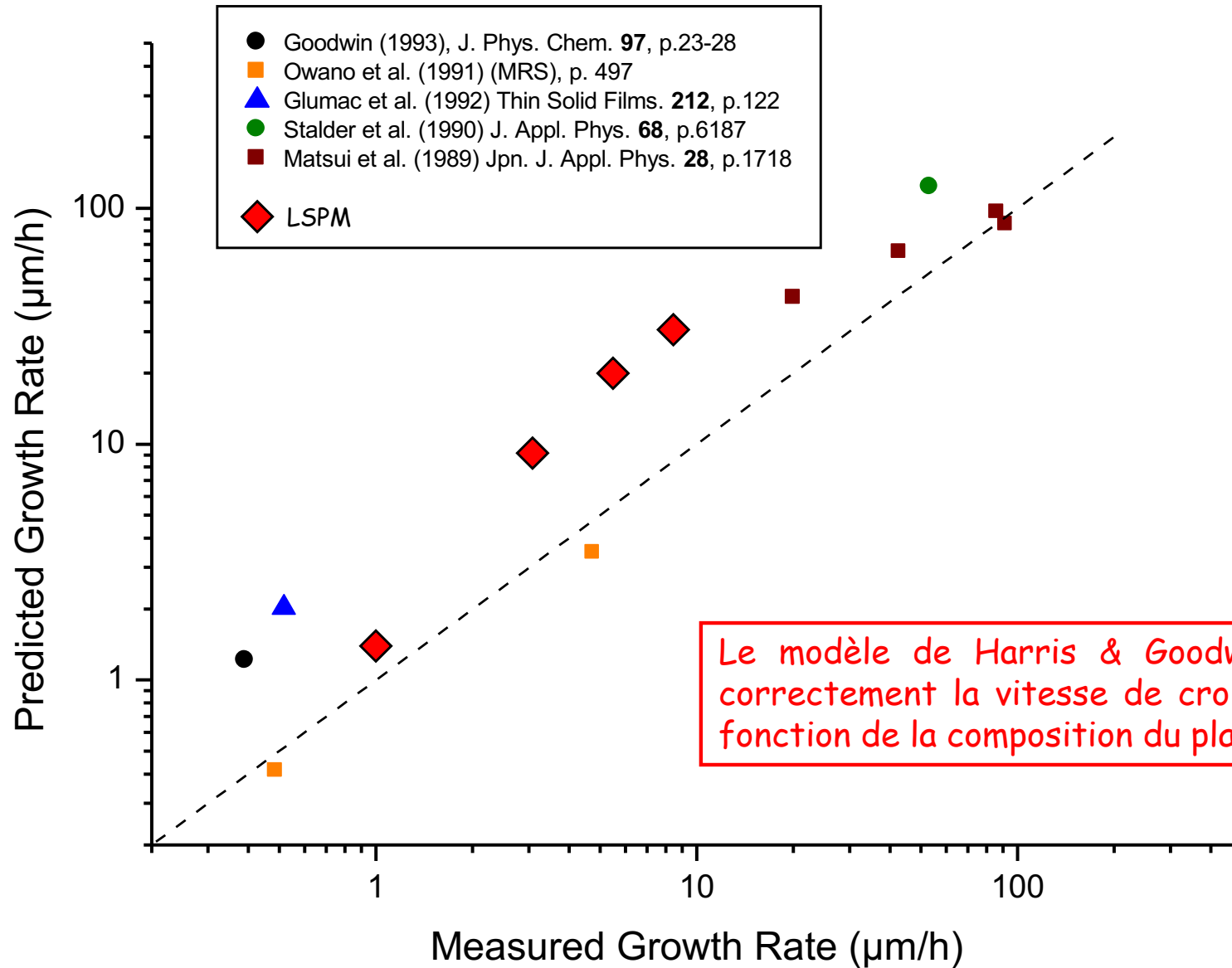
Rôle fondamental  
de H et  $CH_3$

$$G_{(100)} = k_3 \frac{n_s}{n_d} \left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) \frac{[CH_3]_s [H]_s}{\frac{k_4}{k_5} + [H]_s}$$

Quand  $[H]_{\text{surface}}$  est suffisamment élevée  
( $> 10^{-8} \text{ mole.cm}^{-3}$ ) la vitesse de croissance  
ne dépend que de  $[CH_3]_{\text{surface}}$

S.J. Harris and D. G. Goodwin (1993), *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 23

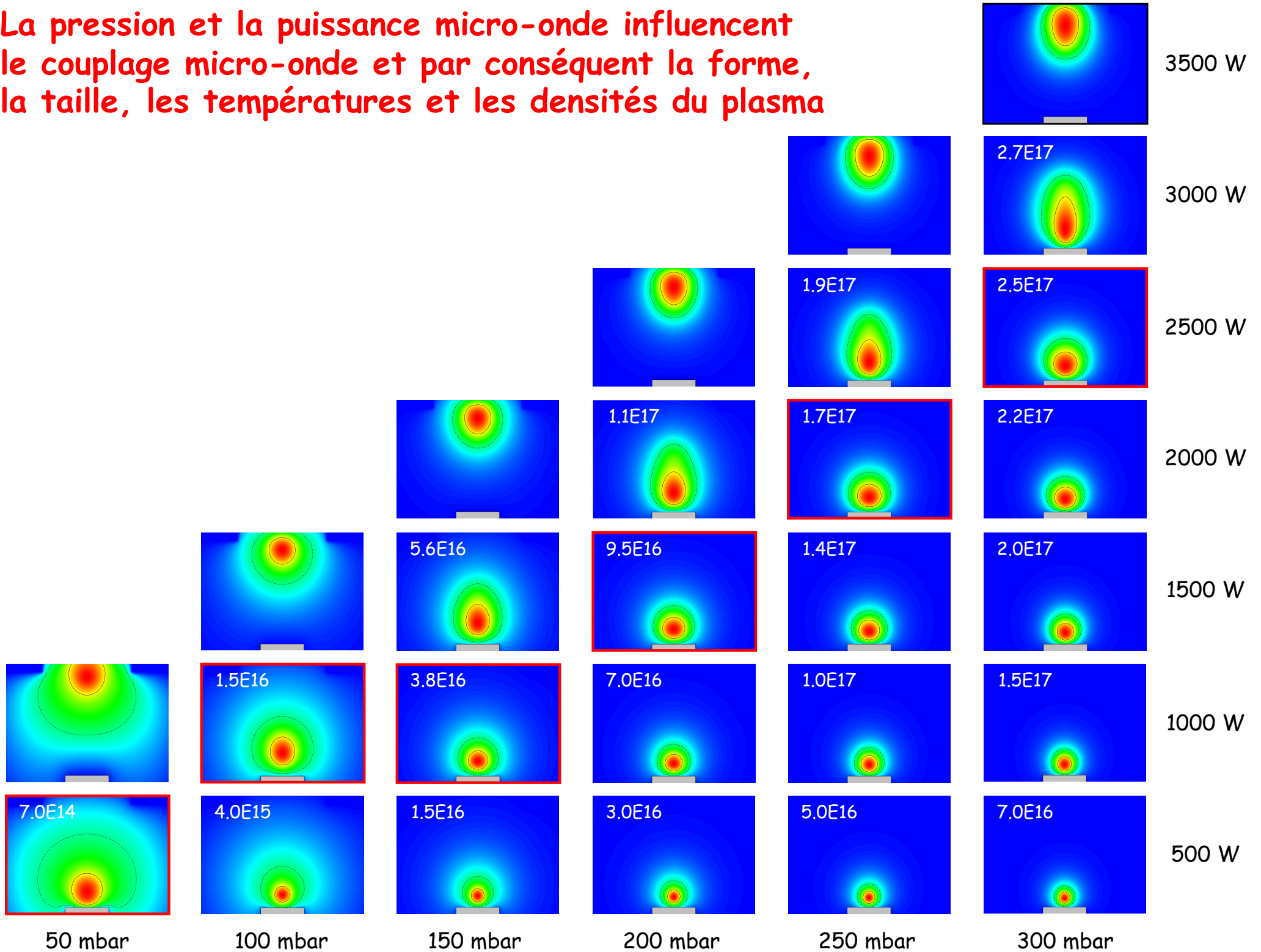
# Mécanismes de croissance (Harris & Goodwin 1993)





# Couplage pression-puissance dans les procédés MPACVD

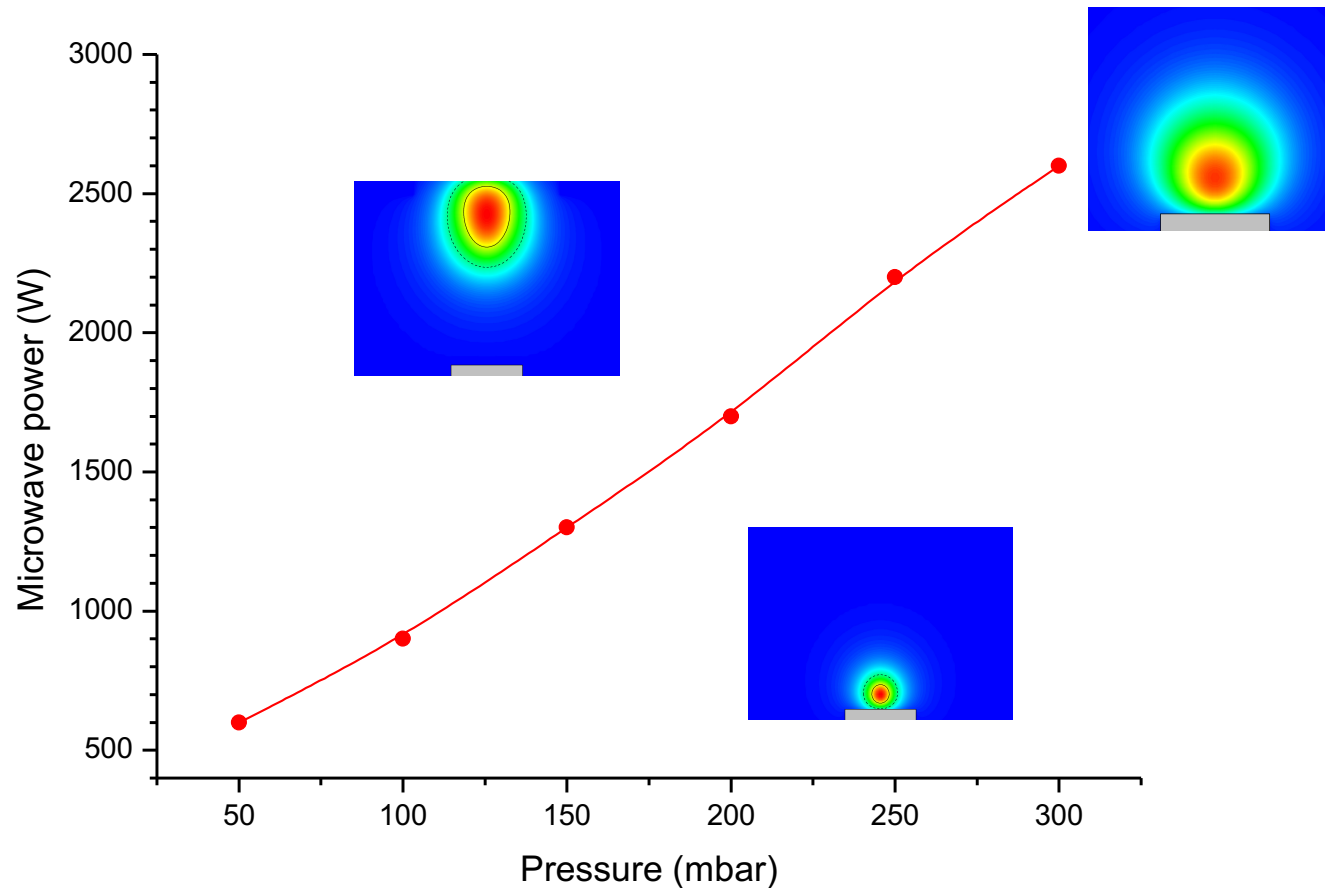
La pression et la puissance micro-onde influencent le couplage micro-onde et par conséquent la forme, la taille, les températures et les densités du plasma



# Couplage pression-puissance dans les procédés MPACVD

Densité de puissance micro-onde (MWPD) = Puissance absorbée/volume plasma

Couple pression-puissance pour un volume de plasma constant



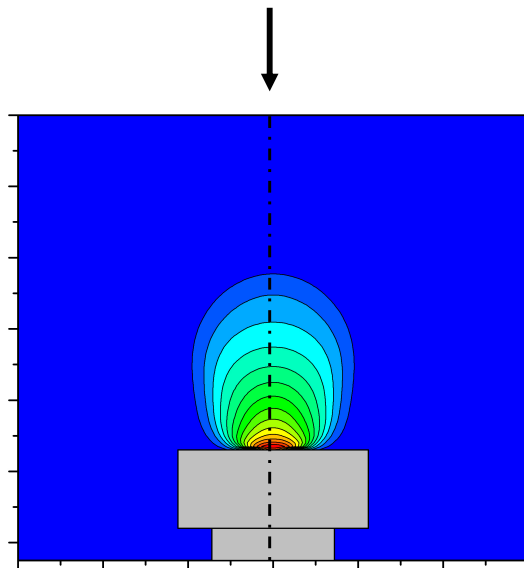
# Modélisation des décharges micro-ondes

- Model 1D avec  $H_2/CH_4$

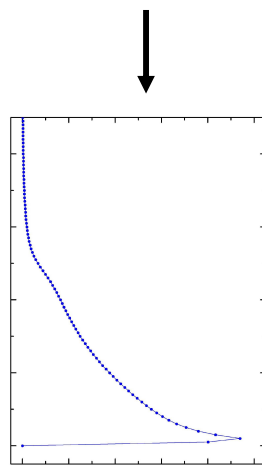
28 espèces, 130 réactions

Description suivant  
l'axe du réacteur

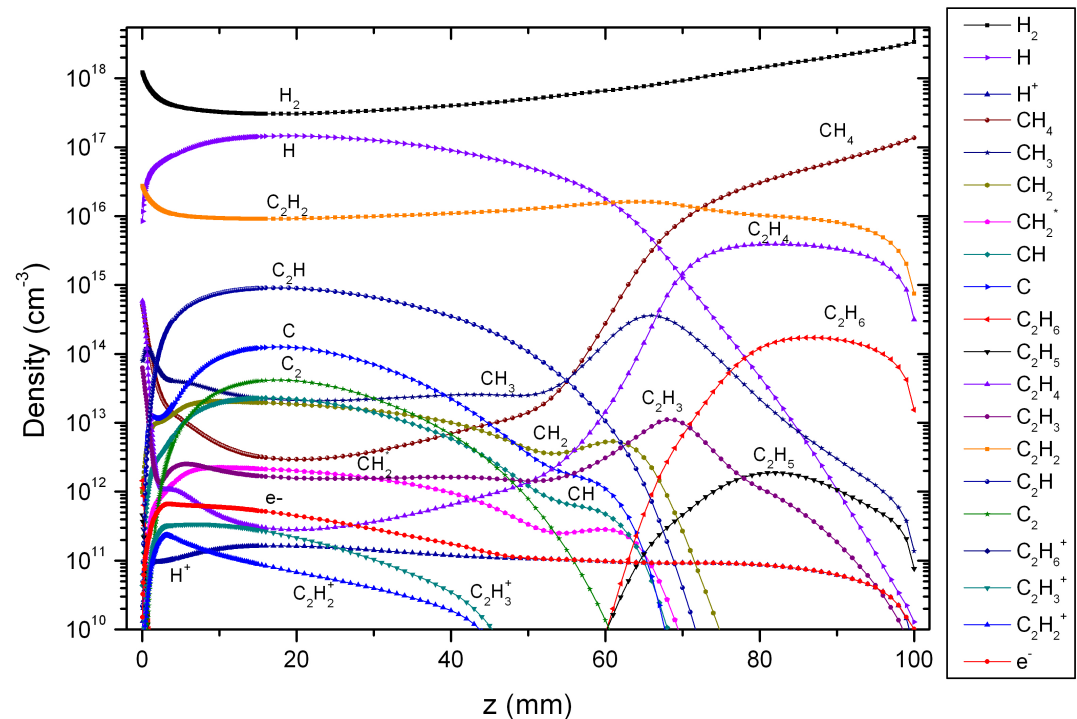
Connaissant le profil  
de puissance absorbée



MWPD ( $W \cdot cm^{-3}$ )



