

Université de Montréal

Dépôt et caractérisation de couches de diamant  
polycristallin sur du carbure de tungstène  
cémenté au cobalt (WC-Co).

par  
Céline Campillo  
Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

décembre, 1998  
© Céline Campillo, 1998



QC

3

U54

1999

V.012

Université de Montréal

Le rapport de recherche de maîtrise de sciences de la santé  
présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise  
en sciences de la santé (M.Sc.S.)

par  
M. St. Onge  
Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Émotion présentée à la Faculté des arts et des sciences  
en vue de l'obtention du grade de  
maître en sciences de la santé (M.Sc.S.)  
en physique

Montréal, Québec, 1999



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Dépôt et caractérisation de couches de diamant  
polycristallin sur du carbure de tungstène cimenté au  
cobalt (WC-Co)

présenté par:

Céline Campillo

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

M<sup>me</sup> Joëlle Margot, présidente du jury  
M<sup>r</sup> Michel Moisan, directeur de recherche  
M<sup>r</sup> Sjoerd Roorda, membre du jury

Mémoire accepté le : 29 Mars 1999.



## SOMMAIRE

Des couches de diamant ont été déposées à tour de rôle dans un réacteur à filament chaud et dans deux réacteurs à plasma micro-ondes à onde de surface, en atmosphère d'hydrogène (99.2%) et de méthane (0.8%). Les deux réacteurs micro-ondes fonctionnent dans une configuration tout à fait originale, le plasma étant excité par le champ évanescent d'une onde de surface, ce qui permet une très bonne uniformité du dépôt. Une amélioration notable de l'adhérence des couches de diamant déposées sur un carbure de tungstène cémenté au cobalt (fréquemment utilisé dans l'industrie des outils de coupe) a été réalisée. Le cobalt, qui est un élément de la triade du fer (Fe, Co, Ni), catalyse la phase  $sp^2$  lors du dépôt en phase vapeur du diamant, créant ainsi une interface couche-substrat de type graphitique, néfaste à l'adhérence. Pour réaliser des couches de qualité et pour augmenter leur adhérence au substrat, nous avons mis au point un pré-traitement original créant, dans la couche superficielle du substrat, une barrière à la diffusion en volume du carbone provenant de la phase gazeuse, empêchant du même coup la migration du cobalt vers la surface de ce substrat. Ce procédé, résultant de la sursaturation en carbone de la couche superficielle, a été validé en examinant la migration du cobalt à la surface du substrat en conditions de dépôt (800°C) au moyen de la spectroscopie photo-électronique par rayons-X. Les analyses par spectroscopie Raman et par microscopie électronique à balayage ont respectivement montré la pureté de la phase diamant et la morphologie de nos couches. L'adhérence des couches de diamant déposées sur les échantillons ayant subi notre pré-traitement a été évaluée au moyen du test de la rayure (0-30N) qui n'a pas conduit au délaminage de la couche dans cette gamme de mesure, fournissant ainsi une valeur minimale de l'adhérence de 30N. Les échantillons n'ayant pas subi l'étape novatrice du pré-traitement (sursaturation en carbone) montrent un délaminage de la couche vers 10N. Des substrats de molybdène ont été utilisés pour mettre en évidence le rôle de la densité de nucléation sur l'adhérence. La température du substrat, par suite de son influence sur les contraintes dans la couche et sur la diffusion en surface pendant les premiers instants du dépôt, et la

densité de nucléation, par son influence sur les points d'ancrage de la couche au substrat, s'avèrent être les paramètres principaux gouvernant l'adhérence.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>ii</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>iv</b>
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
NOMENCLATURE.....	x
REMERCIEMENTS.....	xi
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1</b> .....	<b>3</b>
<b>GÉNÉRALITÉS</b> .....	<b>3</b>
<b>1.1 LE DIAMANT</b> .....	<b>3</b>
1.1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LE DIAMANT ET LE GRAPHITE.....	3
1.1.2 LE DIAMANT SYNTHÉTIQUE.....	4
1.1.3 APPLICATIONS.....	6
<b>1.2 LA COUCHE DE DIAMANT POLYCRISTALLIN</b> .....	<b>8</b>
1.2.1 TECHNIQUES D'ANALYSE DES COUCHES.....	8
1.2.1.1 Spectroscopie Raman.....	8
1.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	17
1.2.1.3 Spectroscopie photo-électronique par rayons-X (SPX).....	18
1.2.1.4 Diffraction des rayons-X (DRX).....	19
1.2.2 TECHNIQUES DE DÉPÔT.....	19
1.2.2.1 Rôle de l'hydrogène.....	20
1.2.2.2 Production de l'hydrogène.....	21
<b>CHAPITRE 2</b> .....	<b>23</b>
<b>LES RÉACTEURS DE DÉPÔT</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 INTRODUCTION</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2 FILAMENT CHAUD</b> .....	<b>23</b>
2.2.1 PRINCIPE DU RÉACTEUR À FILAMENT CHAUD.....	23
2.2.1.1 Description du réacteur.....	24

2.2.1.2	Préparation du filament.....	25
2.2.2	ÉTALONNAGES .....	27
2.2.2.1	Influence de la température du filament sur la température du substrat.....	27
2.2.2.2	Importance du filament .....	29
<b>2.3</b>	<b>LES RÉACTEURS À 2450 MHz et 915 MHz .....</b>	<b>31</b>
2.3.1	DESCRIPTION DES RÉACTEURS MICRO-ONDES.....	32
2.3.2	PARAMÈTRES DU PLASMA ET DES DÉPÔTS .....	34
2.3.2.1	Température du gaz ( $T_g$ ) et température du substrat ( $T_s$ ) .....	34
2.3.2.2	Vitesse de croissance.....	35
2.3.2.3	Densité de puissance .....	35
2.3.2.4	Rugosité et densité de nucléation .....	37
	<b>CHAPITRE 3 .....</b>	<b>39</b>
	<b>ÉTUDE DE L'ADHÉRENCE.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>ADHÉRENCE .....</b>	<b>39</b>
3.1.1	LES REVÊTEMENTS.....	39
3.1.2	DÉFINITION DE L'ADHÉRENCE .....	40
3.1.2.1	Adhérence suivant des critères d'attachement .....	41
3.1.2.2	Adhérence suivant des critères de détachement .....	41
3.1.3	INTERFACE ET INTERPHASE.....	41
3.1.4	INTERACTION ADSORBAT-SUBSTRAT.....	43
3.1.4.1	Énergie de liaison.....	43
3.1.4.2	Diffusion en volume.....	47
<b>3.2</b>	<b>CAUSES DE RUPTURE D'ADHÉRENCE.....</b>	<b>47</b>
3.2.1	CONTRAINTES RÉSIDUELLES À L'INTERFACE .....	48
3.2.1.1	Contraintes thermiques.....	48
3.2.1.2	Contraintes de coalescence et contraintes de croissance .....	49
3.2.2	LE SUBSTRAT .....	49
3.2.2.1	Propagation des déformations .....	49
3.2.2.2	WC-Co et frittage.....	51
3.2.2.3	Présence de cobalt.....	51
3.2.2.4	Diffusion du carbone et du cobalt dans la masse du substrat .....	52
<b>3.3</b>	<b>AMÉLIORATION DE L'ADHÉRENCE SUR WC-Co .....</b>	<b>53</b>
3.3.1	PROBLÉMATIQUE .....	53
3.3.2	PRÉ-TRAITEMENT DU SUBSTRAT.....	54
3.3.2.1	Analyse SPX du pré-traitement.....	55