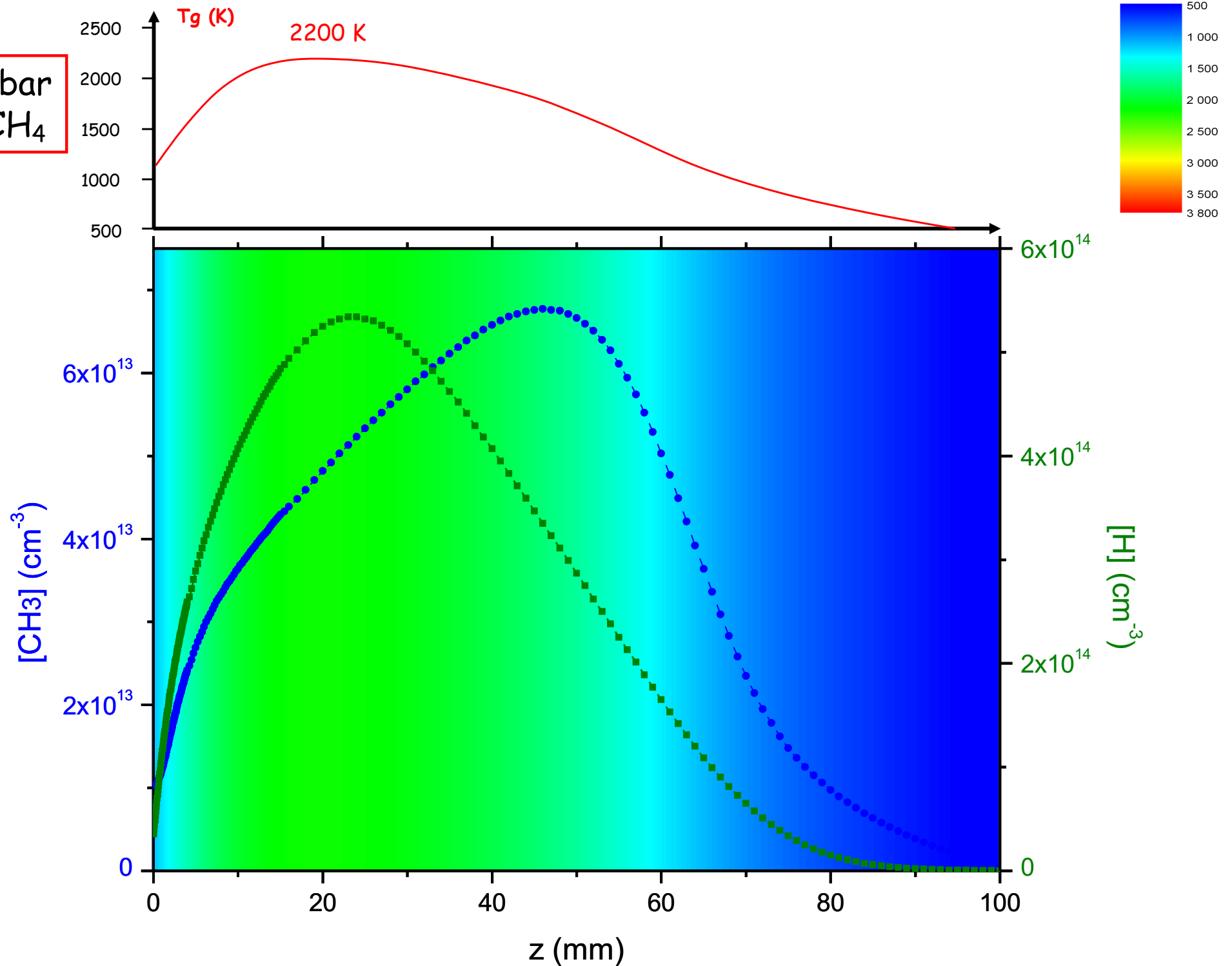
Composition du plasma le long de l'axe



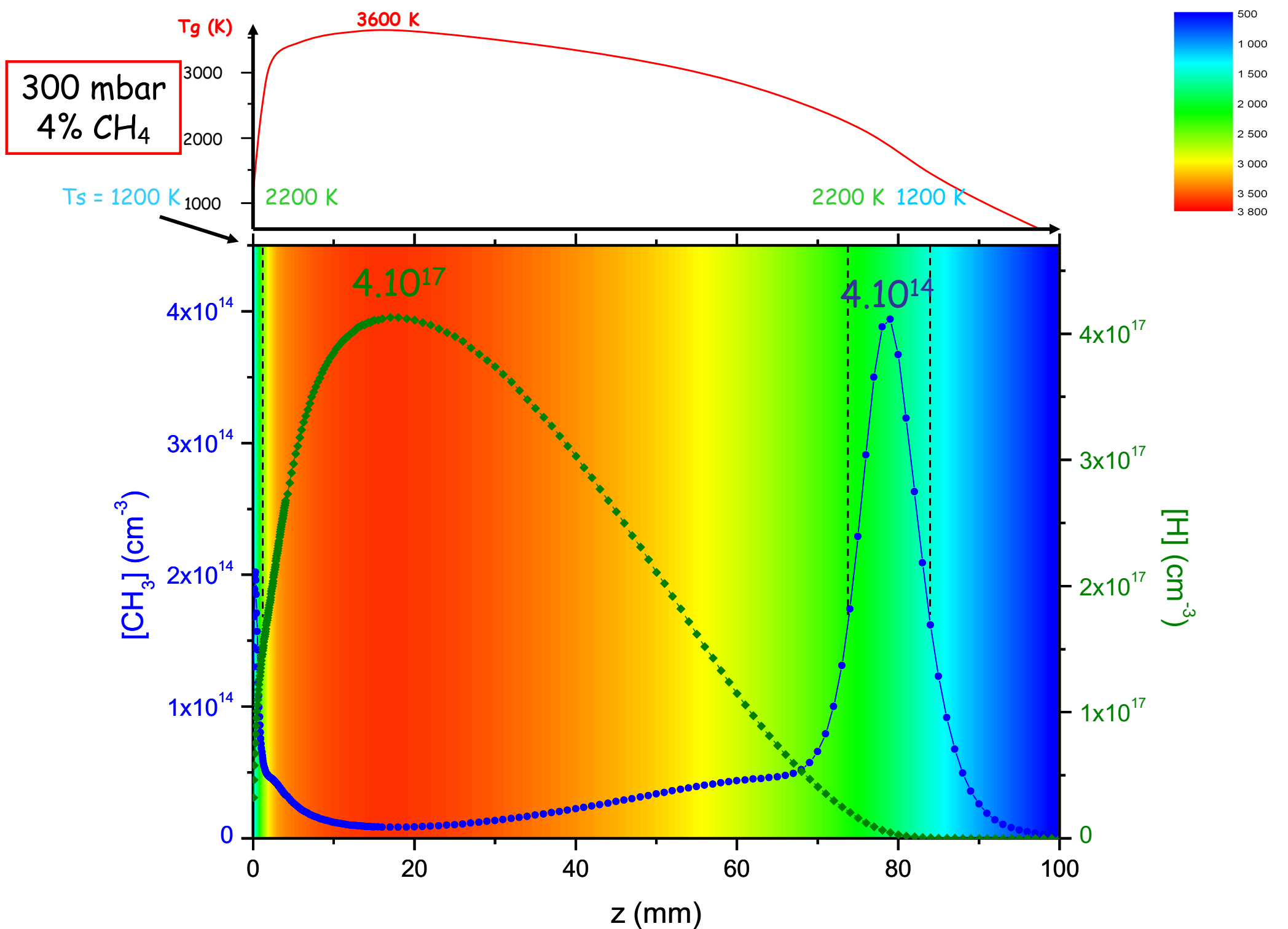
=> Etude de H et  $CH_3$

G. Lombardi et al., *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 053303

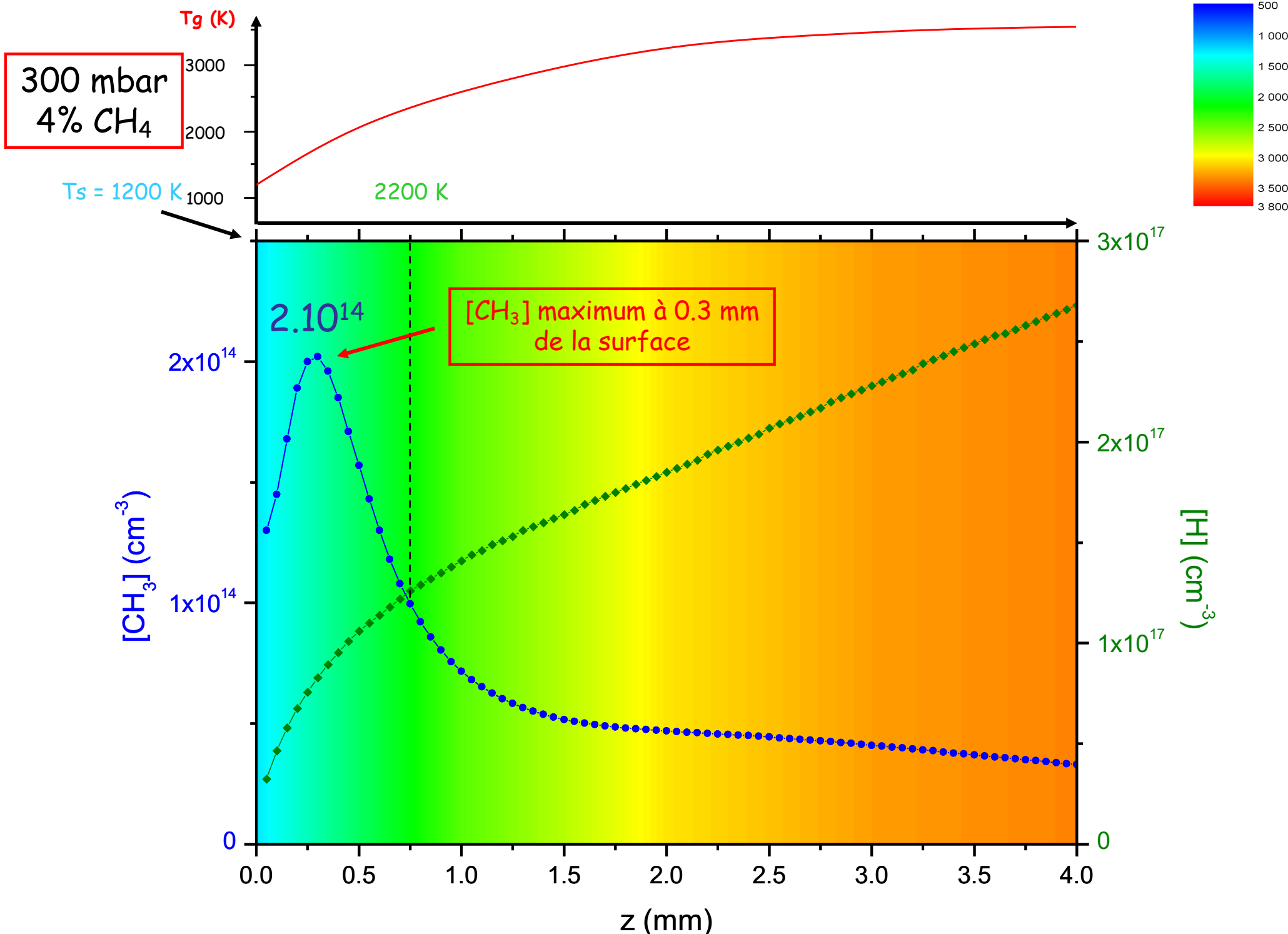
50 mbar  
4% CH<sub>4</sub>



A basse pression, H et CH<sub>3</sub> sont produits dans le plasma



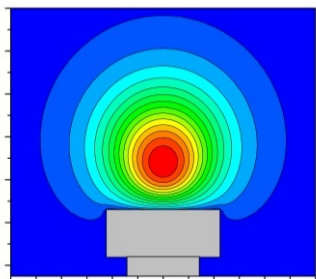
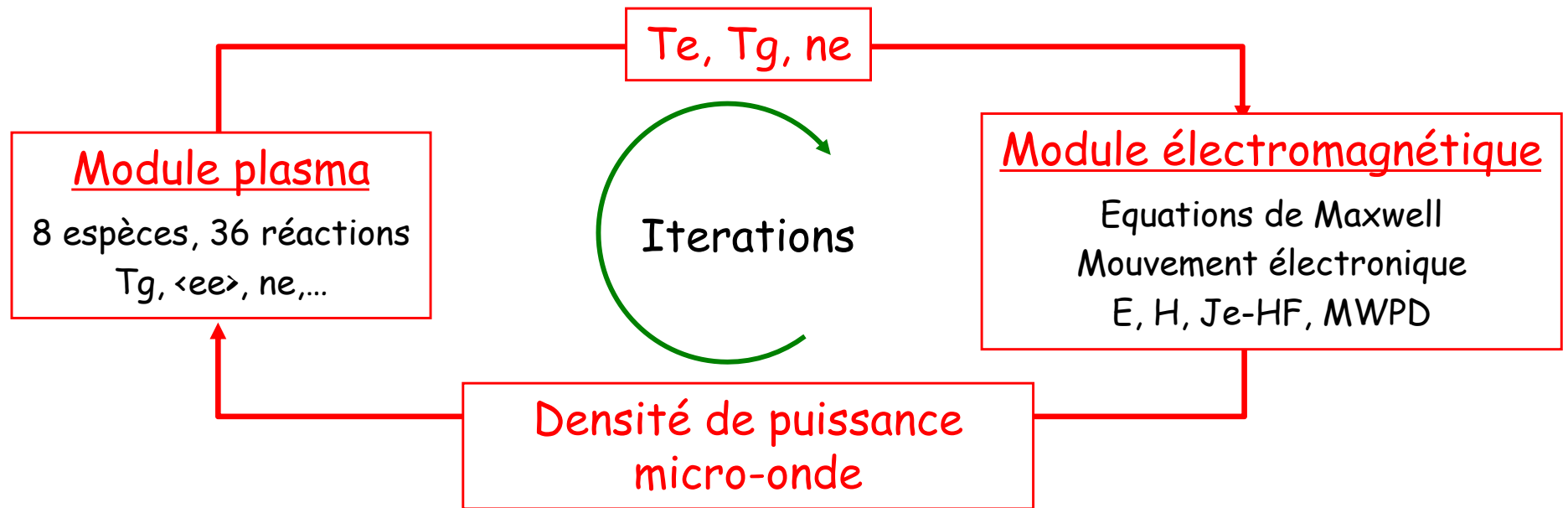
A haute pression, la production de H suit la température alors que CH<sub>3</sub> est confiné dans les zones plus froides



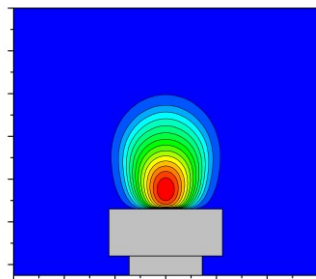
$CH_3$  est formé à une température de gaz dans la gamme 1200 - 2200 K



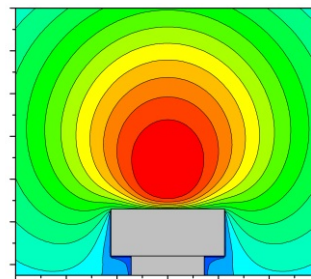
# Modèle auto-cohérent en plasma $H_2$



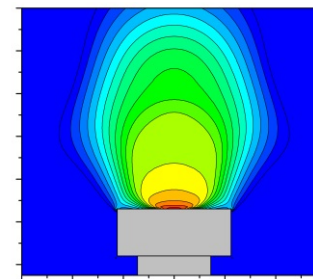
[H] ( $\text{cm}^{-3}$ )



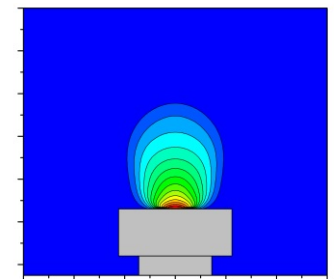
Ne ( $\text{cm}^{-3}$ )



$T_g$  (K)



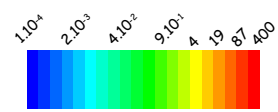
$T_e$  (K)



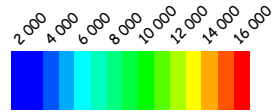
MWPD ( $\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

K. Hassouni et al. *J. Appl. Phys.* **86** (1999) 134

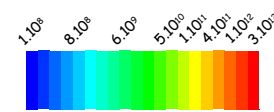
MWPD ( $W.cm^{-3}$ )



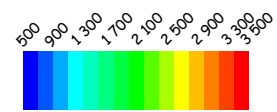
Te (K)



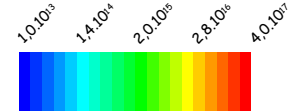
Ne ( $cm^{-3}$ )



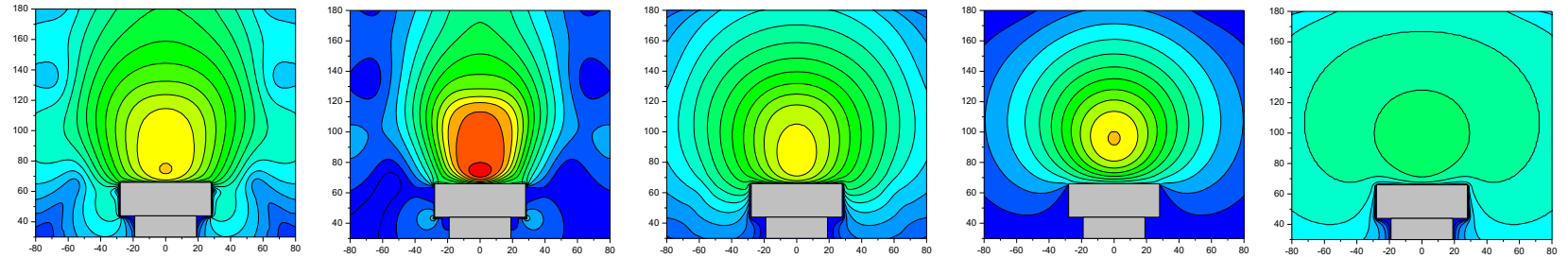
Tg (K)



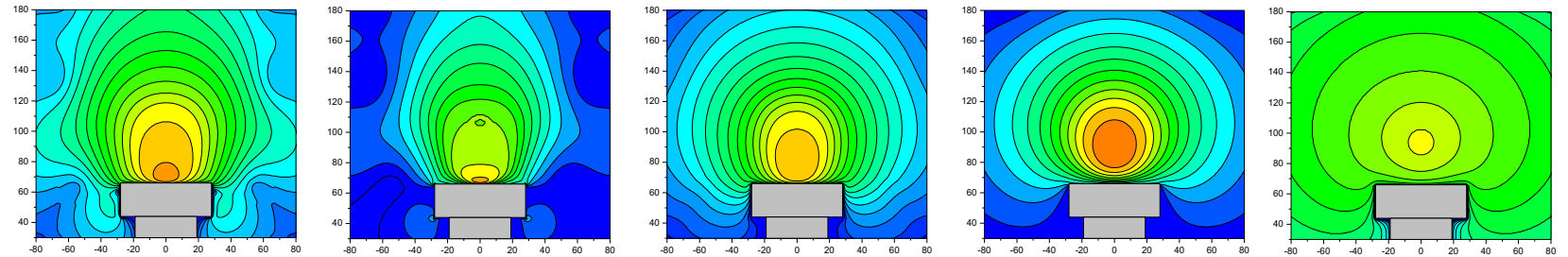
[H] ( $cm^{-3}$ )



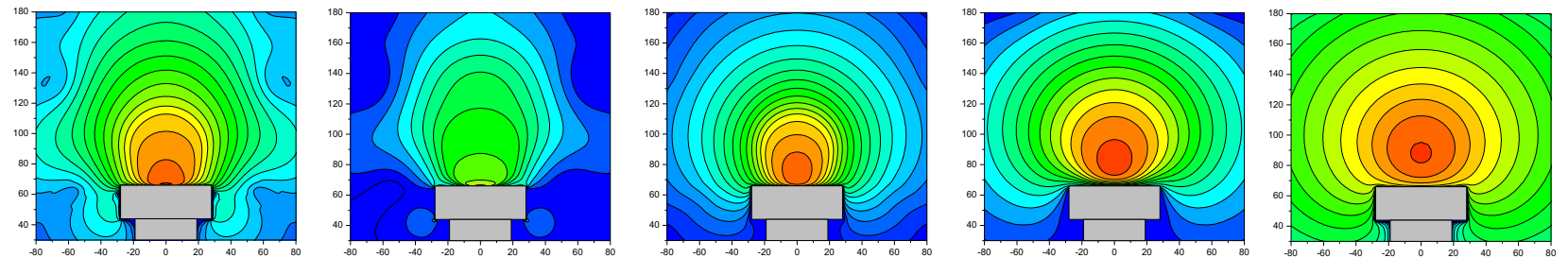
50 mbar - 1000 W



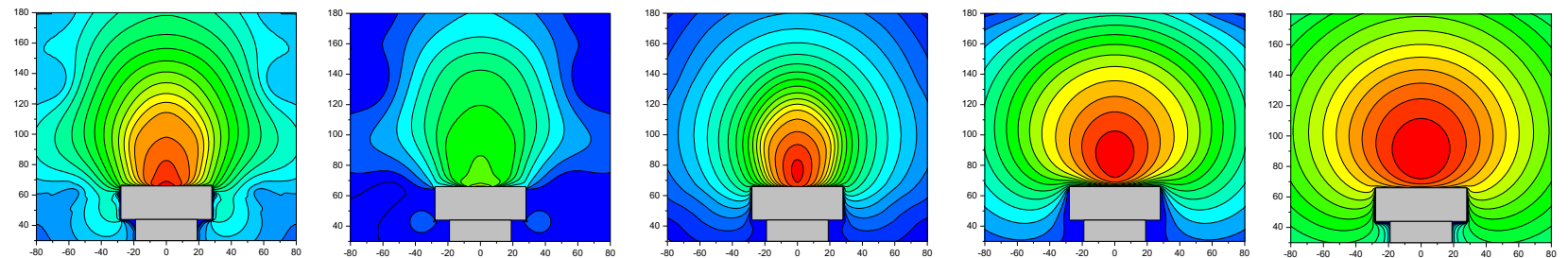
100 mbar - 1500 W



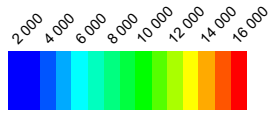
200 mbar - 3000 W



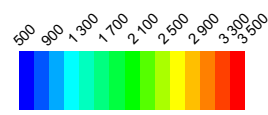
300 mbar - 4000 W



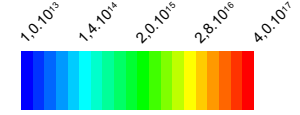
Te (K)



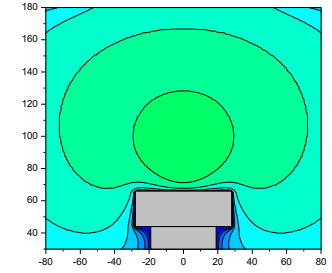
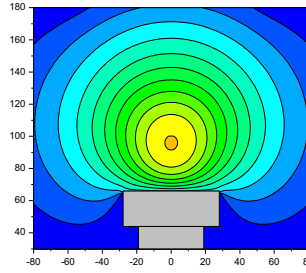
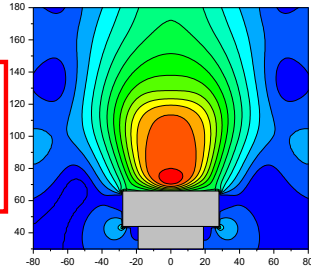
Tg (K)



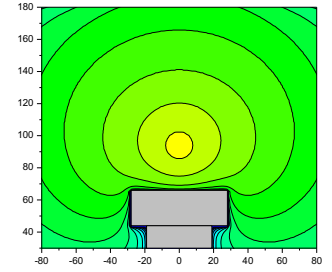
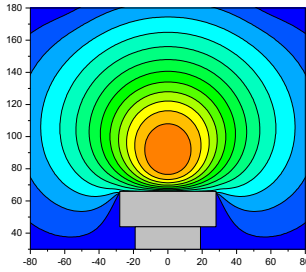
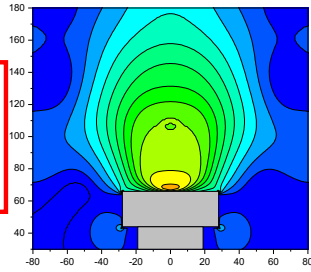
[H] (cm<sup>-3</sup>)



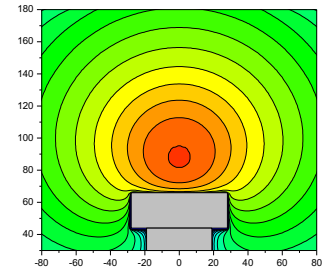
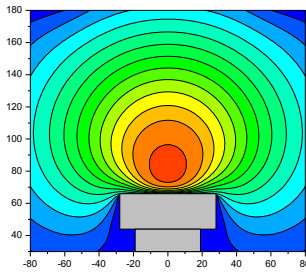
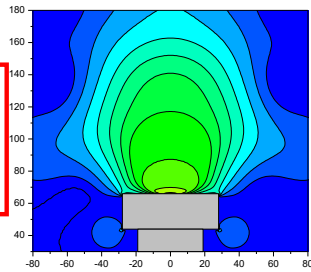
50 mbar  
1000 W



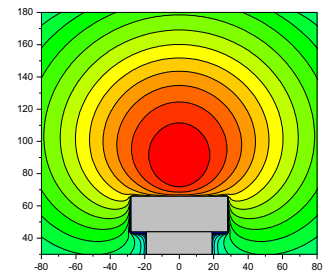
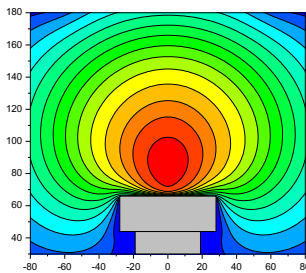
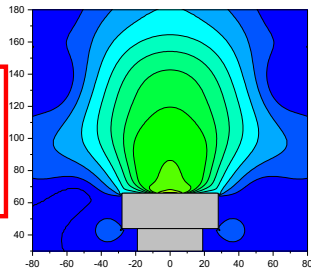
100 mbar  
1500 W



200 mbar  
3000 W



300 mbar  
4000 W

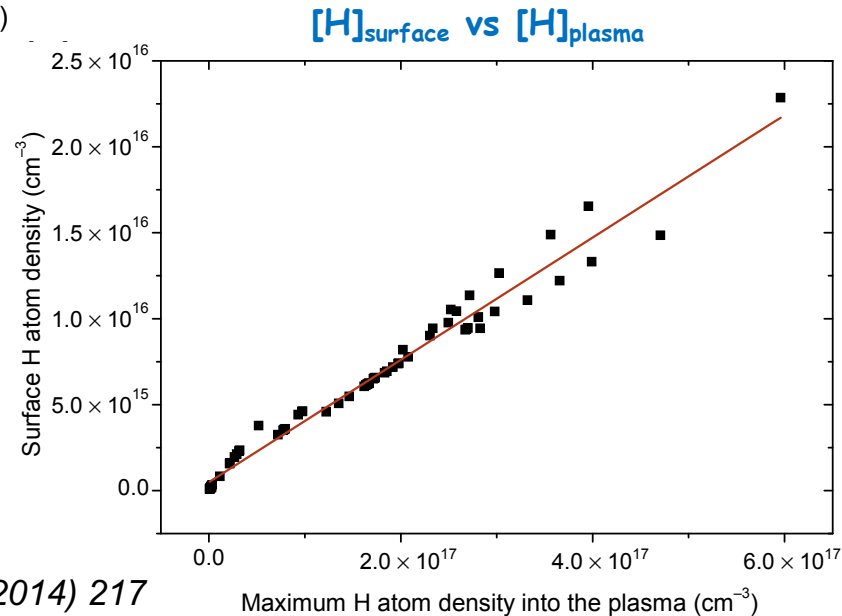
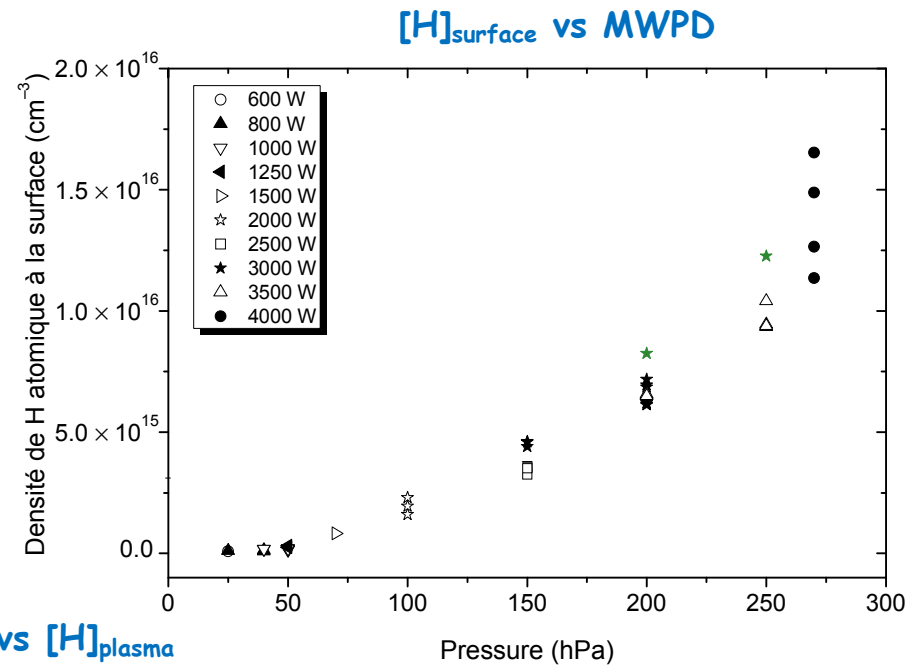
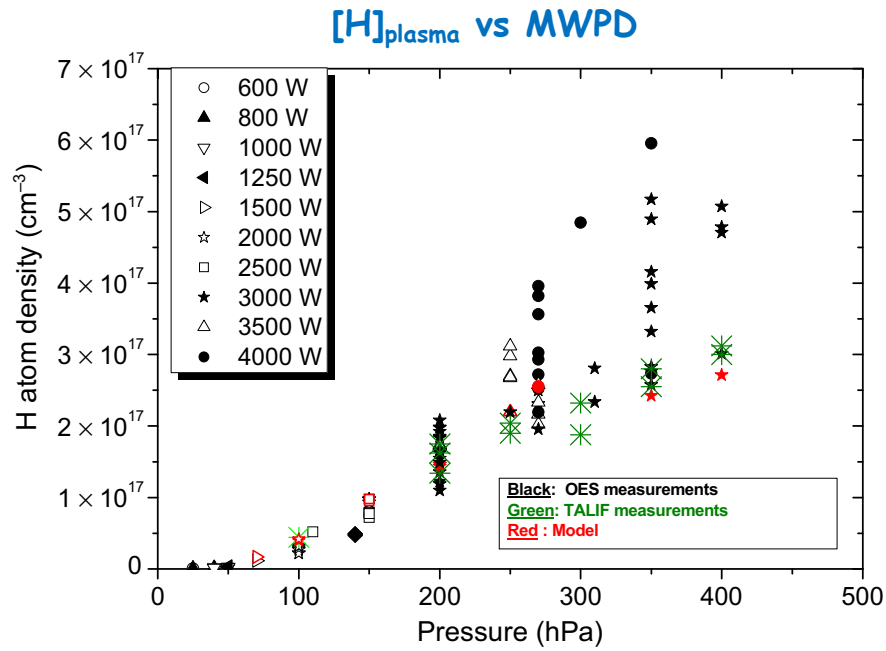


Te : 15 000 ⇨ 10 000 K

Tg : 2200 ⇨ 3600 K

[H] : 5.10<sup>14</sup> ⇨ 4.10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>

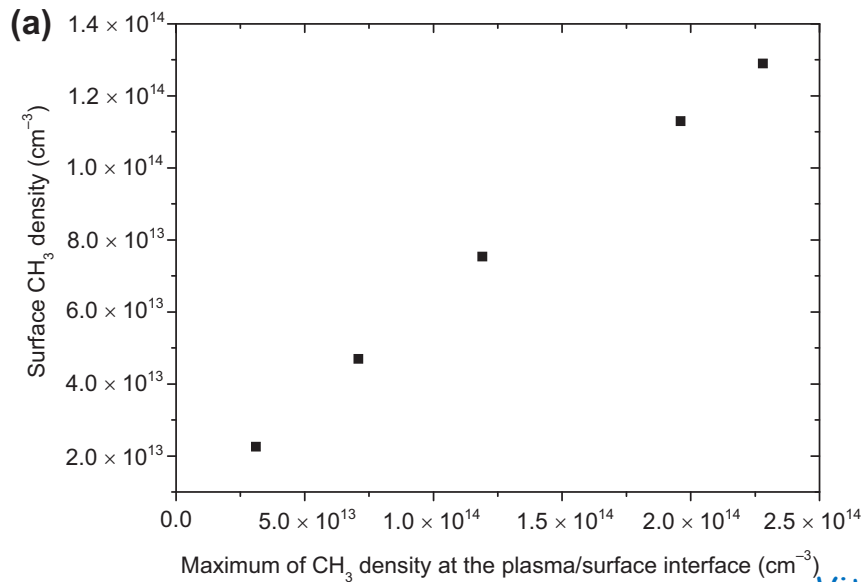
# Densité d'hydrogène atomique vs MWPD



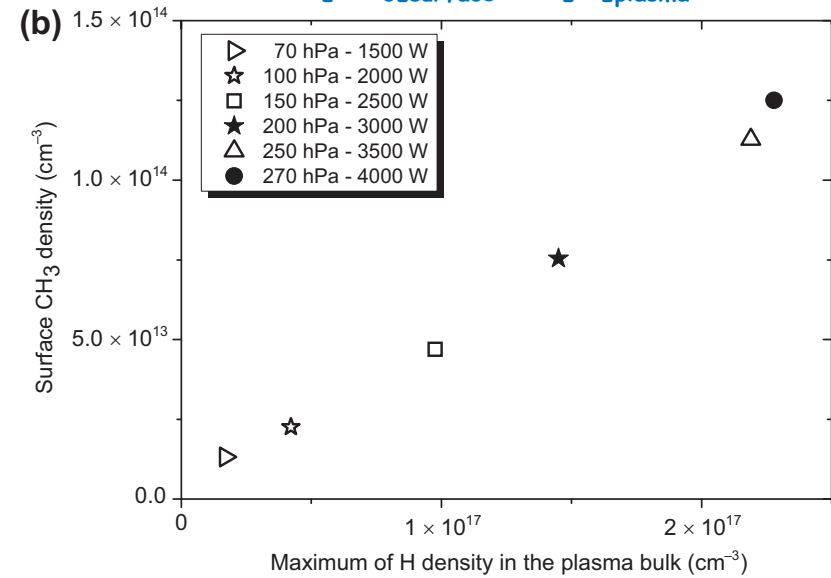
Gicquel et al., Compr. Hard Mater. 3 (2014) 217

# Densité de $\text{CH}_3$ et vitesse de croissance vs MWPD

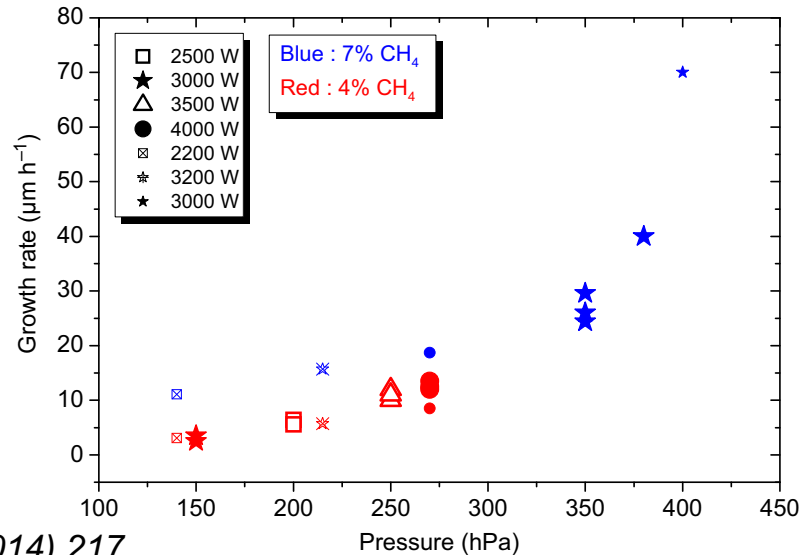
$[\text{CH}_3]_{\text{surface}}$  vs  $[\text{CH}_3]_{\text{plasma/surface}}$