3.3.2.2	Examen détaillé des résultats du pré-traitement.....	59
3.3.2.3	Résultats après une courte période de dépôt (avant coalescence) .....	60
3.3.2.4	Provenance du cobalt .....	61
3.3.2.5	Analyse DRX du pré-traitement.....	62
3.3.2.6	Conclusion .....	64
<b>CHAPITRE 4 .....</b>		<b>67</b>
<b>MESURE DE L'ADHÉRENCE.....</b>		<b>67</b>
<b>4.1</b>	<b>CLASSIFICATION DES MÉTHODES DE MESURE DE L'ADHÉRENCE .....</b>	<b>67</b>
4.1.1	TESTS EN TENSION.....	67
4.1.2	TESTS DE CISAILLEMENT.....	68
4.1.3	MESURE D'ADHÉRENCE DES COUCHES DE DIAMANT .....	68
4.1.3.1	Le cas particulier du test d'indentation .....	68
<b>4.2</b>	<b>TEST NON CONCLUANT : Le test de la colle et le test d'impression .....</b>	<b>69</b>
4.2.1	TEST DE LA COLLE.....	69
4.2.2	TEST D'IMPRESSIION .....	71
<b>4.3</b>	<b>UNE VALEUR MINIMALE DE L'ADHÉRENCE : test de la rayure.....</b>	<b>72</b>
4.3.1	PRÉSENTATION .....	72
4.3.1.1	Observation au MEB.....	74
4.3.1.2	Variation de la force tangentielle .....	75
4.3.1.3	Observation des ondes acoustiques .....	75
4.3.2	MESURES .....	76
4.3.2.1	Analyses réalisées sur du WC-Co .....	78
4.3.2.2	Analyses réalisées sur du molybdène.....	80
<b>CONCLUSION.....</b>		<b>83</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I : Parcours moyen de quelques espèces avant d'être chimiquement transformées, dans les conditions de dépôt en phase vapeur, dans un réacteur à filament chaud (Réf.17).</i> -----	28
<i>Tableau II : Propriétés de divers matériaux carbonés sous forme massive et en couches minces (Réf.25).</i> -----	40
<i>Tableau III : Exemples d'énergie de liaisons covalentes et ioniques (Réf.33).</i> -----	45
<i>Tableau IV : Concentration des éléments obtenue par analyse SPX du matériau initial (nettoyé à l'argon) et après différents pré-traitements.</i> -----	58
<i>Tableau V : Résultats de l'analyse SPX du substrat brut et du substrat après polissage et gravure acide.</i> -----	59
<i>Tableau VI : Résultats partiels de l'analyse SPX du substrat après sursaturation de 5' et nettoyage en bain d'ultrasons.</i> -----	60
<i>Tableau VII : Résultats partiels de l'analyse SPX du substrat après exposition aux conditions de dépôt de 1h à différentes températures.</i> -----	60
<i>Tableau VIII : Résultats de l'analyse SPX du substrat ayant subi le traitement au complet et après exposition aux conditions de dépôt de 1h à différentes températures.</i> -----	61
<i>Tableau IX: Intensité relative des pics DRX du substrat de tungstène pour différentes orientations cristallographiques, en prenant l'orientation (100) comme référence.</i> -----	63
<i>Tableau X: Les trois types de pré-traitement de nos substrats de WC-Co avant dépôt de diamant.</i> -----	77
<i>Tableau XI: Coefficient de frottement sur des échantillons de WC-Co ayant subi différents pré-traitements (voir tableau X), et dépôt.</i> -----	80
<i>Tableau XII : Densité de nucléation et adhérence en fonction de la température sur Mo.</i> -----	80

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Diagramme thermodynamique P,T, des phases du carbone.-----	4
Figure 2 : Dureté de quelques matériaux parmi les plus durs (Réf.2).-----	7
Figure 3: Schéma de principe de l'appareillage Raman.-----	8
Figure 4: Spectre Raman d'une couche de diamant polycristallin (conditions de dépôt dans le réacteur 2450MHz: $P_{MO}= 2000W$ , $T_S= 800^{\circ}C$ , $p= 30$ torr, $\%CH_4=0.75\%$ ).-----	11
Figure 5 : Contraintes dans la couche en fonction du déplacement du pic diamant pour différents types de substrat (Réf.12).-----	15
Figure 6 : Dépôts sur WC-Co avec le réacteur à filament chaud, pour deux températures du substrat ( $T_s=900^{\circ}C$ et $T_s=700^{\circ}C$ ).-----	16
Figure 7: Image MEB d'une couche de diamant polycristallin .-----	17
Figure 8 : Spectre de survol XPS d'un substrat de WC-Co après polissage mécanique à l'aide d'une pâte de diamant (4-8 $\mu m$ ).-----	18
Figure 9 : Déconvolution du pic de cobalt présentant la liaison cobalt-oxyde.-----	19
Figure 10 : Dissociation de l'hydrogène et du méthane par un filament (Réf.14).-----	24
Figure 11 : Réacteur à filament chaud : dispositif expérimental.-----	25
Figure 12: Étapes de la carburation d'un filament de tungstène (Réf.14).-----	26
Figure 13 : Étalonnage en température du filament et de l'échantillon pour trois distances filament-échantillon ( $d = 0.4, 0.5, \text{ et } 1$ cm).-----	28
Figure 14 : Relation entre la température du filament et la puissance injectée, pour deux filaments de fabrication relativement identique. Les points expérimentaux ont fait l'objet d'un lissage.-----	29
Figure 15 : Relation entre la température du filament et la température du substrat pour deux filaments de configuration différente.-----	30
Figure 16 : Configuration du réacteur à onde de surface évanescente.-----	33
Figure 17 : Densité de puissance en fonction de la puissance incidente sur le réacteur fonctionnant à 915 MHz pour $p = 12$ et 30 torr et $d_{st} = 6.3$ cm (Réf.24).-----	35
Figure 18 : Volume du plasma en fonction de la puissance incidente sur le réacteur fonctionnant à 915 MHz pour $p = 12$ et 30 torr et $d_{st} = 6.3$ cm (Réf.24).-----	36
Figure 19 : Différents types d'interfaces solides (Réf.30).-----	42
Figure 20 : Interface a accrochage mécanique.-----	42
Figure 21: Les cinq régions de rupture définies par Good (Réf. 31).-----	43

Figure 22 : Exemple de circuit fermé sur une dislocation en coin montrant que le défaut de fermeture est caractérisé par le vecteur $BA$ .	50
Figure 23 : Spectre SPX de la région 650 eV-1000 eV montrant les pics du cobalt ( $Co\ 2p_{3/2}$ ) à différentes étapes du traitement (voir texte).	56
Figure 24: Spectres SPX pour les différentes étapes du pré-traitement. (1) : polissage, (2) : polissage et gravure acide, (3) : polissage, gravure et sursaturation, (4) : dépôt 1 du tableau IV, (5) : dépôt 2, (6) : dépôt 3, (7) : dépôt 4.	57
Figure 25 : Représentation schématique en coupe du substrat illustrant la migration du cobalt.	62
Figure 26 : Spectre RDX à angle incident rasant (0.3 degrés) d'un échantillon avec dépôt diamant sur du WC-Co en fonction de l'angle $\theta$ .	63
Figure 27 : Schéma du montage pour le test de cisaillement (test de la colle).	70
Figure 28 : Moment de rotation résultant de l'application de la charge.	70
Figure 29 : Trace laissée par le test d'impression après 10000 itérations.	71
Figure 30 : Représentation de la trace laissée par la pointe du système de la micro-rayure avant et après application de la charge critique (Réf. 44).	73
Figure 31 : Image au MEB de la trace à la charge critique (mouvement de gauche à droite) dans le cas du délaminage.	74
Figure 32 : Image MEB d'un transfert de diamant. Déplacement de la pointe de droite à gauche.	76
Figure 33 a) b) et c) : Force tangentielle en fonction de la charge appliquée lors du test de la rayure.	77
Figure 34 : Spectroscopie micro-Raman de l'intérieur de la trace laissée par le test de la rayure.	79

## NOMENCLATURE

DPV :	Dépôt en Phase Vapeur
HPHT :	Haute Pression Haute Température
WC-Co :	Carbure de tungstène cémenté au cobalt
MEB :	Microscope Électronique à Balayage
MFA :	Microscope à Force Atomique
SPX :	Spectroscopie Photo-électronique par rayons-X
DRX :	Diffraction des Rayons-X
UV :	Ultra Violet
HF :	Haute Fréquence
RF :	Fréquence Radio

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de recherche, Monsieur Michel Moisan, responsable du Groupe de physique des plasmas, qui m'a accueillie au sein de son équipe. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux ainsi que pour ses précieux conseils, au travers desquels j'ai pu bénéficier de sa grande compétence. Je suis sensible à la confiance qu'il m'a largement témoignée tout au long de cette maîtrise.

Je remercie vivement Madame Joëlle Margot qui me fait l'honneur de présider mon jury de maîtrise.

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur Carlos Borges, Madame Sabine Schelz ainsi que Monsieur Samir Ilias, qui ont fait part à mon égard d'une infinie patience.

Je remercie Monsieur Ludvick Martinu qui m'a permis d'utiliser le test de la rayure au sein de son équipe, et tout spécialement David Rats.