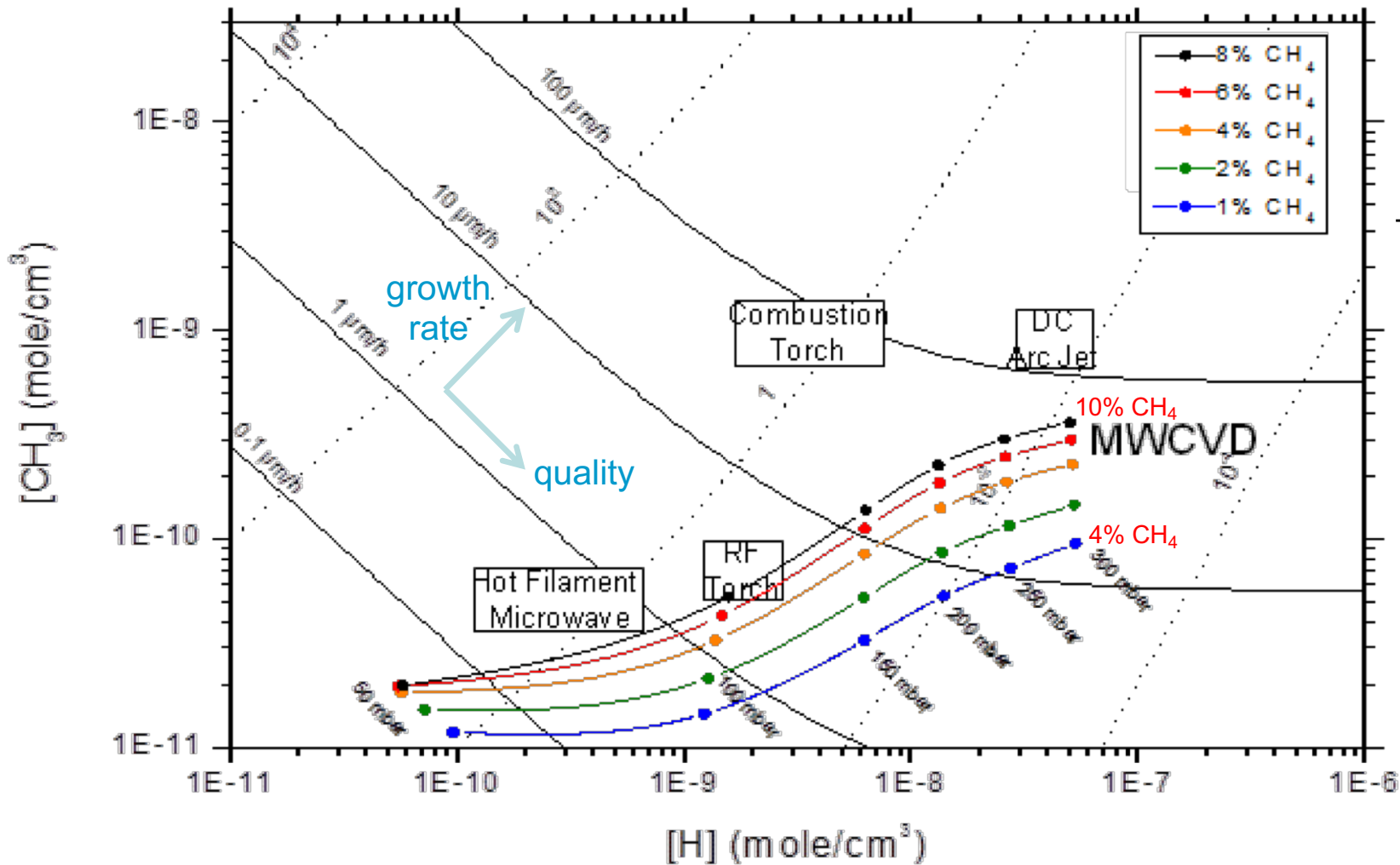
$[\text{CH}_3]_{\text{surface}}$  vs  $[\text{H}]_{\text{plasma}}$



Vitesse de croissance vs MWPD



# Performances du procédé MPACVD



Modèle de Goodwin

$$G = \frac{g_1 f^* [C_n H_m] [H]}{g_2 + [H]}$$

**MWPD plus élevée** → température de gaz plus élevée

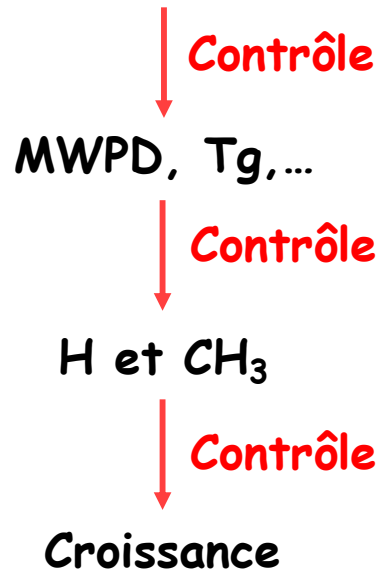
→ meilleure dissociation de H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

→ **Vitesse de croissance et pureté plus élevées**



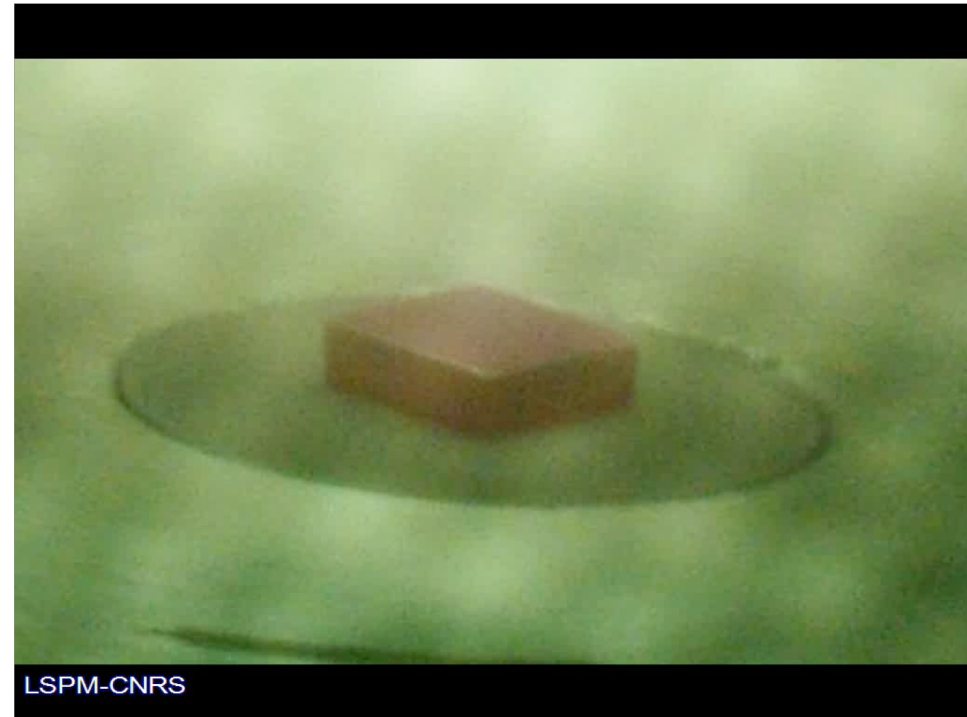
# Contrôle du procédé d'élaboration

Conditions opératoires :  
Pression, puissance micro-onde,...



↔  
4 mm

Croissance d'un film monocristallin  
à  $8 \mu\text{m/h}$  pendant 60 heures



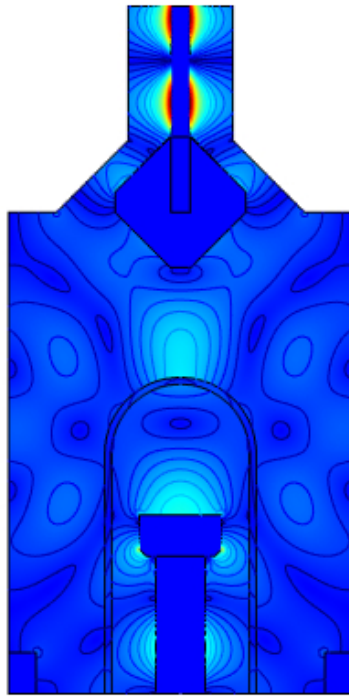
LSPM-CNRS

**D'autres paramètres doivent également être maîtrisés :**  
Ex : propriétés et prétraitement du substrat  
=> propagation de défauts, adhérence, contraintes,...

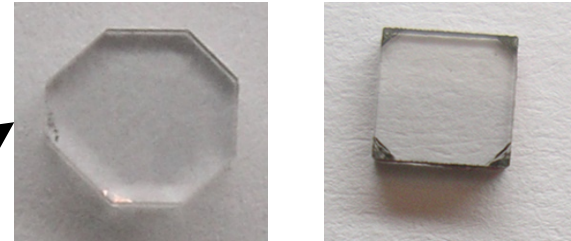


# Synthèse de diamant nanocristallin

## Réacteur bell jar (BJ)

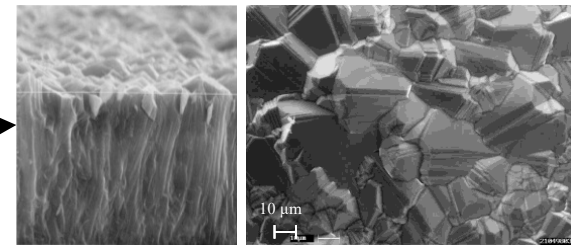


### Diamant monocristallin



- Homo-épitaxie

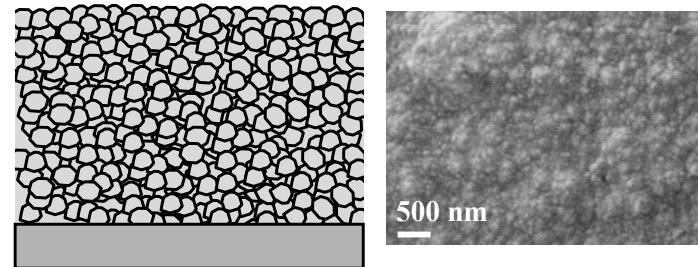
### Diamant polycristalline



- Volmer-Weber
- Croissance colonnaire

$H_2/CH_4$

### Diamant nanocristallin (NCD)



- Volmer-Weber
- **Germination secondaire**

$Ar/H_2/CH_4$

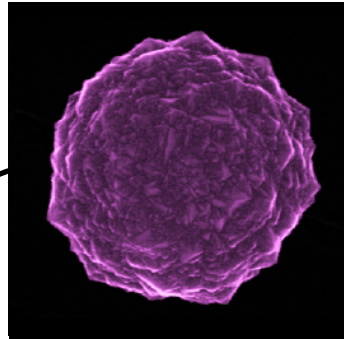
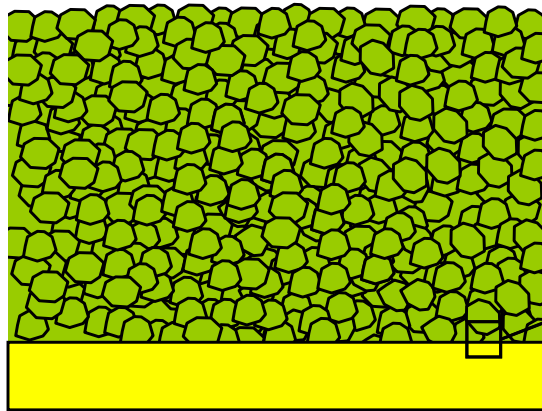
**Taille de grain et rugosité nanométriques**

- **Cavité résonante**
- Fréquence micro-onde : 2.45 GHz

# Principales caractéristiques du diamant nanocristallin

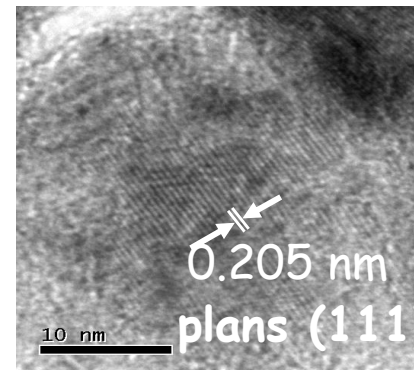
Mélange gazeux Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (96:3:1)  
Pression = 200 mbar

Puissance micro-onde = 600 W  
Température de surface ≈ 850-900 °C

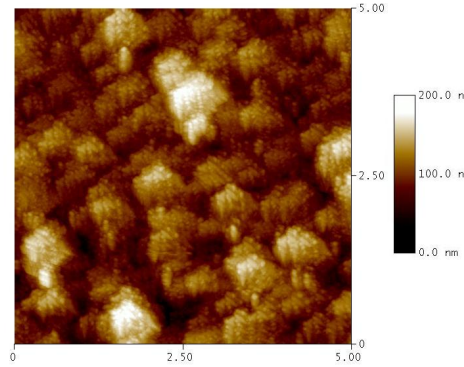
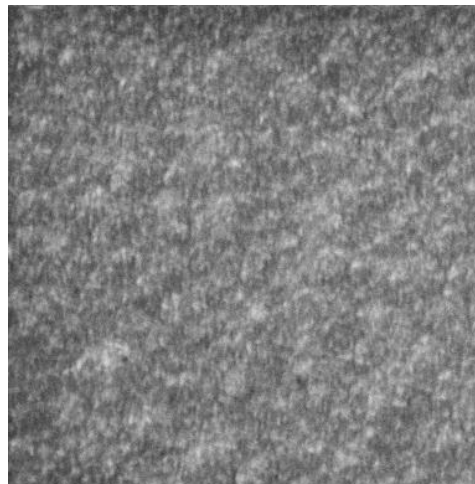


*Vitesse de dépôt : qqs.  $\mu\text{m}/\text{h}$   
Surface de dépôt : 2 pouces  
Épaisseur : jusqu'à qqs. centaines  $\mu\text{m}$*

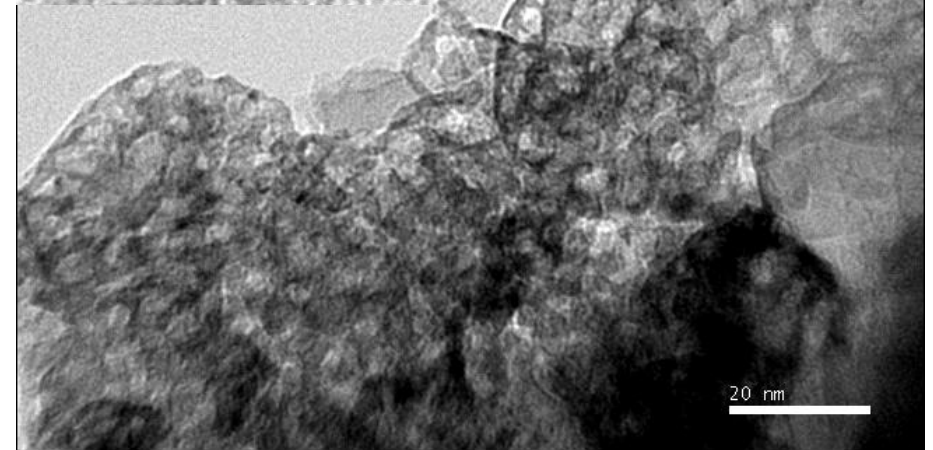
Germination continue



Grains de 5-20 nm

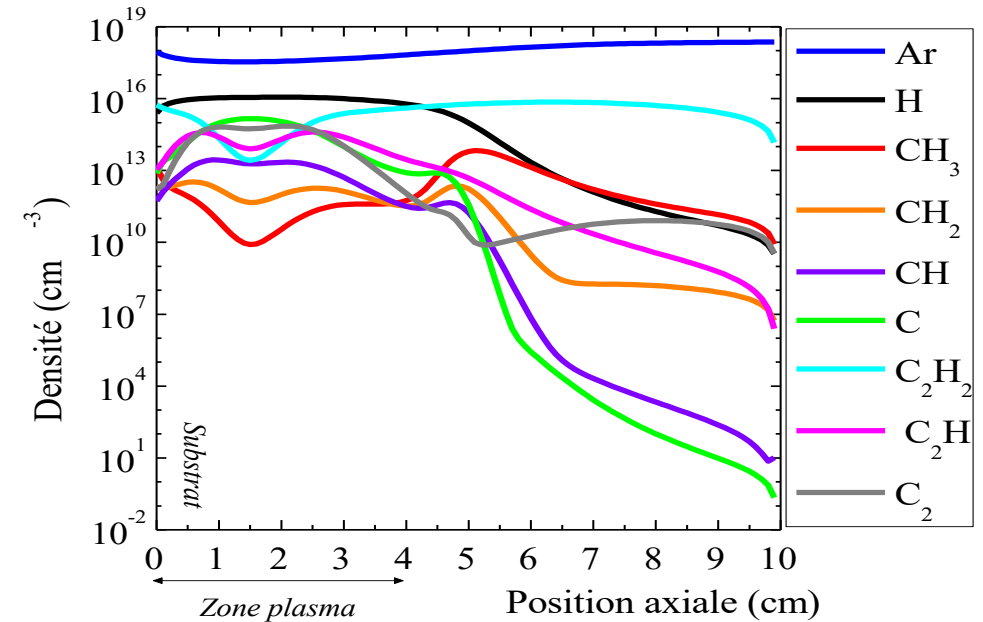
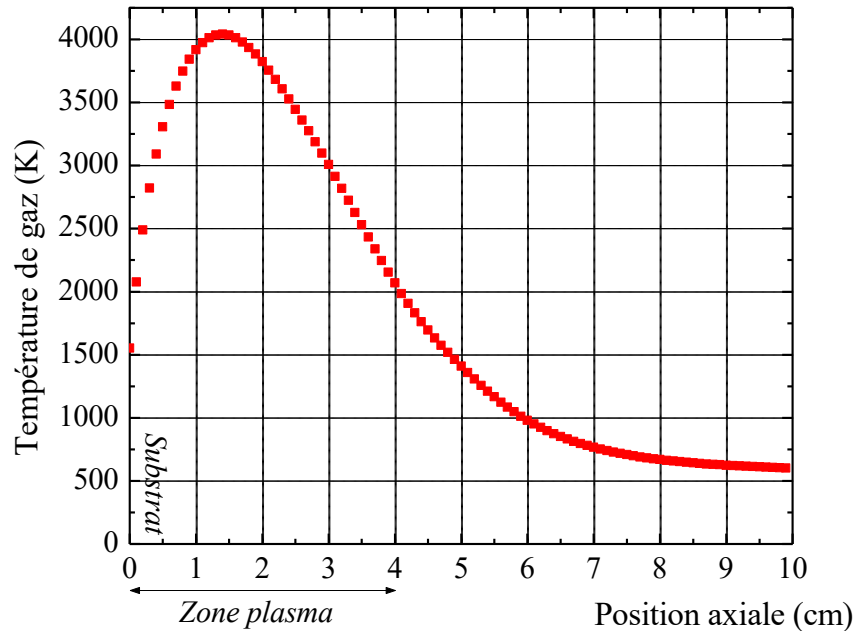