Je remercie vivement Suzie Poulain pour les caractérisations SPX et MFA toujours réalisées dans la bonne humeur.

Je suis très reconnaissante envers François Roy, Robert Martel et Robert Lemay qui ont largement contribué au déroulement de ce travail.

J'exprime mes chaleureux remerciements à tous mes collègues du Groupe :

C. Ciubotariu, R. Étémadi, C. Galos, D. Kérouack, M. Tabbal, Y. Kabouzi, L.P. Massé, O. Pauna, T. Sadi, et D. Benhabid.

## INTRODUCTION

Depuis quelques années, une certaine effervescence règne dans la communauté scientifique à propos du diamant synthétique. Le nombre de publications et de congrès internationaux sur ce sujet se multiplie et on compte plus de 2000 scientifiques œuvrant dans ce domaine. Cet intérêt provient des qualités exceptionnelles du diamant, comme sa grande conductivité thermique, sa très grande dureté, sa faible conductivité électrique et sa transparence au rayonnement électromagnétique. Ces qualités en font un matériau de pointe dans de nombreux domaines, notamment en micro-électronique, en mécanique et en optique. Aussi, les louanges à son égard ne manquent pas : le diamant est la "molécule de l'année" pour la revue américaine *Science* en 1990, et le dépôt de diamant sur substrats est "l'un des développements technologiques les plus importants de la dernière décennie" pour le *National Research Council* américain en 1992. Son marché est estimé à plus de cent millions de dollars par an à l'horizon 2000 (Réf.1). À l'heure actuelle, la synthèse alimente 80% de la vente de diamant (de petits cristaux isolés, utilisés sous forme de poudre) et presque tous ces diamants sont obtenus par une méthode dite à haute pression et haute température (HPHT). Mais ce sont les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (DPV) assistés par une décharge électrique, apparus dans les années 80, qui focalisent maintenant l'attention. Ils permettent de former des couches minces de diamant polycristallin qui ont l'avantage d'être réalisées à des températures plus faibles, sur divers types de substrats et en plus grande quantité que par les techniques HPHT. Si les faibles taux de croissance des méthodes DPV à leur début n'étaient pas satisfaisants sur le plan de la viabilité du procédé, les techniques DPV développées depuis lors utilisant, soit une décharge électrique radiofréquences ou micro-ondes, soit un faisceau d'électrons ou soit encore un filament chaud, ont permis de remédier à ce problème.

Concernant les applications mécaniques, notamment sur les substrats métalliques, la bonne adhérence des couches de diamant est un point critique. De plus, le procédé de dépôt ne doit pas endommager les qualités intrinsèques du matériau ; les

couches doivent être obtenues de préférence à basse température (500-600°C). L'adhérence et les dépôts à basse température sont les objectifs à atteindre dans le domaine des dépôts de diamant synthétique pour les applications industrielles.

Notre mémoire porte sur l'adhérence de couches de diamant formées sur un carbure industriel, le WC-Co, utilisé pour les outils de coupe et aussi fréquemment employé pour le forage minier. Cette étude a été menée dans notre laboratoire à partir de trois réacteurs : un réacteur à filament chaud, et deux réacteurs originaux de type micro-ondes, conçus et mis au point par notre Groupe, fonctionnant à 915 MHz et 2540 MHz. La référence 2 donne plus de détails sur ces deux derniers. À l'aide de ces trois réacteurs, nous avons été en mesure d'examiner les facteurs de dépôt influençant l'adhérence des couches polycristallines. Nous nous sommes également intéressés à la mise au point de méthodes de pré-traitement du substrat accroissant l'adhérence des couches. Nos travaux nous ont finalement conduits à réaliser des dépôts à basse température et à identifier l'importance de la densité de nucléation, deux facteurs tout à fait indispensables pour obtenir une bonne adhérence sur les métaux.

Le chapitre 1 résume un certain nombre de généralités sur le diamant naturel et le diamant synthétique et sur les applications des couches minces de diamant. Le chapitre 2 présente le réacteur à filament chaud et les deux réacteurs originaux. Le chapitre 3 donne des notions de base sur l'adhérence, les liaisons interfaciales et le carbure étudié (WC-Co). Nous y posons le problème de l'adhérence des couches de diamant et nous examinons ensuite les moyens de l'améliorer. Le chapitre 4 décrit les différentes techniques employées pour mesurer l'adhérence. Enfin, le chapitre 5 conclut le présent mémoire en soulignant les avantages et les inconvénients des trois réacteurs utilisés.



# CHAPITRE 1

## GÉNÉRALITÉS

Ce chapitre est consacré à la présentation de généralités sur le diamant naturel et le diamant synthétique. Il fait aussi état des différents procédés de dépôt ainsi que des principales techniques d'analyse des couches minces, notamment la spectroscopie Raman, dont nous précisons la pertinence dans l'étude des couches de diamant.

### 1.1 LE DIAMANT

#### 1.1.1 GÉNÉRALITÉS SUR LE DIAMANT ET LE GRAPHITE

Ces deux matériaux allotropes diffèrent fondamentalement par la structure de leur réseau cristallin. Le diamant est constitué d'atomes de carbone formant quatre liaisons de type  $sp^3$  les uns avec les autres. Ces liaisons issues de l'hybridation des orbitales atomiques font que chaque atome de carbone est lié par une liaison covalente forte à ses quatre plus proches voisins, formant les sommets d'un tétraèdre avec un angle de  $109^{\circ}7'$ . Il en résulte une symétrie cubique parfaite de la structure cristalline qui donne au diamant ses caractéristiques mécaniques de dureté, par exemple. La distance interatomique est de 1.54 angströms. Le réseau du diamant est peu dense (masse volumique :  $3.515 \text{ g/cm}^3$ ).

Le graphite est, quant à lui, constitué d'un empilement de feuillets au sein desquels les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'un hexagone situé dans le plan avec une distance interatomique de 1.42 angströms. Les liaisons entre les carbones d'un même feuillet sont covalentes et les orbitales atomiques sont de type  $sp^2$ . Les liaisons entre les feuillets sont des liaisons faibles, de type Van der Waals, ce qui confère au graphite ses propriétés de fragilité mécanique et de conduction électrique (résistance électrique de  $0.4 \Omega \text{ cm}$ ). Le graphite possède une densité de  $2.26 \text{ g/cm}^3$  (voir le tableau comparatif p. 40).

### 1.1.2 LE DIAMANT SYNTHÉTIQUE

Le diamant naturel s'est formé dans le manteau supérieur de la terre il y a plusieurs milliards d'années, sous l'effet de pressions et de températures très élevées. C'est en 1954 que, pour la première fois, un diamant de synthèse est réalisé. Cette première est le fait d'une équipe de la General Electric qui a mis au point une méthode de croissance à haute pression (7 GPa) et à haute température (1600°C) avec catalyse métallique en utilisant une presse développée par le prix Nobel de physique Bridgman (Réf.1). Une équipe suédoise de la firme A.S.E.A. revendique cependant la même découverte avec une méthode HPHT identique. En 1961, Bundy (Réf.1) élabore un nouveau procédé, sans catalyse métallique, avec de plus fortes pressions et températures. La même année, une technique faisant appel à une onde de choc pour entraîner la transformation instantanée du graphite en diamant est mise à l'essai à l'université de Chicago (Réf.1).

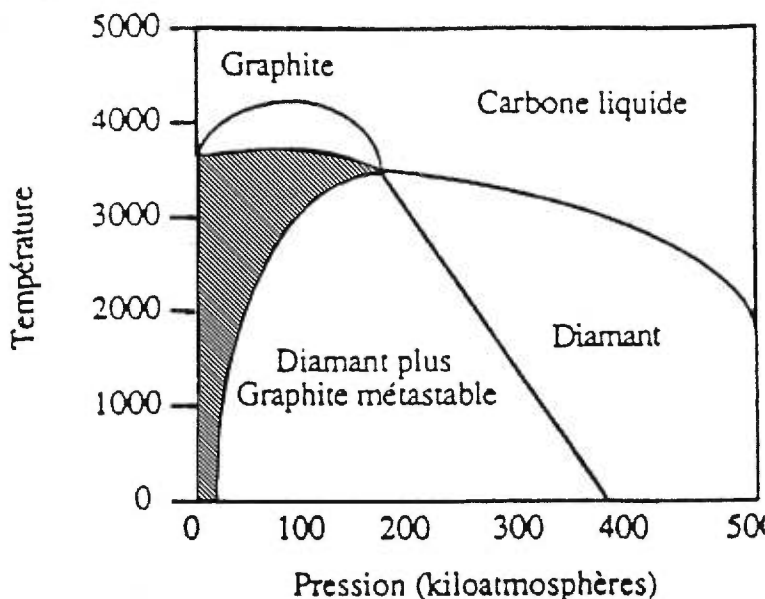


Figure 1 : Diagramme thermodynamique P,T, des phases du carbone<sup>1</sup>.

La figure 1 montre les domaines du diagramme P,T, correspondant aux phases stables du carbone (graphite, carbone liquide et diamant), ainsi que les domaines de coexistence des phases stables et métastables. Les procédés HPHT sont réalisés dans le domaine de stabilité thermodynamique du diamant, alors que le dépôt chimique en phase

<sup>1</sup> Dans la zone noircie, le graphite est stable et le diamant métastable.

vapeur (DPV) se situe dans le domaine où le graphite est stable et le diamant métastable. Ce dernier domaine correspond à des pressions et des températures plus faibles. Du point de vue thermodynamique, les phases diamant et graphite sont séparées par une enthalpie de seulement 0.016 eV. Dans les conditions de dépôt et à l'ambiante, le diamant devrait se transformer spontanément en graphite qui est la phase stable du carbone de ce domaine thermodynamique. En fait, la grande force des liaisons  $sp^3$  se traduit par une barrière d'activation au passage à la phase  $sp^2$  de 3.45 eV. Il en résulte que le diamant ne se transforme jamais en graphite spontanément. De ce fait, la durée de vie du diamant en zone thermodynamique métastable est quasi éternelle.

Le DPV par un procédé basse pression n'est possible qu'en atmosphère sursaturée. Autrement dit, pour faire croître un cristal à partir d'une phase vapeur, il faut que la pression de cette phase soit supérieure à la pression de la vapeur en équilibre avec la phase solide. La vitesse de croissance du cristal est liée à cet écart à l'équilibre, mais elle dépend aussi d'autres facteurs comme, par exemple, le flux d'atomes à la surface et leur mobilité une fois adsorbés. La vapeur sursaturée en carbone conduit au dépôt conjoint de carbone amorphe<sup>2</sup> et de diamant, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

Du point de vue thermodynamique, la solidification spontanée à partir de la phase gazeuse est due à l'écart ( $\Delta g = g_{\text{gaz}} - g_{\text{solide}}$ ) entre l'énergie de Gibbs de la phase gazeuse et celle de la phase solide. La tendance naturelle est au rétablissement de l'équilibre des phases pour lequel  $\Delta g$  est minimum. Si l'énergie de Gibbs de la phase vapeur est supérieure à celle de la phase solide, il y a solidification et dépôt. Inversement, si l'écart est négatif, on aura sublimation à partir de la phase solide. Pour obtenir un dépôt, il est donc nécessaire de se placer à une pression du gaz de la chambre de dépôt supérieure à la pression d'équilibre de la phase gazeuse pour une température donnée.

Dans notre cas de vapeur saturée, la différence d'énergie de Gibbs s'exprime par<sup>3</sup> :

$$\Delta g = g_{\text{gaz}} - g_{\text{solide}} = k_B T \ln \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (1)$$

T : température du couple gaz - solide

---

<sup>2</sup> Le carbone amorphe est constitué par hybridation  $sp^2$  du carbone au même titre que le graphite, mais il ne présente pas d'ordre à grande distance.

<sup>3</sup>  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  (J K<sup>-1</sup>) est la constante de Boltzmann.

$P$  : pression partielle du gaz

$P_o$  : pression partielle à l'équilibre à T donnée.

Si l'on isole le système à un moment donné lors du dépôt, la solidification à partir de la phase gazeuse entraîne une diminution de la pression partielle du gaz, et donc une diminution de l'énergie de Gibbs du gaz ( $g_{\text{gaz}}$ ), qui va ainsi se rapprocher de l'équilibre thermodynamique ( $g_{\text{gaz}} = g_{\text{solide}}$ ) et le processus finira par s'arrêter.

Puisque la valeur de l'énergie de Gibbs du graphite<sup>4</sup> est inférieure à celle du diamant (et toutes les deux sont inférieures à l'énergie de Gibbs de la phase vapeur nécessaire au dépôt :  $g_{\text{graphite}} < g_{\text{diamant}} < g_{\text{gaz}}$ ), la phase graphitique est plus éloignée de l'équilibre avec la phase gazeuse ( $\Delta g_{\text{graphite}} > \Delta g_{\text{diamant}}$ ) (Réf.3). De ce fait, il y aura dépôt des deux phases (diamant et non-diamant) avec une cinétique plus élevée pour la phase non-diamant. Puisque les deux phases se déposent conjointement, pour obtenir une couche de diamant de bonne qualité, il est important de faire disparaître (ou de moins déposer) les phases non-diamant. Dans le paragraphe 1.2.2 concernant les techniques de dépôt, nous verrons de manière plus détaillée le processus de dépôt et le rôle primordial joué par l'hydrogène.

### 1.1.3 APPLICATIONS

Il existe de nombreuses applications possibles pour les couches minces de diamant découlant des propriétés exceptionnelles de ce matériau. Elles peuvent se résumer en quatre familles : les applications mécaniques, biomédicales, optiques et micro-électroniques. La dureté du diamant est de 10000 kg/mm<sup>2</sup> selon l'approche de Vickers (dite dureté de Vickers). Pour comparaison, la dureté de Vickers d'un de ses concurrents, le nitrure de bore cubique, est de 5000 kg/mm<sup>2</sup> (voir fig. 2). Le coefficient de friction du diamant ne dépasse pas 0.5 en moyenne, semblable en cela à celui du Téflon<sup>®</sup>, ce qui en fait un très bon candidat pour le revêtement des outils de coupe car il présente peu d'usure par frottement en utilisation. La figure 2 montre la dureté de quelques matériaux.

---

<sup>4</sup> Les données du graphite sont utilisées dans les modèles à la place de celles du carbone amorphe.

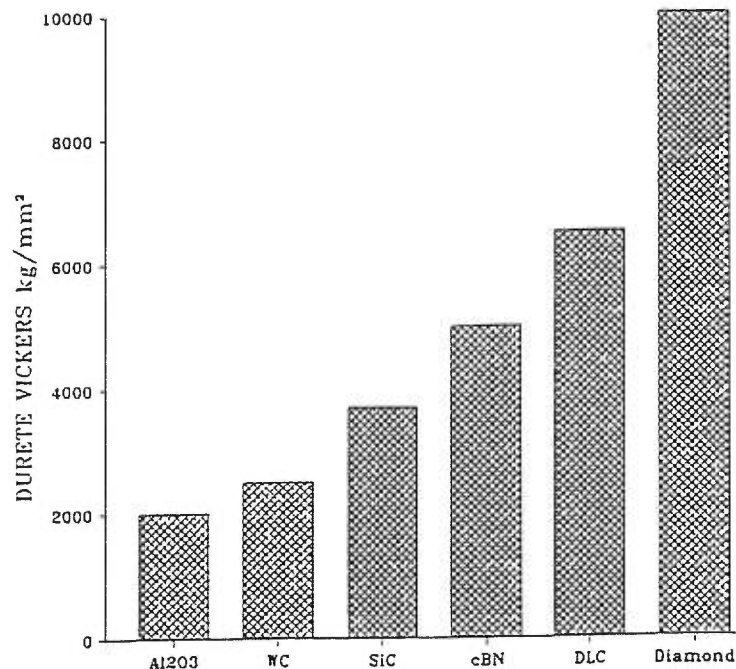


Figure 2 : Dureté de quelques matériaux parmi les plus durs (Réf.2).

Dans le domaine biomédical, ses propriétés hydrophobes alliées aux propriétés tribologiques exceptionnelles déjà citées en font un matériau biocompatible très prometteur pour le revêtement des surfaces de prothèses travaillant en frottement.

Dans le domaine de l'optique, le diamant est transparent dans le proche UV pour le domaine 248 nm-400nm, dans le visible et dans l'infrarouge sauf entre 4 et 6.7  $\mu\text{m}$ .

En micro-électronique, la conductivité thermique élevée du diamant permet d'évacuer l'énergie dissipée par les circuits des puces à très haute intégration.