Rms = 10-45 nm



# Principales caractéristiques des décharges Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

1% CH<sub>4</sub>, 3% H<sub>2</sub>, 600 W, 200 mbar



$T_g$  très élevée

≈ 4000 K au centre

≈ 2000 K au voisinage du substrat

Espèces hydrocarbonées prépondérantes à la surface :

H > C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> > C > C<sub>2</sub>H > CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub> > CH

- Voie réactionnelle majoritaire : voie radicalaire thermique
- Phénomène de diffusion : significatif pour C<sub>2</sub>, C et H
- Espèce de gravure H présente en grande quantité

# Comparaison décharge MCD/décharge NCD

Décharge H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
9 W/cm<sup>3</sup>

Décharge H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
45 W/cm<sup>3</sup>

Décharge Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
7,5 W/cm<sup>3</sup>

Nature du film  
Type de croissance  
Espèces actives  
dans la croissance

MCD  
Colonnaire  
CH<sub>3</sub> et H

MCD  
Colonnaire  
CH<sub>3</sub> et H

NCD  
Germination secondaire  
Précurseur(s) carboné(s) ? H ?

Densité des espèces  
(cm<sup>-3</sup>) près de la surface

H  
CH<sub>3</sub>

3,7.10<sup>14</sup>  
2,1.10<sup>13</sup>



4,0.10<sup>16</sup>  
1,3.10<sup>14</sup>

5,0.10<sup>15</sup>  
4,2.10<sup>12</sup>

Films de plus grande pureté + vitesse  
de croissance plus élevée

Environnement local près  
de la surface (a)

T<sub>g</sub> 1380  
H/CH<sub>3</sub> 17  
CH<sub>3</sub>/ΣCH<sub>x</sub> 346  
H/ΣCH<sub>x</sub> 6009

1842  
304  
5,5  
1686

2077  
1158  
0,16  
182

*Changement de l'environnement local de CH<sub>3</sub>*  
*Espèces CH<sub>x</sub> deviennent significatives*

(Espèces CH<sub>x</sub> = CH<sub>2</sub>, CH, C)

<sup>8</sup>P. W. May et al. *Journal of Applied Physics* **100(024301)**(2006)

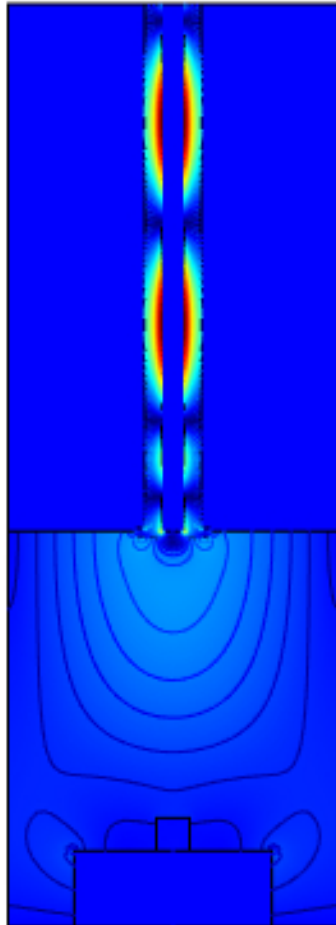
Changement de mécanisme de  
croissance et de nature de film



# Réacteur à plasma micro-onde distribué

Réacteur Plasmodie \*

Matrice 4x4 composée de 16 sources



Paramètres du procédé :

$P_{MW}$  : 1-3 kW

[H<sub>2</sub>] : 90-98 %

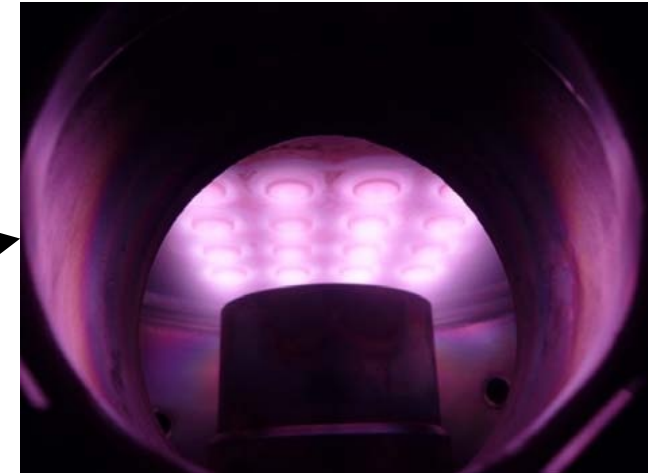
[CH<sub>4</sub>] : 1-5 %

[CO<sub>2</sub>] : 1-5 %

— Débit : 50 sccm

Pression : 0.2 - 0.7 mbar

$T_s$  : < 400 °C



Substrats de 4 pouces

Avantages:

- Pas de cavité résonante
- Pas besoin de refroidir le porte substrat
- Plasma très dense ( $n_e$ )
- Scale-up facile

\*Collaboration LPSC (Grenoble) et LAPLACE (Toulouse)

L. Latrasse et al., *Plasma Sources. Sci. Technol* **16** (2007) 7

# Spécificités du mélange $H_2/CH_4/CO_2$

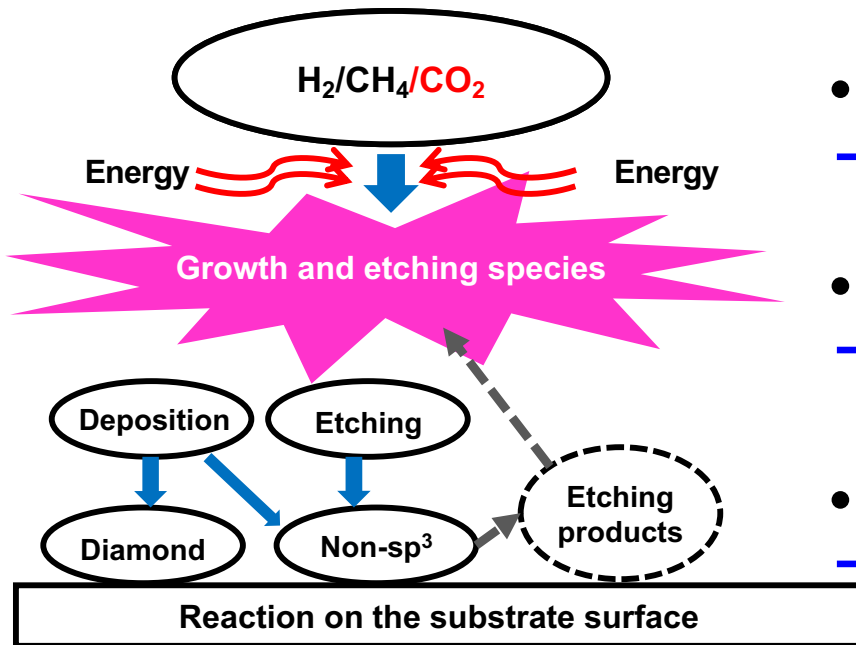
- Mélange conventionnel  $H_2/CH_4 + CO_2$

<sup>1</sup> Vescan *et al* DRM 1996

<sup>2</sup> Ihara *et al* DRM 1992

<sup>3</sup> Harris *et al* APL 1989

<sup>4</sup> Stiegler *et al* DRM 1996



- Décomposition de  $CH_4$

→  $CH_x$  ( $x = 0, 1, 2, 3$ ) ↔ Espèces de **croissance**

- Décomposition de  $H_2$

→  $H$  ↔ **Gravure** des phases non-diamant  
**Stabilisation** de la surface en croissance

- Décomposition de  $CO_2$

→ Production d'espèces oxygénées :  $O, OH, \dots$

- Rôle de  $O$  et  $OH$  :

- $O$  → **Gravure efficace** du graphite <sup>1</sup>  
→ **abstraction** de  $H$  à la surface <sup>2</sup>  
→  $[H]$  à la surface <sup>3</sup>
- $OH$  → **Gravure** des phases non-diamant <sup>4</sup>

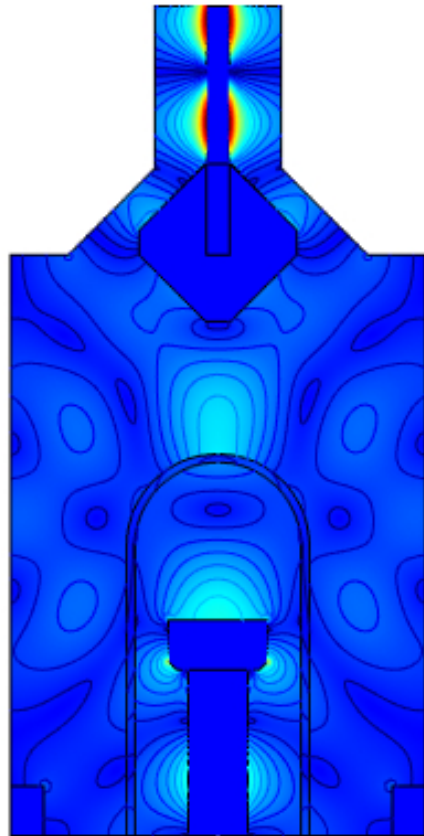
**La présence d'espèces oxygénées permet d'obtenir des films de NCD à basse température**



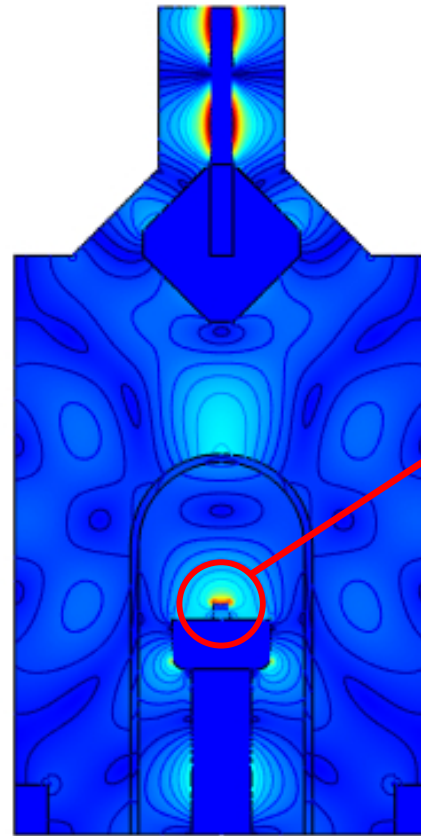
# Intérêts du réacteur Plasmodie

Traitement de substrats de géométrie complexe : exemple du  $\text{Si}_3\text{N}_4^*$

## Réacteur BJ

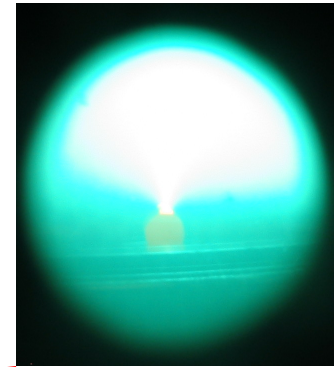


sans substrat

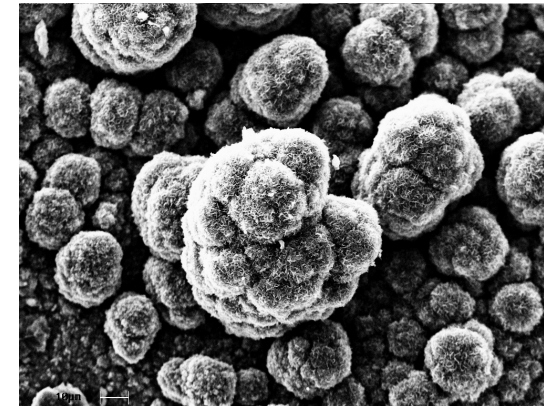


avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\epsilon_r=10$ )

Simulation électromagnétique



Effet de pointe dans le plasma  
Surchauffe du substrat (> 1000 °C)

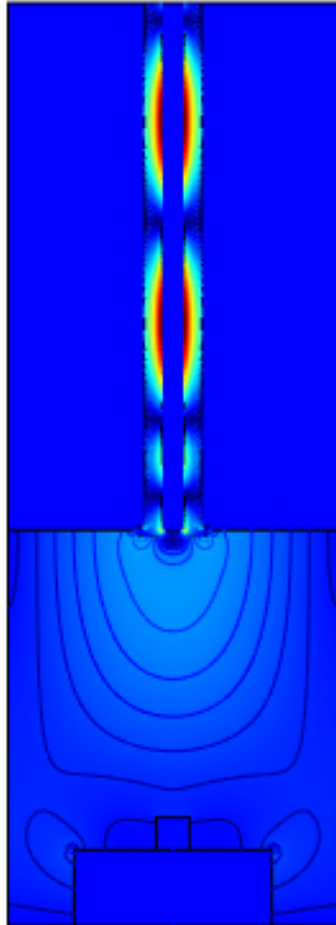


Graphitisation

\*Coll. CICECO, University of Aveiro

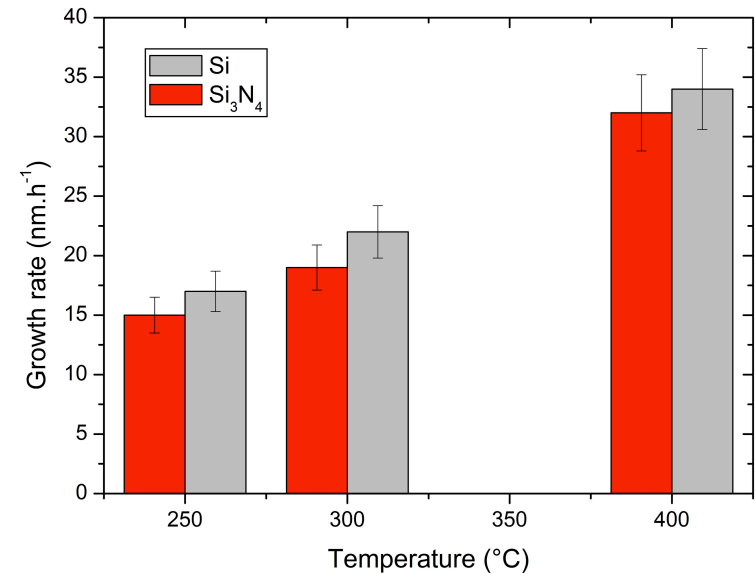
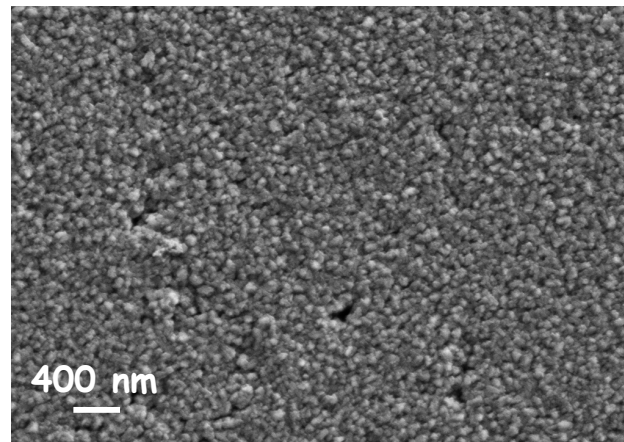
# Intérêts du réacteur Plasmodie

## Réacteur Plasmodie



Pas de pénétration du champ EM dans le réacteur →

- Pas d'effet de pointe
- Pas de surchauffe
- Pas de graphitisation

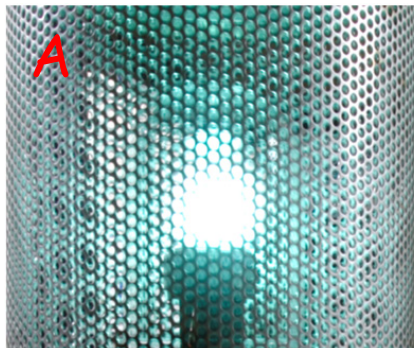


Simulation électromagnétique  
avec  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Synthèse de films de NCD à basse température avec des caractéristiques et une vitesse de croissance comparables au Si