La bande interdite du diamant est très élevée (5.45 eV) à comparer à 1.1 eV pour le silicium et à 1.4 eV pour l'arséniure de gallium, les semi-conducteurs classiques. Le diamant semble être un matériau intéressant pour la fabrication de diodes, de détecteurs photoélectriques et de thermistances. Il reste encore quelques problèmes dans l'utilisation du diamant comme semi-conducteur, à cause notamment de l'incorporation d'oxygène durant le dépôt (Réf.4).

Cette liste d'applications est loin d'être exhaustive, les utilisations dans le domaine des milieux corrosifs, entre autres, n'ayant pas été citées.

## 1.2 LA COUCHE DE DIAMANT POLYCRISTALLIN

### 1.2.1 TECHNIQUES D'ANALYSE DES COUCHES

Les principales techniques de caractérisation des couches de diamant sont : la spectroscopie Raman, la microscopie à balayage électronique (MEB), la spectroscopie photoélectronique par rayons-X (SPX) et la diffraction aux rayons-X (DRX), qui seront décrites brièvement ci-dessous. Le diagnostic le plus utilisé pour les études des couches de diamant polycristallin est la spectroscopie Raman car c'est elle qui distingue le mieux le diamant des phases non-diamant et qui détermine ainsi le degré de cristallinité de la couche.

#### 1.2.1.1 Spectroscopie Raman

Le phénomène Raman, du nom de son découvreur, a été mis en évidence expérimentalement en 1926, peu après sa prédiction théorique par A. Smakal en 1923. De nombreuses recherches ont été poursuivies par la suite mais c'est l'arrivée des lasers, supplantant les lampes moins puissantes, non monochromatiques et peu cohérentes, qui a permis à la technique Raman de prendre toute son ampleur. Nous exposerons brièvement dans ce qui suit les principes généraux de la spectroscopie Raman.

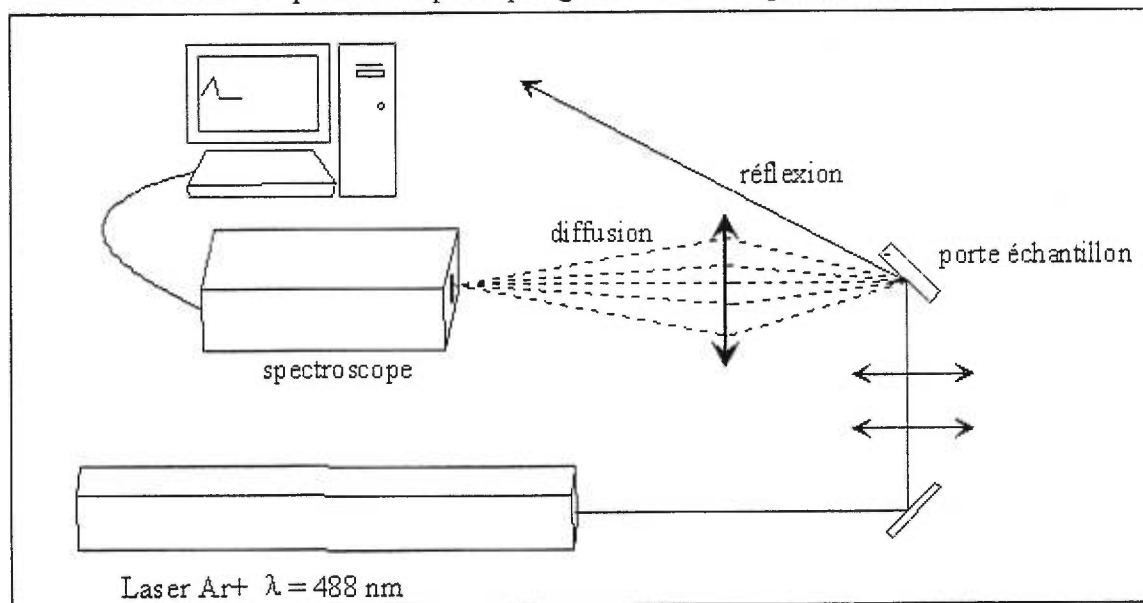


Figure 3: Schéma de principe de l'appareillage Raman.

Lors de l'interaction d'une onde électromagnétique avec un solide, on peut observer quatre phénomènes : la réflexion, l'absorption, la transmission et la diffusion de l'onde. Parmi ceux-ci, la diffusion compte pour un millième du signal incident. Elle se fait dans toutes les directions de l'espace. Une infime partie de la diffusion ( $10^{-7}$  par rapport au faisceau incident), dite diffusion Raman, se fait de manière inélastique en interaction avec les phonons du solide. Elle permet d'analyser les modes de vibration des solides.

D'une manière générale, le couplage du rayonnement électromagnétique avec une molécule peut se traduire par une variation de l'état de polarisabilité électrique de la molécule ou de l'atome dans un réseau cristallin.

- S'il y a résonance entre le mouvement du nuage électronique et l'onde, il y a absorption dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet (spectroscopie Raman de résonance).
- Si le moment dipolaire de la molécule est modifié par l'onde, il y a absorption dans l'infrarouge, dite aussi absorption polaire.
- Enfin, lorsque la fréquence de l'onde est éloignée de toute fréquence de vibration de la molécule ou du cristal, il y a diffusion du faisceau incident liée à la polarisabilité moléculaire ou cristalline. C'est à la spectroscopie de cette diffusion que nous recourons.

Le moment électrique dipolaire  $\mathbf{P}$ , induit sous l'effet d'un champ  $\mathbf{E}$  constant, s'écrit :

$$\mathbf{P} = \underline{\underline{\alpha}} \cdot \mathbf{E} \quad (2)$$

où  $\underline{\underline{\alpha}}$  est un tenseur d'ordre 2. Dans l'hypothèse d'un champ harmonique, la variation de la polarisabilité s'exprime par la variation du tenseur  $\underline{\underline{\alpha}}$ . Soit  $\nu$ , la fréquence de l'onde électromagnétique, et  $q$ , la coordonnée normale d'un mode de vibration de fréquence  $\nu_M$  de la molécule ou de l'atome dans un réseau, alors :

$$d\underline{\underline{\alpha}} = \left( \frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial q} \right) q \quad (3)$$

où  $q = q_0 \cos(2\pi\nu_M t)$ . Le moment dipolaire s'écrit alors :

$$\mathbf{P} = \underline{\underline{\alpha}} \mathbf{E} + \left( \frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial q} \right) q \mathbf{E} \quad (4)$$

et, en explicitant  $\mathbf{E}$ , on obtient :

$$\mathbf{P} = \underline{\underline{\alpha}} \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial q} \right) q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_M) t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_M) t] \}. \quad (5)$$

La diffusion, lors de la relaxation de ce moment dipolaire, conduit à l'émission d'une onde composée de trois vibrations dont les valeurs sont liées, à savoir : la diffusion Rayleigh ou diffusion élastique à la fréquence  $\nu$ , la diffusion Stokes à la fréquence  $\nu - \nu_M$  (diffusion inélastique) et la diffusion anti-Stokes à la fréquence  $\nu + \nu_M$  (diffusion inélastique). Pour que la diffusion inélastique ait lieu, il faut donc que la variation de polarisabilité soit non nulle :  $\left( \frac{\partial \underline{\underline{\alpha}}}{\partial q} \right) \neq 0$ .

Les propriétés vibrationnelles sont liées aux symétries des structures moléculaires ou des cristaux, caractérisant les liens entre les éléments, ce qui fait de la spectroscopie Raman une méthode diagnostique efficace qui nous permet de distinguer le diamant des phases non-diamant. Les autres méthodes diagnostiques que nous avons utilisées (SPX, DRX) sont moins sensibles à la quantité de carbone amorphe de nos couches. Le principal avantage de la spectroscopie Raman réside donc dans la possibilité d'en détecter de faibles quantités parce que la sensibilité de ce diagnostic est cinquante à soixante dix fois plus importante pour le graphite<sup>5</sup> que pour le diamant. Dans les paragraphes suivants, nous verrons en détail comment extraire une grande quantité d'information sur la couche de diamant à partir du spectre Raman.

### 1) Identification des pics

Pour l'analyse de nos couches, il est intéressant d'identifier le diamant et le carbone amorphe, les deux phases du carbone qui apparaissent lors de nos dépôts. Comme le montre la figure 4, le cristal de diamant présente un pic Raman à  $1332 \text{ cm}^{-1}$  alors que le carbone amorphe se caractérise par une bande spectrale très étalée, due au caractère amorphe de cette phase, facilement identifiable entre  $1480 \text{ cm}^{-1}$  et  $1520 \text{ cm}^{-1}$ .

---

<sup>5</sup> Voir la note de bas de page de la page 6.



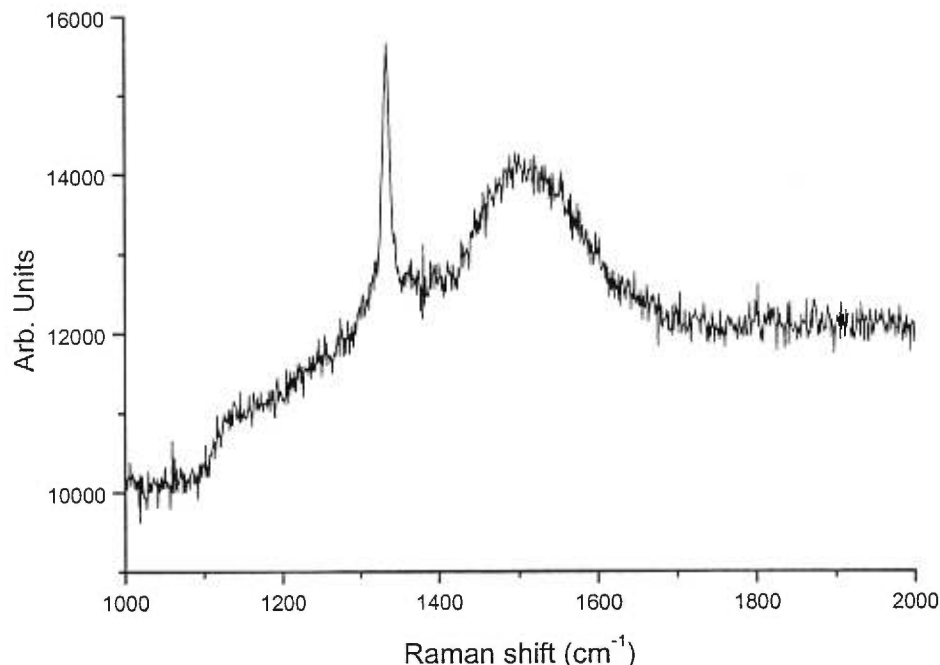


Figure 4: Spectre Raman d'une couche de diamant polycristallin (conditions de dépôt dans le réacteur 2450MHz:  $P_{MO} = 2000W$ ,  $T_S = 800^\circ C$ ,  $p = 30$  torr,  $\%CH_4 = 0.75\%$ ).

## 2) Nature des couches polycristallines

Les cristallites d'une couche polycristalline de diamant obtenue par DPV possèdent, a priori, la même raie Raman que le monocristal naturel. Parce que des impuretés, essentiellement du carbone amorphe, s'incorporent aux joints de grain lors du dépôt, la réponse Raman est plus étalée par rapport à la fine raie Raman du monocristal de diamant.

P. Bou et L. Vandelbulcke (Réf.5) ont démontré que le carbone amorphe se trouve localisé à la surface des grains car il disparaît après gravure ionique superficielle. Malgré leur caractère superficiel, la présence de ces impuretés influe sur les qualités physiques de la couche (cohésion, dureté, conductivité thermique).

Une mesure quantitative du carbone amorphe dans une couche de diamant serait donc très intéressante pour caractériser les couches, mais de nombreux problèmes théoriques et expérimentaux apparaissent lorsqu'on veut réaliser une telle détermination.

## 3) Difficultés concernant les analyses quantitatives

N. Wanda et S.A. Solin (Réf.6) ont mesuré les sections efficaces de diffusion Raman du graphite (car ils n'avaient pas accès au carbone amorphe) et du diamant, et

trouvent un rapport de réponse, par atome, du graphite sur le diamant de 75. L'exploitation de cette sélectivité n'est cependant pas simple car le diamant est transparent au rayonnement du laser sonde tandis que le graphite lui présente une forte absorption. La profondeur de pénétration d'un rayonnement de 514,4 nm dans le graphite étant seulement de 30 nm, l'analyse Raman s'y fait sur une profondeur d'au plus 15 nm. Ainsi, l'efficacité Raman doit être pondérée selon la concentration des phases.

Le rapport d'intensité Raman diamant sur graphite,  $I_D/I_G$ , va donc dépendre de la section efficace de diffusion de chacune des phases, du pourcentage atomique d'une phase dans l'autre et de la fraction de volume sondé par le faisceau laser. R.E. Shroder et al. (Réf.7) ont réalisé un modèle qui tient compte de ces caractéristiques sous la forme :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4 S_D}{3 S_G} \left[ \frac{P_D}{1-P_D} \right] \left[ \frac{V_G}{V_{G'}} \right] \quad (6)$$

avec :

$S_D$  : section efficace de diffusion Raman du diamant.

$S_G$  : section efficace de diffusion Raman du graphite.

$P_D$  : Pourcentage atomique de diamant dans une matrice de graphite.

$V_{G'} / V_G$  : Fraction sondée de graphite sur une épaisseur de 15 nm (Réf.7).

Ce modèle ne donne qu'une vue approximative de la réalité puisqu'on considère le graphite alors que le dépôt engendre du carbone amorphe. À cette première difficulté s'en greffe une autre : les phases de carbone amorphe présentent une énergie de bande interdite très proche de l'énergie du faisceau sonde et il peut y avoir un phénomène de résonance ou de pré-résonance, c'est-à-dire un maximum d'absorption, qui augmente de façon importante la section efficace Raman de ces composés dans les couches minces de diamant. Cela affecte le rapport  $S_D/S_G$  et modifie le rapport d'intensité Raman des deux phases. De plus, pour déterminer le pourcentage atomique de diamant dans la couche, une mesure exacte de la concentration du carbone amorphe s'impose. Cette mesure nécessite la connaissance de la répartition et de la taille des domaines de carbone amorphe à laquelle on n'a pas accès puisqu'ils ne sont pas uniformément répartis dans la couche. Ils sont présents au pourtour des grains de diamant. On estime ces valeurs par

complémentarité en mesurant la taille des cristaux de diamant. En somme, la détermination quantitative de la phase non-diamant requiert à la fois la connaissance de la profondeur d'absorption du laser, de la section efficace des phases de carbone amorphes, de leur concentration, et des phénomènes de résonance. En pratique, toutes ces données ne sont pas accessibles pour chacune des couches. Cependant, il est possible d'établir des comparaisons entre les concentrations des phases diamant et de carbone amorphe  $sp^2$ , à partir des spectres, en faisant attention à considérer des films dont les tailles moyennes des grains sont proches.

Focalisons maintenant notre attention sur le pic diamant en nous attardant sur sa largeur à mi-hauteur, sur son écart à la position de référence et sur sa morphologie. Ces données vont nous apporter de nouveaux renseignements sur la couche.

#### 4) État de cristallisation des couches

La technique Raman permet d'effectuer une analyse assez complète des caractéristiques de la couche car, en plus du degré de cristallinité vu précédemment, on en tire l'état de cristallisation. Par état de cristallisation, on entend le type et le degré des contraintes issues d'une couche anisotrope. En fonction des conditions du dépôt, la couche va en effet être plus ou moins épaisse et plus ou moins uniforme. Les couches minces sont, par ailleurs, toujours soumises à des contraintes et, selon leur degré d'anisotropie, on distingue deux états de cristallisation :

- Si la couche est non uniforme en épaisseur et en taille de grains il va résulter en son sein des contraintes généralement dirigées dans le sens du gradient de l'anisotropie, dite contraintes orientées. En général, cette anisotropie est une conséquence du procédé de dépôt. Par exemple, dans un réacteur plasma micro-ondes à onde de surface conventionnel, l'anisotropie du dépôt est radiale, due à l'inhomogénéité radiale du plasma.

- Si la couche est relativement uniforme dans sa composition, elle risque d'être soumise à des contraintes isotropes issues, soit de la croissance de la couche qui tend à exercer des contraintes en compression sur le substrat, soit de la redescende à la température ambiante après le dépôt, dont les contraintes résultantes sont en général en tension.

Ces deux catégories de contraintes seront identifiables car elles vont présenter deux signatures Raman différentes, comme nous le verrons dans les paragraphes 6) et 7).