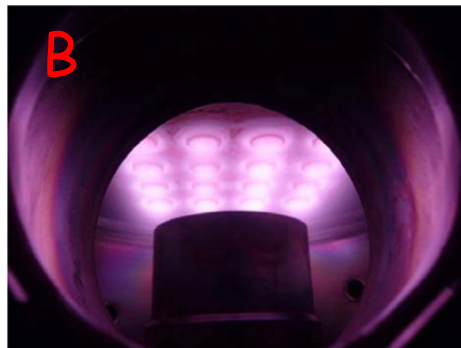
# Comparaison des procédés HP/HT et BP/BT

HP/HT - BJ

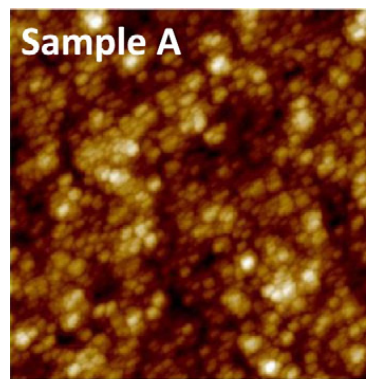


200 mbar - 850 °C

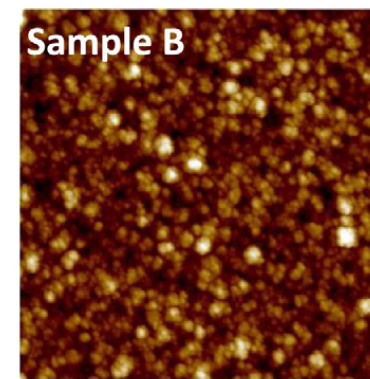
BP/BT - DAA



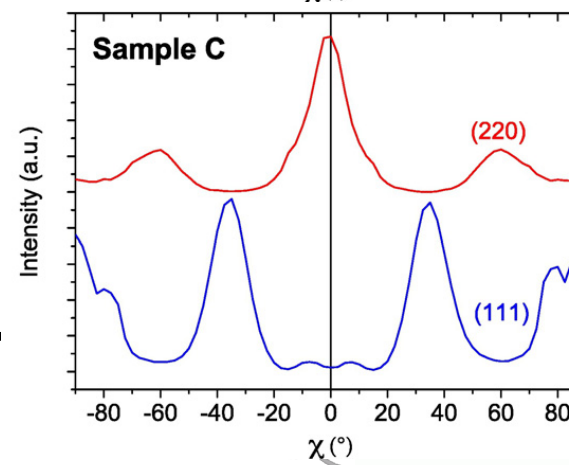
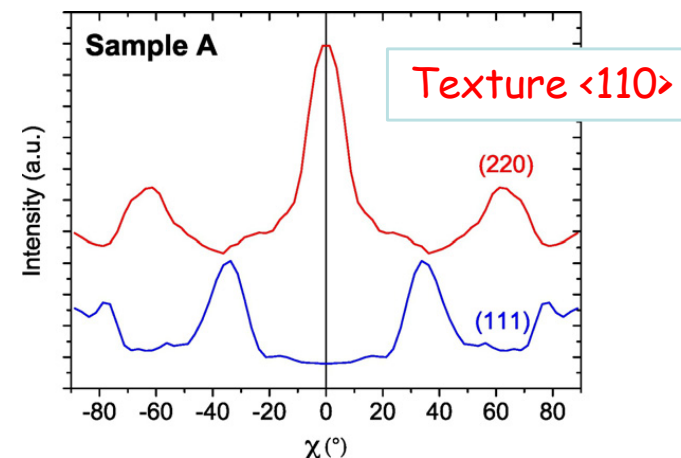
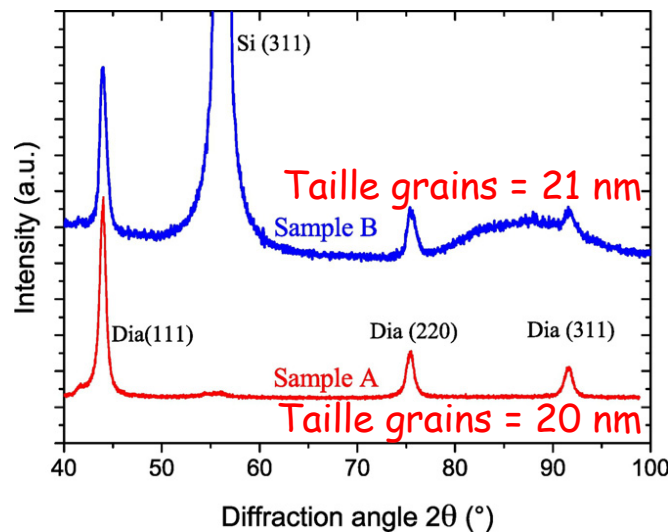
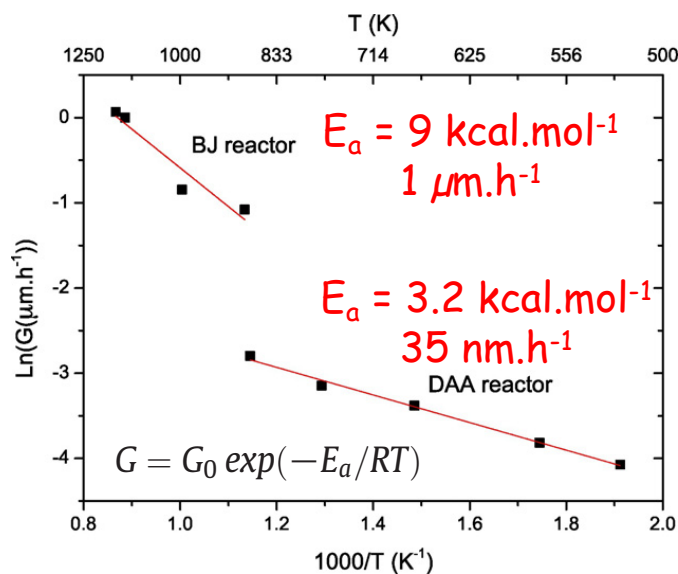
0.35 mbar - 400 °C



Height 5.0 μm  
Rms = 35 nm

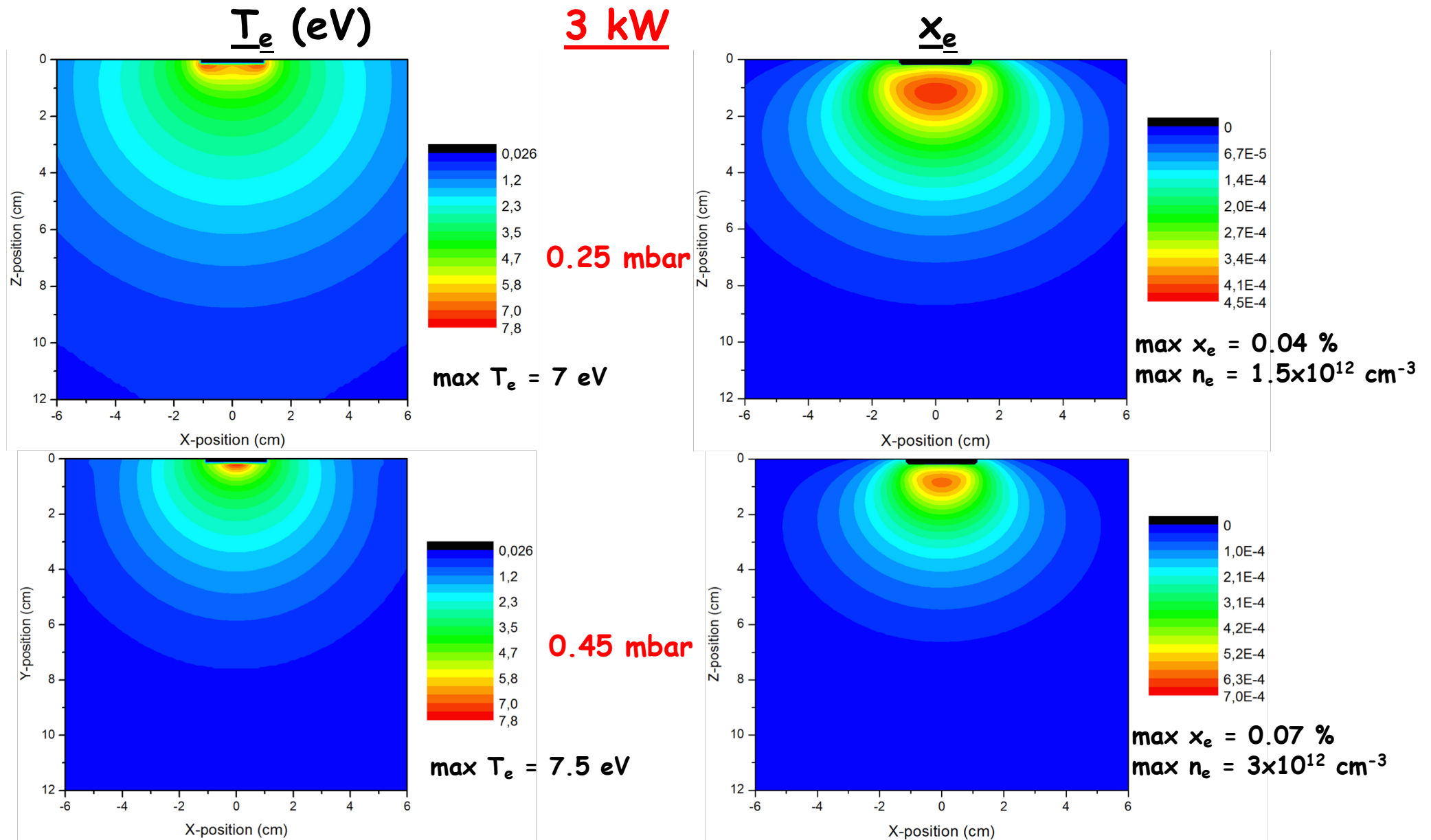


Height 5.0 μm  
Rms = 12 nm





# Modélisation en configuration mono-source

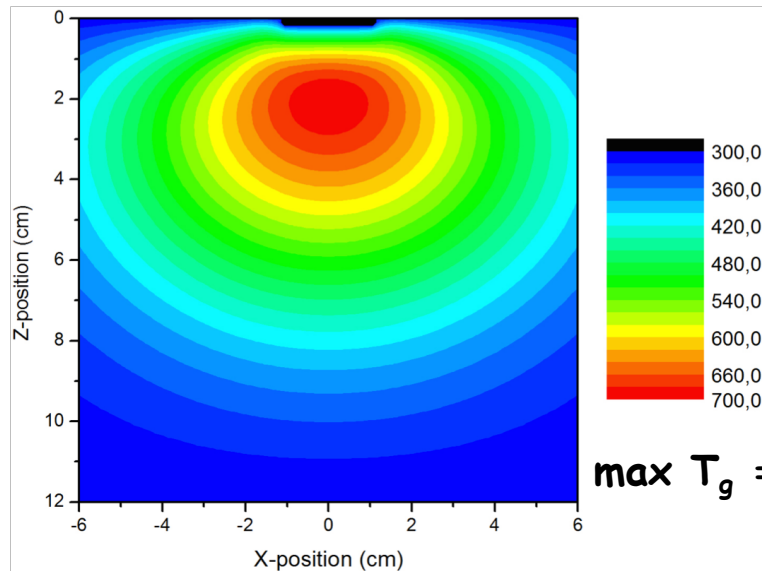


# Modélisation en configuration mono-source

$T_g$  (K)

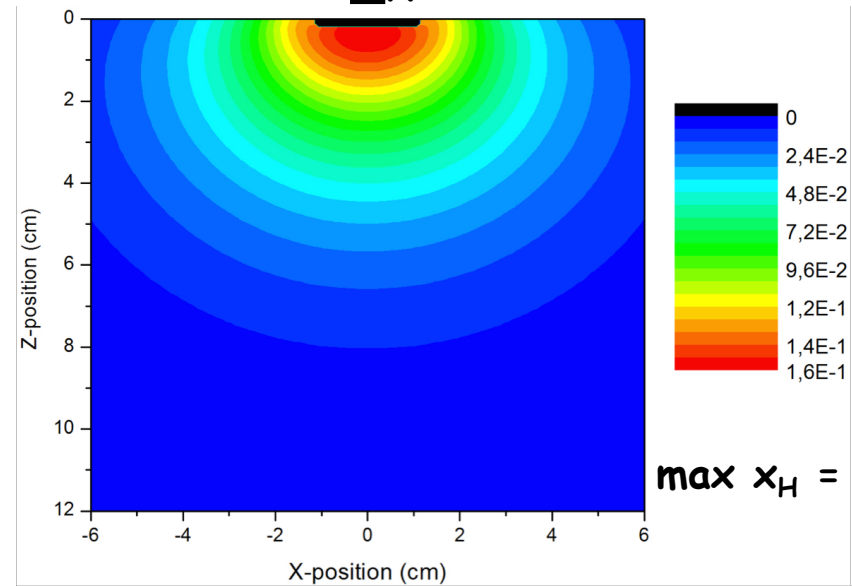
**3 kW**

$x_H$

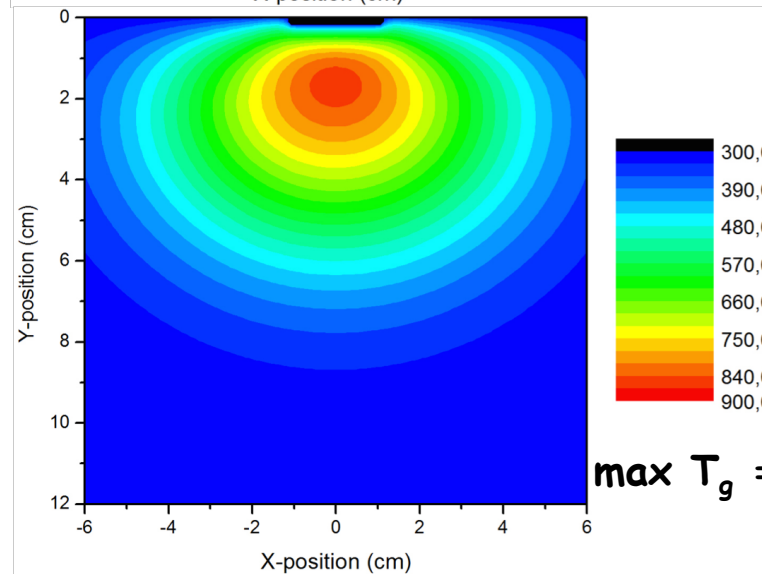


**0.25 mbar**

$\max T_g = 700$  K

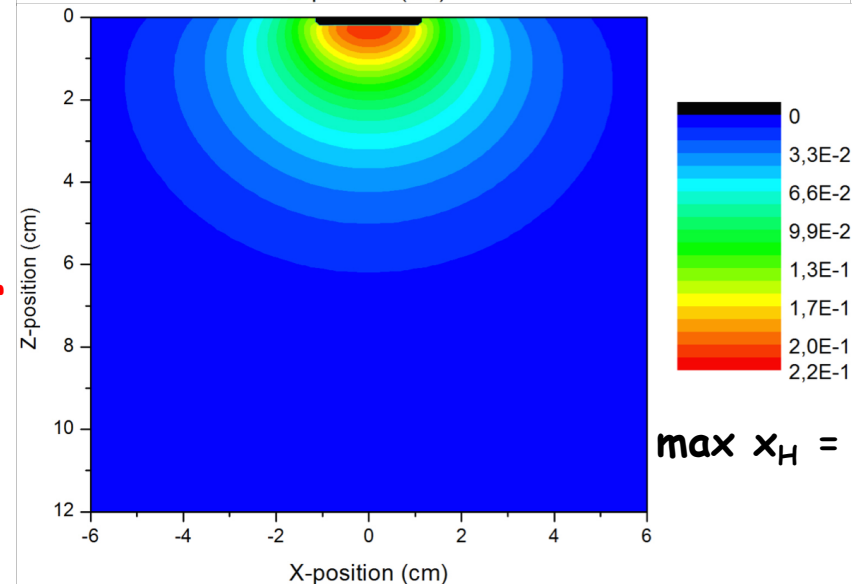


$\max x_H = 16\%$



**0.45 mbar**

$\max T_g = 850$  K



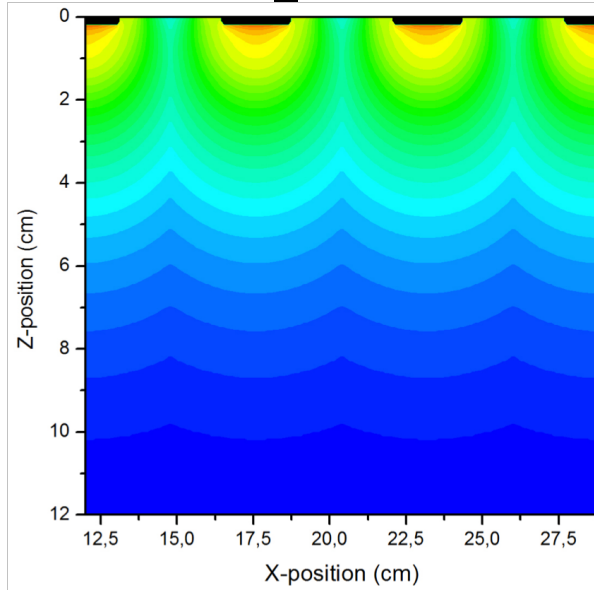
$\max x_H = 21\%$



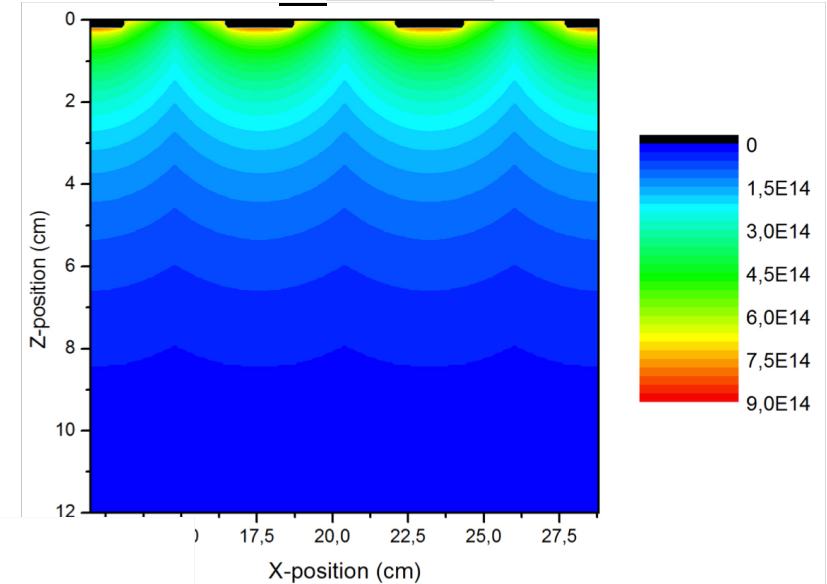
# Modélisation en configuration multi-sources