#### 5) Largeur à mi-hauteur du pic Raman

En première approximation, la largeur de la raie est liée à l'état de cristallisation, c'est-à-dire qu'elle permet de caractériser les contraintes, plus précisément les différences de contraintes d'un grain à l'autre, et les gradients de contraintes dans le plan ou selon l'épaisseur de la couche (Réf.9). Les variations de largeur à mi-hauteur étant en général faibles, de l'ordre de l'incertitude de mesure avec certains appareils, elles ne conduisent pas nécessairement à des considérations quantitatives.

#### 6) Démultiplication du pic Raman

Le fin pic Raman du diamant monocristallin naturel résulte de la convolution de plusieurs pics de même position ( $1332.5 \text{ cm}^{-1}$ ) et de contribution égale pour chaque orientation. Une contrainte orientée, issue d'une couche anisotrope, va élargir et même démultiplier (si la résolution de l'appareil ou la contrainte exercée est suffisante) le pic Raman car la dégénérescence du mode de vibration sera alors levée. Lorsque des contraintes sont présentes dans la couche et en fonction de leur direction d'application par rapport aux directions cristallographiques, le pic Raman sera séparé en une ou plusieurs composantes. La position des pics va changer, correspondant à un singulet pour une contrainte selon (100) et à un doublet pour une contrainte selon (111). Ce phénomène se signale au Raman par un pic de largeur à mi-hauteur très étalée. De plus, comme dans un polycristal où toutes les orientations peuvent exister, et lorsque les contraintes sont orientées selon les directions (110) et  $(11\bar{2})$ , le mode de vibration se décompose en trois composantes pour chacune de ces directions. La raie Raman du diamant polycristallin peut se trouver, en somme, décomposée en neuf pics (Réf.10 et 11). Le pic de diamant résulte donc d'une convolution de plusieurs pics, dont la déconvolution spectrale dépend de la résolution de l'appareil et de l'importance des contraintes orientées dans la couche.

#### 7) Déplacement du pic Raman

Alors que la démultiplication du pic correspond aux contraintes orientées, issues d'une couche anisotrope, l'écart du pic par rapport à la position du diamant monocristallin non contraint nous renseigne sur l'état de contrainte isotrope. L'écart

varie linéairement avec la contrainte isotrope. Dans le cas des couches minces on passe d'une géométrie à trois dimensions à une géométrie à deux dimensions, négligeant, dans ce cas, l'épaisseur de la couche devant celle du substrat. Le modèle d'Ager des contraintes isotropes donne une relation simple liant la contrainte au déplacement du pic diamant (pic unique), ce qui permet, de connaître l'intensité  $\sigma$  de ce type de contrainte dans la couche:

$$\sigma \text{ (en GPa)} = -0.488 \Delta\nu \text{ (en cm}^{-1}\text{)} \quad (7)$$

où  $\Delta\nu$  est le déplacement du pic Raman par rapport à la position de référence.

Les contraintes en tension sont, par définition, positives car elles sont dans la même direction que le vecteur unitaire sortant normalement à la surface. Dans le cas contraire ( $\sigma < 0$ ), la contrainte est en compression. Si le déplacement du pic s'effectue vers les nombres d'ondes décroissants ( $\Delta\nu < 0$ ), la contrainte dans la couche est positive, elle est donc en tension. Le modèle d'Ager rend compte des données expérimentales comme le montre la figure 5 (Réf.12), où les points représentent les données expérimentales et les droites, le modèle d'Ager pour les contraintes orientées (trait plein) et pour les contraintes isotropes (pointillé). Les valeurs de contraintes présentes dans les couches de diamant obtenues sur différents substrats (Si, Mo) correspondent aux valeurs théoriques prédites par le modèle d'Ager (équation 2) dans le cas isotrope.

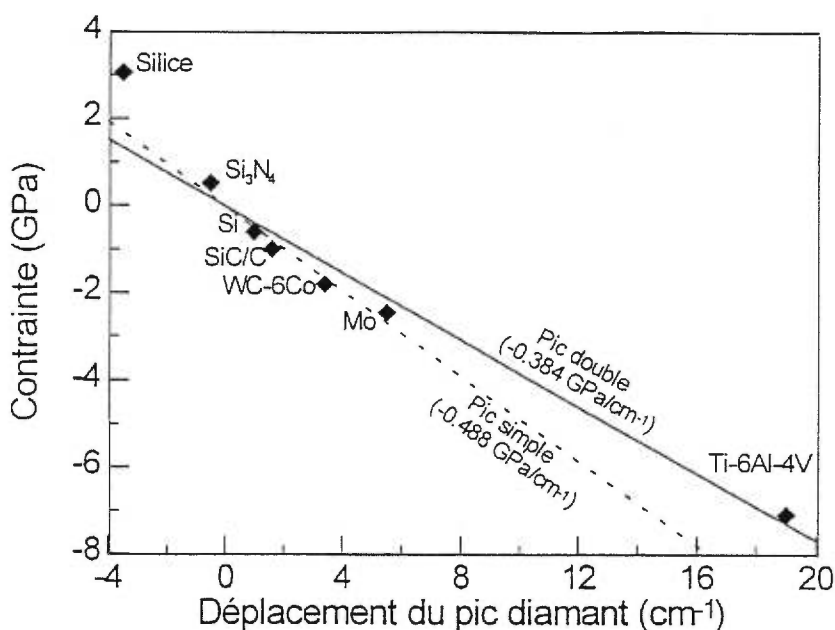


Figure 5 : Contraintes dans la couche en fonction du déplacement du pic diamant pour différents types de substrat (Réf.12).

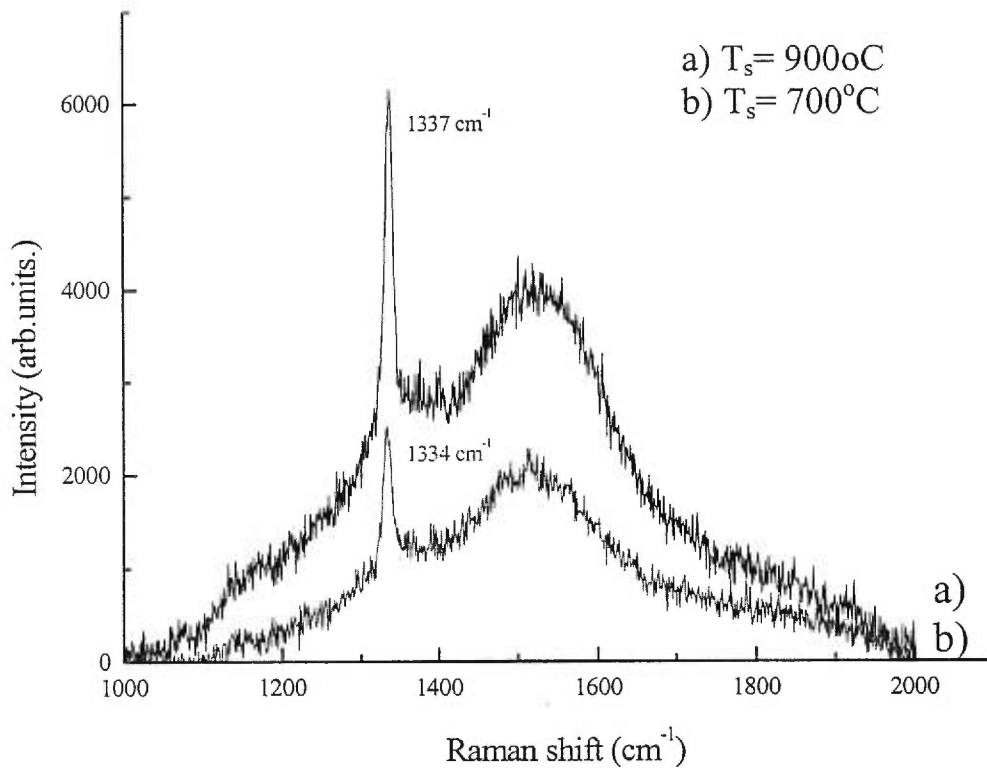


Figure 6 : Dépôts sur WC-Co avec le réacteur à filament chaud, pour deux températures du substrat ( $T_s=900^\circ\text{C}$  et  $T_s=700^\circ\text{C}$ ).