**3 kW, 0.25 mbar**

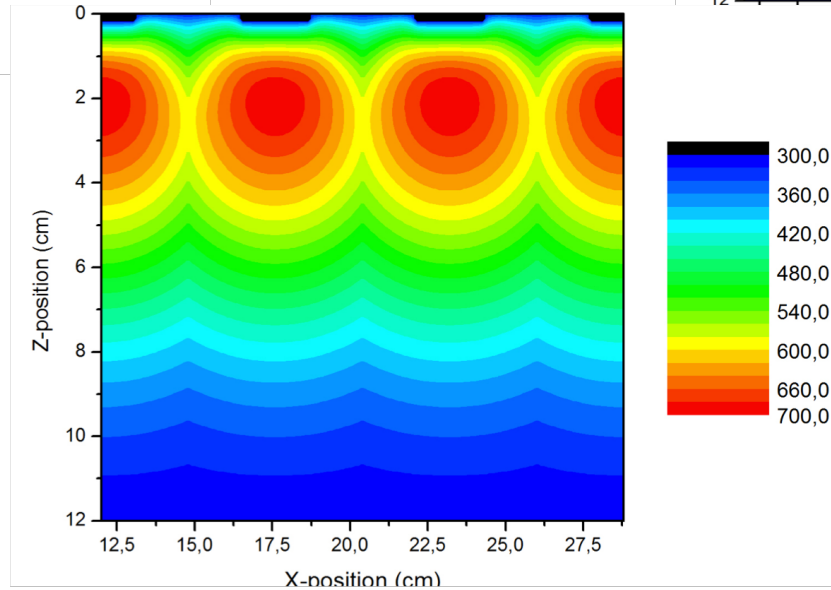
$n_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ )



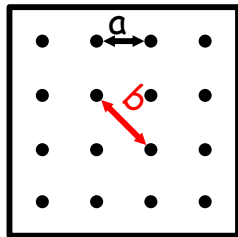
$n_H$  ( $\text{cm}^{-3}$ )



$T_g$  (K)



Matrice 2D

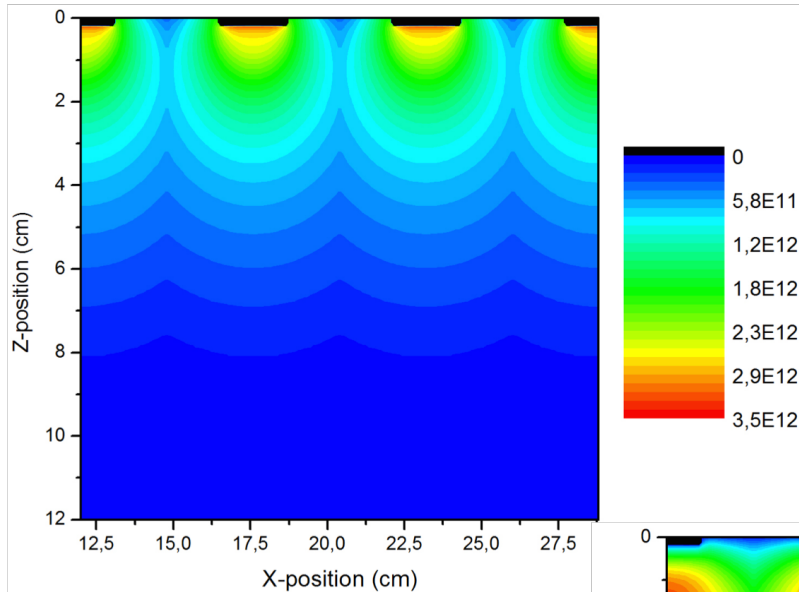


$a=4$  cm et  $b \approx 5.6$  cm

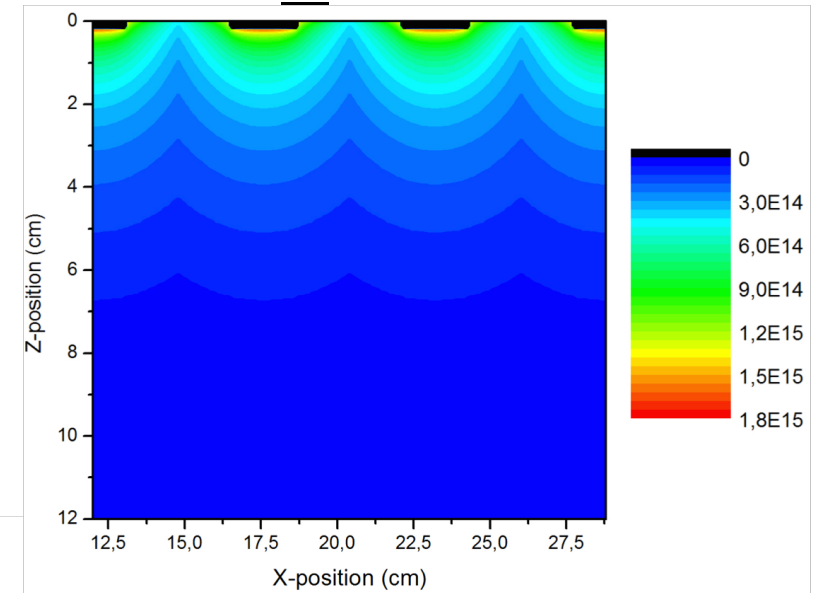
# Modélisation en configuration multi-sources

**3 kW, 0.45 mbar**

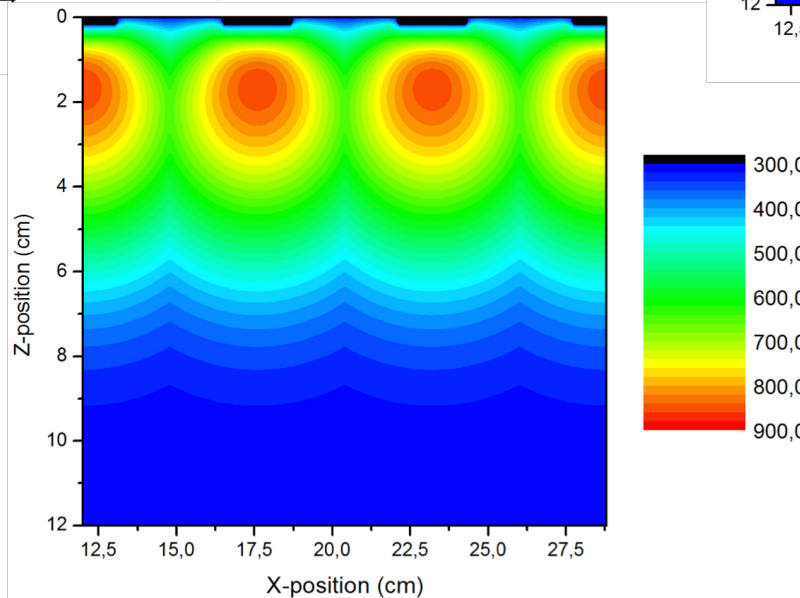
$n_e$  ( $\text{cm}^{-3}$ )



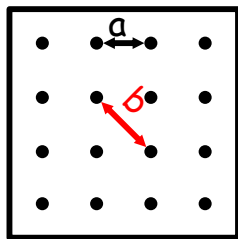
$n_H$  ( $\text{cm}^{-3}$ )



$T_g$  (K)



Matrice 2D



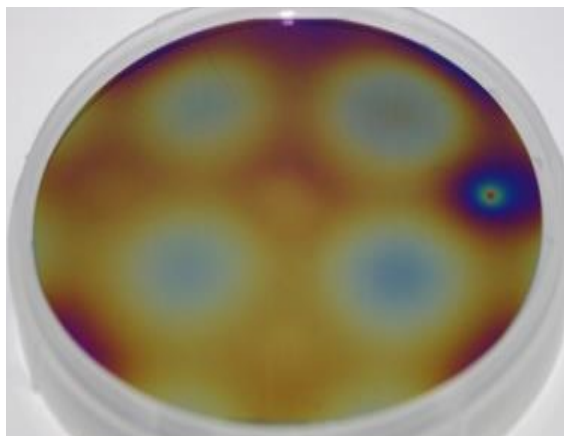
$a=4$  cm et  $b \approx 5.6$  cm

Plasma plus homogène :

- Loin des sources
- A plus basse pression

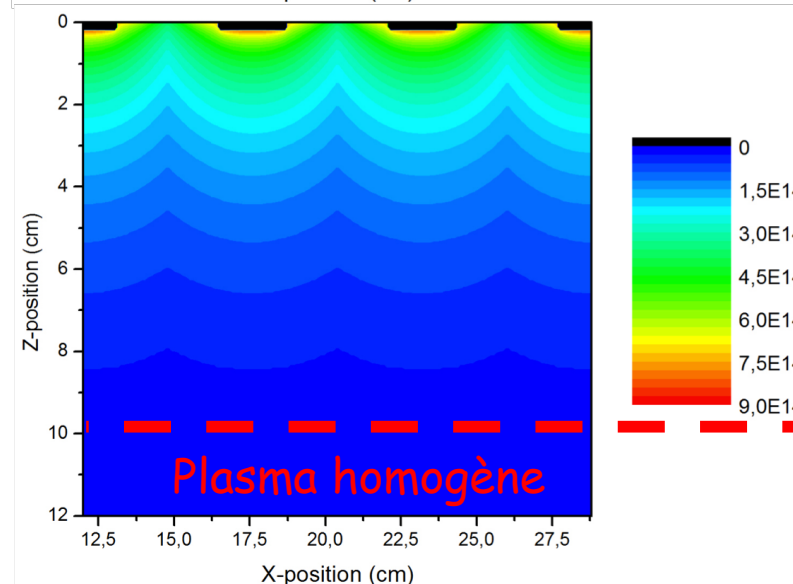
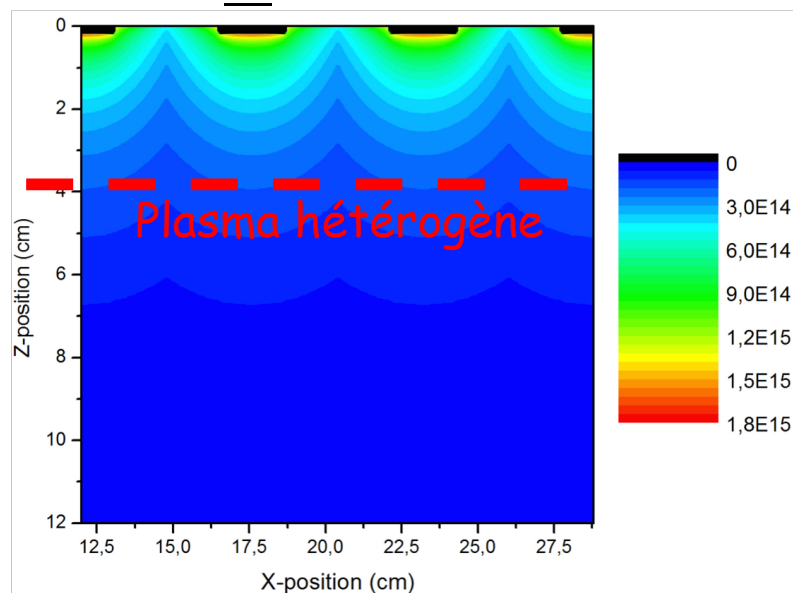
# Homogénéité des films vs homogénéité du plasma

Proche des sources et/ou  
à plus haute pression

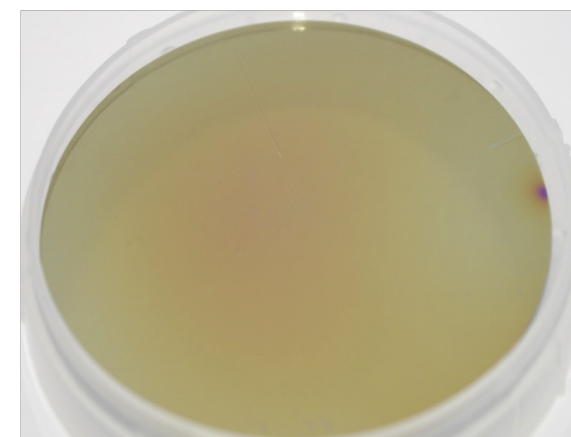


Films hétérogènes

$n_H$  ( $\text{cm}^{-3}$ )



Loin des sources et/ou  
à plus basse pression



Films homogènes

# Diagnostic des décharges H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

## Espèces et transitions considérées\* :

Diagnostic	Type of laser	Species	Temperature measurement	Concentration measurement
OES		H <sub>2</sub> , Q(2,2) Fulcher- $\alpha$	✗	✗
		H, Balmer lines		✗
IR-AS	TDL	CH <sub>3</sub> , Q(3,3)	✗	✗
		CH <sub>3</sub> , Q(12,12)	✗	
		CH <sub>4</sub>	✗	✗
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		✗
		CO <sub>2</sub>		✗
		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		✗
	EC-QCL	CO, $v = 0, 1, 2$ and $3$	✗	✗

## Conditions plasma :

**Pression [mbar]:** 0.25 - 0.55  
**Puissance [kW]:** 2 - 3

### Paramètres standards :

97 mm; H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> (96.5 % / 2.5 % / 1%)

\*Coll. INP Greifswald, Allemagne

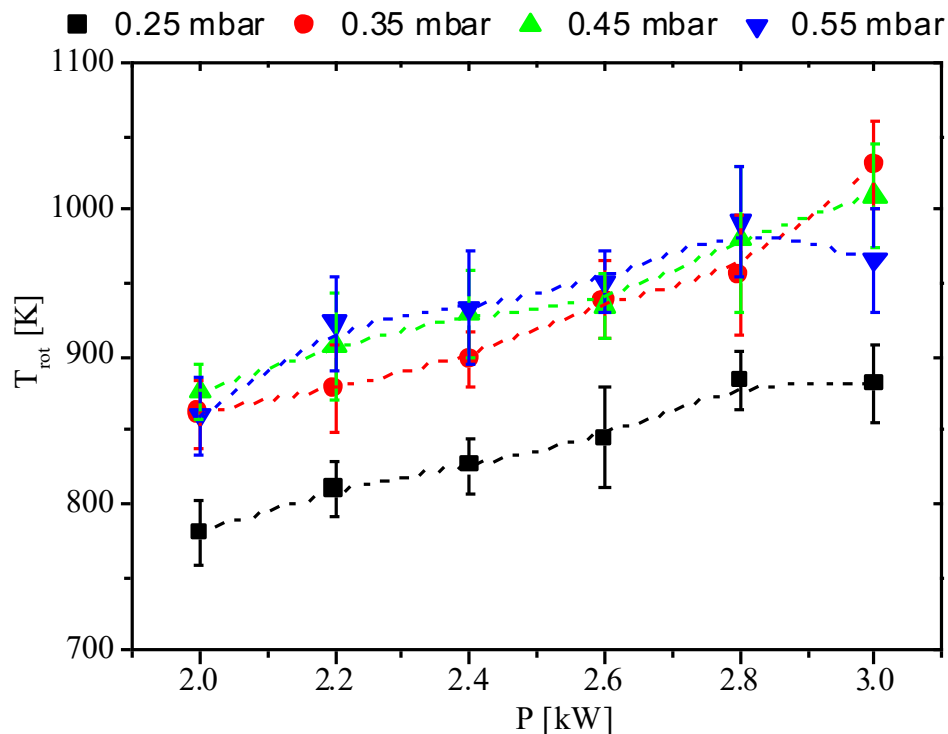
# Température rotationnelle de H<sub>2</sub>

<sup>1</sup> Nave *et al* PSST 2017, Part 1

<sup>2</sup> Dekkar master 2017

Système Fulcher- $\alpha$  Q(2-2) de H<sub>2</sub>  
niveau excité ( $d^3\Pi_u^-$ )

→  $T_{rot}$  du niveau vibronique  $X^1\Sigma_g^+, 0^1$



•  $T_{rot}$  plus élevée à plus hautes pressions

→ Basse pression  $T_{rot}$  de 775 à 875 K

→ Hautes pressions  $T_{rot}$  de 850 à 1050 K

•  $n_e$  de  $8 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$  à  $3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$  quand  $P_{MW}$  de 2 à 3 kW<sup>2</sup>

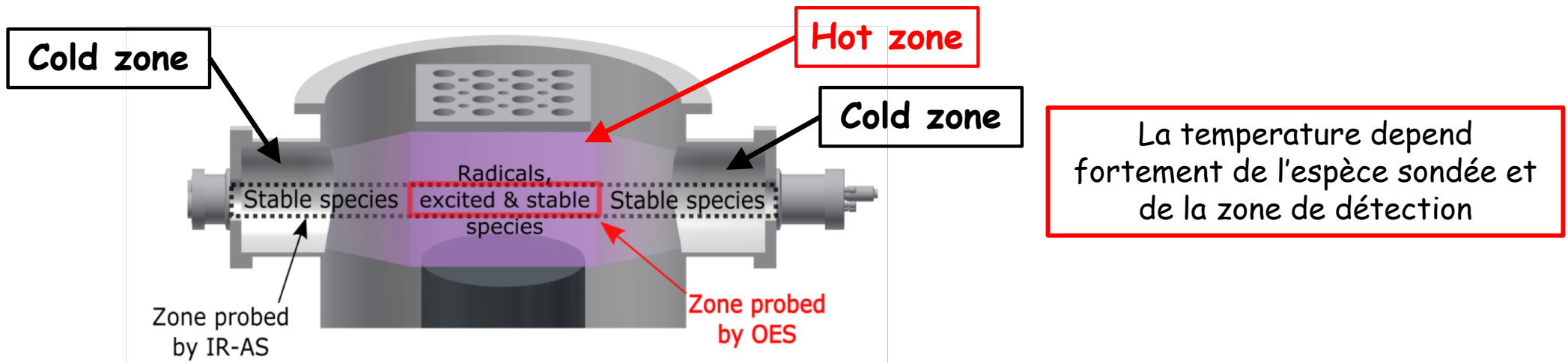
→  $T_{rot}$  due à  $n_e$  quand  $P_{MW}$

# Bilan des températures mesurées

## Températures cinétiques et rotationnelles à 3 kW et 0.35 mbar <sup>1</sup>:

Species	Temperature [K]	Lifetime	Zone of detection
$\text{H}_2(d^3\Pi_u^-)$	$T_{\text{rot}} = 1030 (\pm 100)$	40 ns	Hot zone
$\text{CO}, v = 0$	$T_{\text{rot}} = 360 (\pm 30), T_{\text{kin}} = 345 (\pm 30)$	stable	Cold zone
$\text{CO}, v = 1$	$T_{\text{rot}} = 525 (\pm 50), T_{\text{kin}} = 480 (\pm 50)$	~25 ms	Hot and cold zone
$\text{CO}, v = 2$	$T_{\text{rot}} = 630 (\pm 50), T_{\text{kin}} = 635 (\pm 100)$	~12.5 ms	Hot and cold zone
$\text{CO}, v = 3$	$T_{\text{rot}} = 900 (\pm 200), T_{\text{kin}} = 685 (\pm 200)$	~8 ms	Hot and cold zone
$\text{CH}_4$	$T_{\text{kin}} = 350 (\pm 50)$	stable	Cold zone
$\text{CH}_3$	$T_{\text{rot}} = 640 (\pm 180)$	1-5 ms	Hot zone

## Zones de detection des différentes espèces :

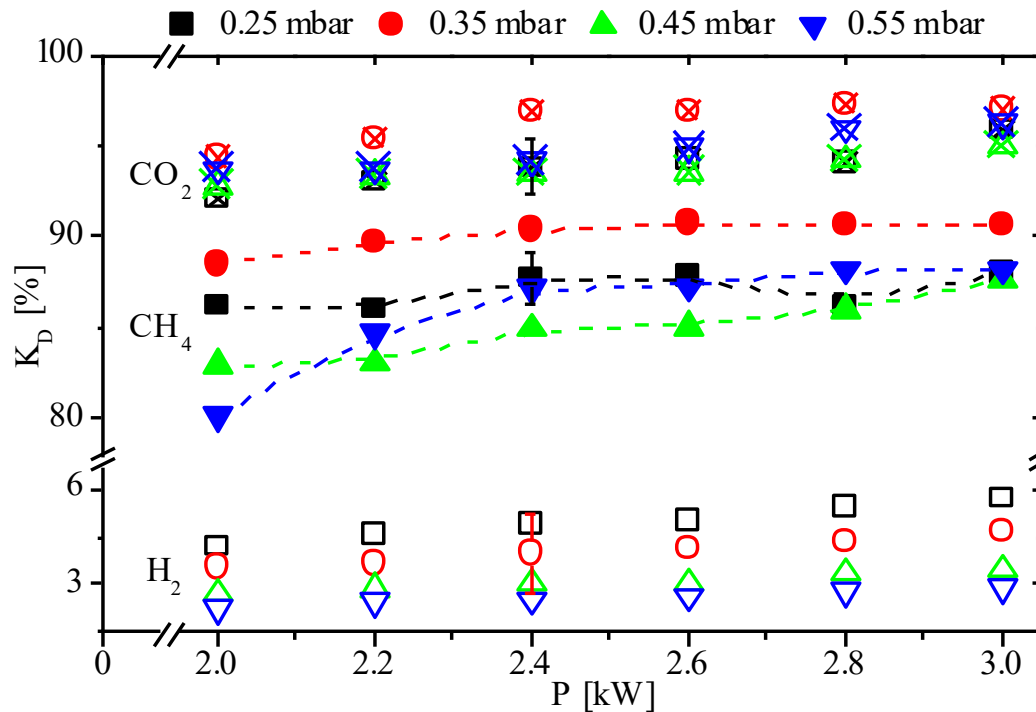


**Température du gaz estimée à  $600 \pm 100$  K dans le plasma**



# Taux de dissociation de $H_2$ , $CO_2$ et $CH_4$

<sup>1</sup> Nave et al/ PSST 2017, Part 2

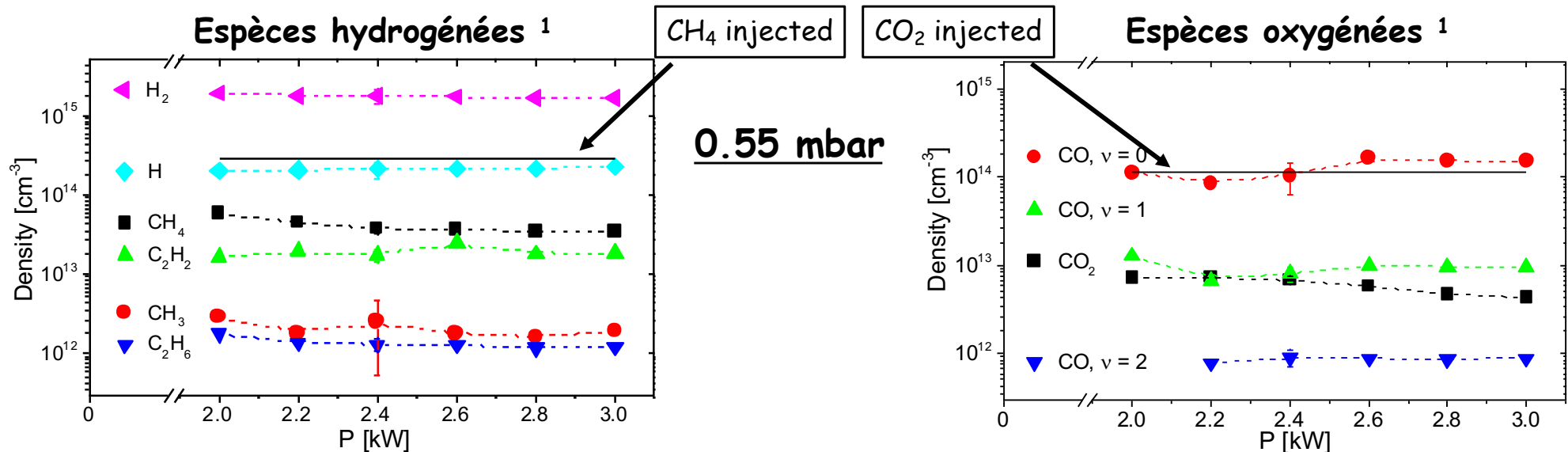


- $K_D$  quand  $P_{MW}$
- $90 \% < K_{D,CO_2} < 97 \%$
- $80 \% < K_{D,CH_4} < 90 \%$
- $2 \% < K_{D,H_2} < 6 \%$
- Optimum en fonction de la pression

$K_D$  élevé pour  $CH_4$  et  $H_2$  → Production d'espèces de croissance et de gravure

$K_D$  élevé pour  $CO_2$  → Production d'espèces oxygénées nécessaires pour la croissance de NCD à basse température

# Concentration des espèces



- Pas de variation avec  $P_{MW}$
- $[H_2] = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $[CH_4] = 4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
- $[C_2H_2] = 2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $[C_2H_6] = 1.5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
- $[CH_3] = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $[H] = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

- Pas de variation avec  $P_{MW}$
- $[CO_2] = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $[CO (v = 1)] = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
- $[CO (v = 2)] = 8 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
- $[CO] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

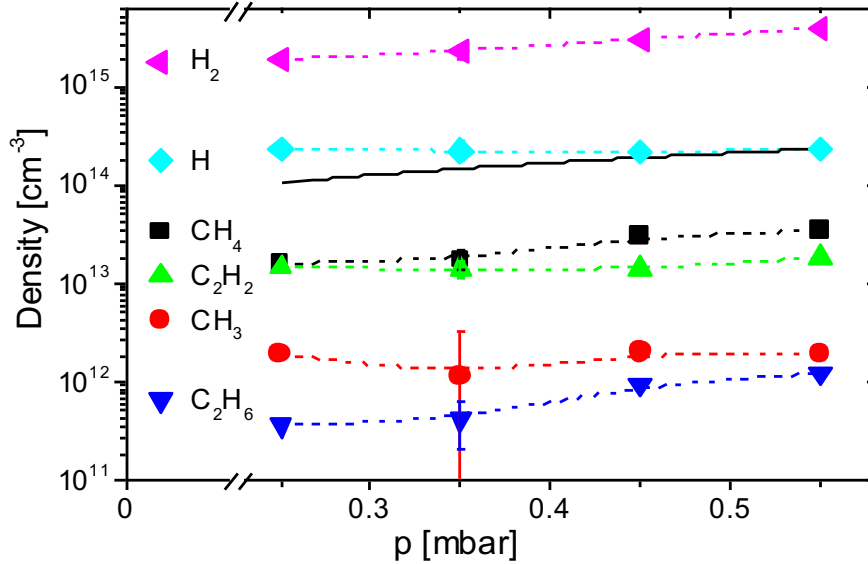
$[CO]$  mesurée plus élevée que  $[CO_2]$  introduit →

**CH<sub>4</sub> est une source supplémentaire de carbone pour la production de CO**

**CO et H sont les principales espèces résultant de la décomposition du mélange gazeux + concentration significative de CH<sub>3</sub>**

# Concentration des espèces

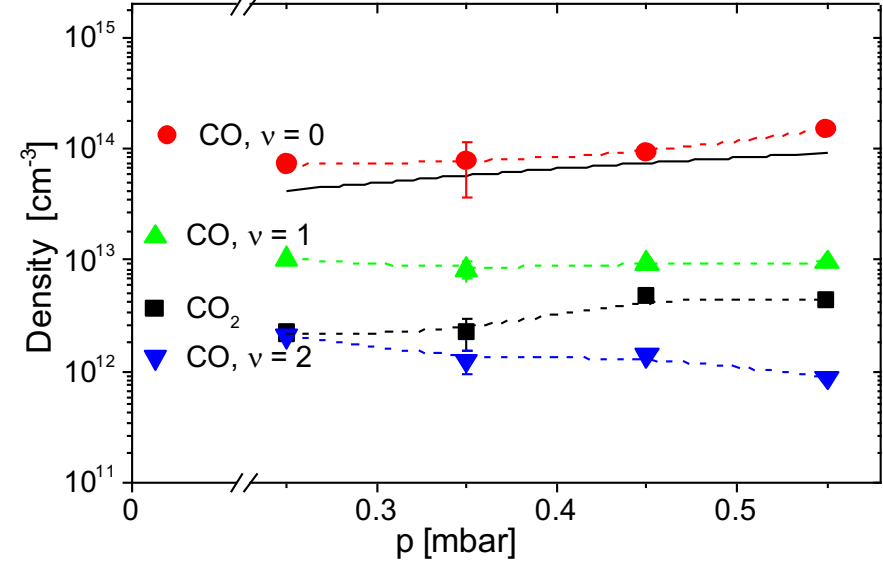
## Espèces hydrogénées <sup>1</sup>



**3 kW**

- $[CH_3] = 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  et  $[H] = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
- $[H_2] = 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  et  $[CH_4] = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
- $[C_2H_2] = 1.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $[C_2H_6] = 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

## Espèces oxygénées <sup>1</sup>



- $[CO (v = 0)] = 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
- $[CO (v = 1)] = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  et  $[CO_2] = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
- $[CO (v = 2)] = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$

**Pas d'effet significatif de la pression**

<sup>1</sup> Nave et al PSST 2017, Part 2

# Comparaison des procédés HP/HT et BP/BT

Juste au-dessus de la surface en croissance

## Températures

<sup>1</sup> Monéger PhD thesis 2009

<sup>2</sup> Dekkar master thesis 2017

- Bell Jar (plasma de 2 pouces – MWPD =  $9 \text{ W.cm}^{-3}$ ):  $T_{\text{gas}} = 2100 \text{ K}$  et  $T_e = 0.4 \text{ eV}$  <sup>1</sup>

→ Mécanismes radicalaires thermiques

- Plasmodie (plasma de 4 pouces – MWPD =  $1 \text{ W.cm}^{-3}$ ):  $T_{\text{gas}} = 600 \text{ K}$  et  $T_e = 1 \text{ eV}$  <sup>2</sup>

→ Dans Plasmodie, les espèces sont créées à la fois par la **voie radicalaire thermique** et la **voie électronique**

## Concentrations <sup>1</sup>

- $[\text{CH}_3]$ : **même** ordre de grandeur comparé à  $[\text{CH}_3] = 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  dans le **BJ**

→ **Même** quantité **d'espèce de croissance**  $\text{CH}_3$

- $[\text{H}]$ : un ordre de grandeur **plus faible** que  $[\text{H}] = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  dans le **BJ**

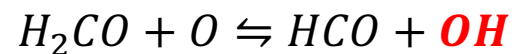
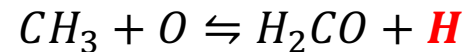
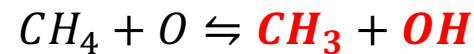
→ **Plus faible** quantité **d'espèce de gravure**  $\text{H}$

→ Mise en évidence de l'**importance** des **espèces oxygénées** en tant qu'**espèces additionnelles de gravure** pour le procédé basse température

# Discussion de quelques processus chimiques

## Principales réactions impliquées dans la formation de quelques espèces-clés<sup>1</sup>:

- **Dissociation de H<sub>2</sub>** par impact d'e :  $e + H_2 \Rightarrow e + H_2(b^3\Sigma_u^+) \Rightarrow e + \mathbf{H} + \mathbf{H}$  ( $E_{th} = 8.9 \text{ eV}$ )
- **Dissociation de CH<sub>4</sub>** par impact d'e :  $e + CH_4 \Rightarrow e + \mathbf{CH}_3 + \mathbf{H}$  ( $E_{th} = 10 \text{ eV}$ )
- **Deshydrogénation de CH<sub>4</sub>** :  $CH_4 + H \rightleftharpoons \mathbf{CH}_3 + H_2$
- **Dissociation de CO<sub>2</sub> et CO** par impact d'e :  $e + CO_2 \Rightarrow e + CO + \mathbf{O}$  ( $E_{th} = 12 \text{ eV}$ )  
 $e + CO \Rightarrow e + C + \mathbf{O}$  ( $E_{th} = 14 \text{ eV}$ )
- **Réactions impliquant l'oxygène atomique :**



[CO] mesurée élevée → **Forte production de O** → **Production de OH, H<sub>2</sub>CO and HCO**

**Dans Plasmodie CO<sub>2</sub> est efficace pour produire O et OH en complément des atomes de H**

<sup>1</sup> Nave et al/ PSST 2017, Part 2



# Conclusion et perspectives

Pression	Paramètres clés	Mélange	Taille substrat	Température dépôt	Mono	Poly	Nano
> 20 mbar	$T_g$	$\text{CH}_4/\text{H}_2$	2 pouces	> 700 °C	X	X	
> 20 mbar	$T_g$	$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar}$	2 pouces	> 700 °C			X
< 1 mbar	$n_e, T_e, T_g$	$\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{CO}_2$	4 pouces	< 400 °C	X	X	X

## ✓ Diamant monocristallin

- Réduction des défauts (dislocations)
- Élargissement de la surface utilisable (> 1 cm<sup>2</sup>)

## ✓ Diamant polycristallin/nanocristallin

- Augmentation de la vitesse de croissance
- Accroissement de la surface traitée (> 4 pouces)
- Contrôle de l'homogénéité
- Diminution de la température du substrat (< 100 °C)
- Traitement de géométries complexes

# Remerciements

- **LSPM-CNRS, Villetaneuse, France**

J. Achard, X. Aubert, B. Baudrillart, O. Brinza, Th. Chauveau, D. Dekkar, N. Derkaoui, C. Duluard, A. Gicquel, K. Hassouni, R. Issaoui, G. Lombardi, A. Michau, D. Monéger, S. Prasanna, C. Rond, F. Silva, M. Wartel

- **INP, Greiswald, Germany**

J. Röpcke, A. Nave, S. Hamman, J.H. van Helden

- **LPSC-CNRS-IN2P3, Grenoble, France**

S. Béchu, A. Bes, A. Lacoste, J. Pelletier

- **CICECO, University of Aveiro, Portugal**

R.F. Silva, F.J. Oliveira

***Merci de votre attention !***