La figure 6 montre les spectres Raman de deux couches de diamant réalisées avec le réacteur à filament chaud (voir § 2.2) sur des substrats de WC-Co, à deux températures de dépôt différentes. La qualité demeure moyenne dans les deux cas, mais on observe un important décalage du pic Raman ( $5\text{ cm}^{-1}$ ) pour le dépôt réalisé à  $900^\circ\text{C}$  par rapport à la position du diamant naturel ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ). Ce décalage est dû aux contraintes thermiques qui apparaissent lorsque l'échantillon redescend de la température de dépôt à la température de la pièce.

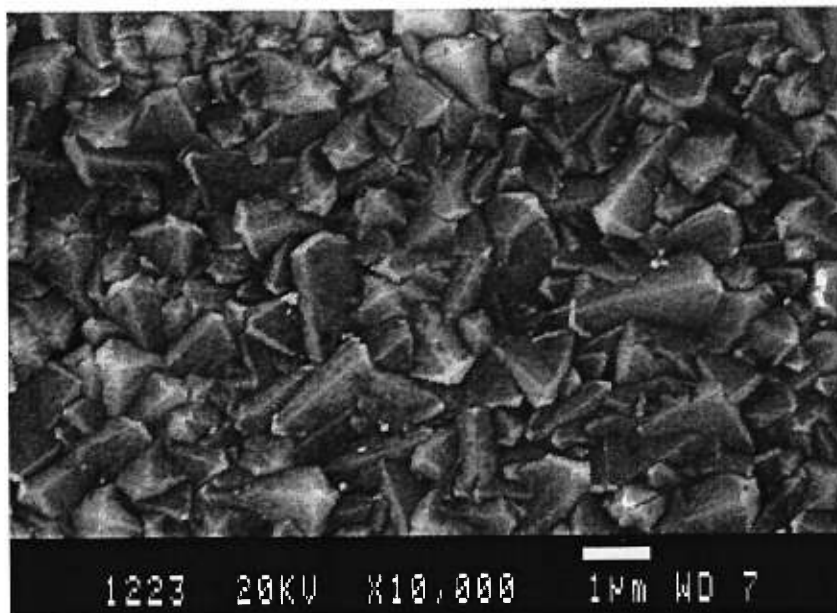
Ce phénomène est de moindre ampleur dans le cas du dépôt à  $750^\circ\text{C}$ , avec un décalage du pic de seulement  $2\text{ cm}^{-1}$  par rapport au pic du diamant naturel. Il y a donc une contrainte d'origine thermique d'environ  $-2\text{ GPa}$  dans la couche réalisée à  $900^\circ\text{C}$  et d'environ  $-0.7\text{ GPa}$  pour la couche obtenue à  $750^\circ\text{C}$ . La contrainte est ainsi diminuée de  $1.3\text{ GPa}$  lorsqu'on réduit la température de dépôt de  $150^\circ\text{C}$ . Ce résultat s'avère favorable à l'adhérence, qui est fortement dépendante des contraintes présentes à l'interface.

### 8) Fluorescence de la couche

Ce dernier aspect se manifeste par une contribution au spectre Raman qui fait que la ligne de base n'est plus horizontale. Cette contribution spectrale de la fluorescence peut être plus ou moins étendue. Cet effet est dû à la désexcitation de niveaux électroniques peuplés par l'irradiation du faisceau laser sonde. Ces niveaux sont généralement liés à des défauts ou à des impuretés. Il suffit d'enregistrer deux spectres à des longueurs d'onde excitatrices différentes pour déterminer si une bande provient du processus Raman ou de la fluorescence : les bandes liées à la fluorescence sont décalées de la différence entre les longueurs d'onde excitatrices utilisées. On observe fréquemment cette fluorescence du fait de l'incorporation de silicium en provenance des parois du réacteur DPV dans nos couches.

#### **1.2.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage est une technique d'analyse de surface fréquemment utilisée dans l'étude des couches minces de diamant. Elle permet d'obtenir des images de la morphologie de la surface avec de forts grossissements (limite de définition de l'ordre de 100 nm) comme le montre la figure 7. On caractérise ainsi les orientations privilégiées des polycristaux (à corrélérer avec le DRX), la taille des grains et la densité de nucléation.



*Figure 7: Image MEB d'une couche de diamant polycristallin .*

### 1.2.1.3 Spectroscopie photo-électronique par rayons-X (SPX)

La spectroscopie photo-électronique par rayons-X est un outil indispensable à l'étude des dépôts en général. Cet appareil recueille les spectres en énergie des électrons émis par l'échantillon sous l'irradiation de rayons-X (photo-émission). On utilise la raie  $K_{\alpha}$  non monochromatisée de l'aluminium comme source de rayons-X. La profondeur de la surface sondée est de 10 nm en moyenne. Les spectres possèdent des pics qui correspondent aux énergies de liaison caractéristiques des atomes. La figure 8 présente un spectre dit de survol, qui couvre une très large bande d'énergie, sans cependant montrer le détail des pics et de leur déconvolution (comme on le voit sur la figure 9). On en tire d'importantes informations, comme l'identification des atomes constituant la couche (seuil de détection de 0.1%) et donc d'éventuels contaminants.

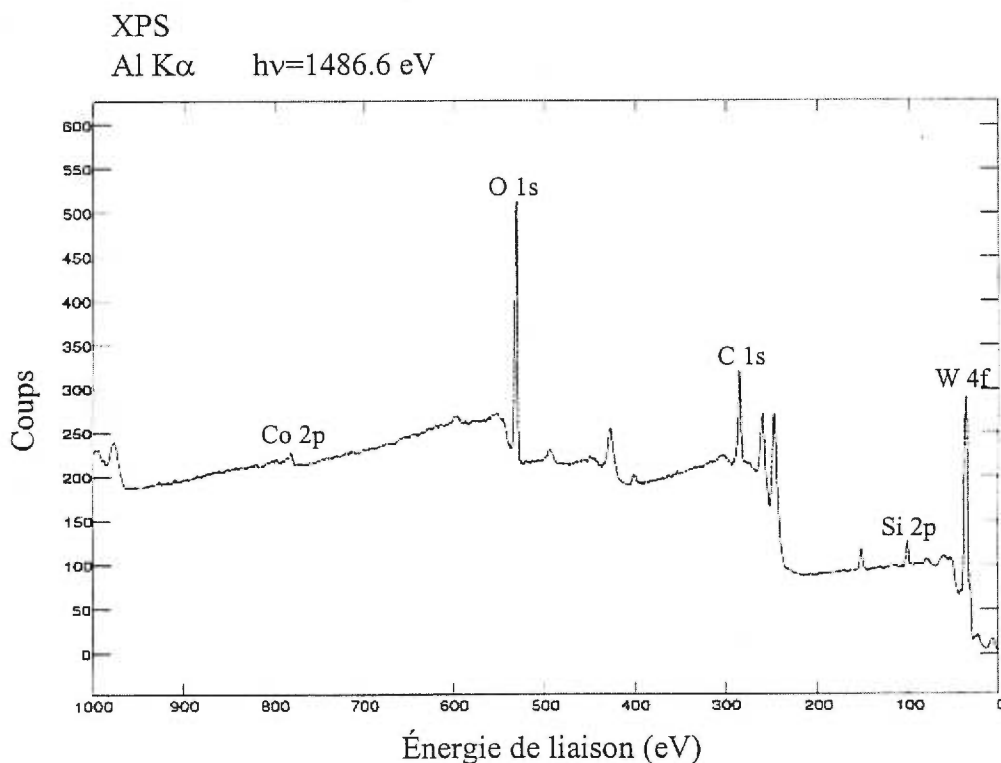


Figure 8 : Spectre de survol XPS d'un substrat de WC-Co après polissage mécanique à l'aide d'une pâte de diamant (4-8  $\mu\text{m}$ ).

Les pourcentages atomiques sont obtenus par intégration de la surface sous les pics, en tenant compte de la sensibilité de chacun des éléments. Les liaisons chimiques entre les éléments, qui se signalent par le déplacement des pics caractéristiques par



rapport à la position sans lien chimique sont aussi identifiables. La déconvolution d'un pic en ses deux éléments, par exemple, cobalt et oxyde de cobalt, est présentée à la figure 9. Deux pics supplémentaires (la ligne de base et un autre pic non-identifié) ont été nécessaires pour que le calcul de déconvolution converge. En utilisant les sensibilités correspondantes au cobalt et au cobalt oxydé, on peut connaître le pourcentage des deux éléments.

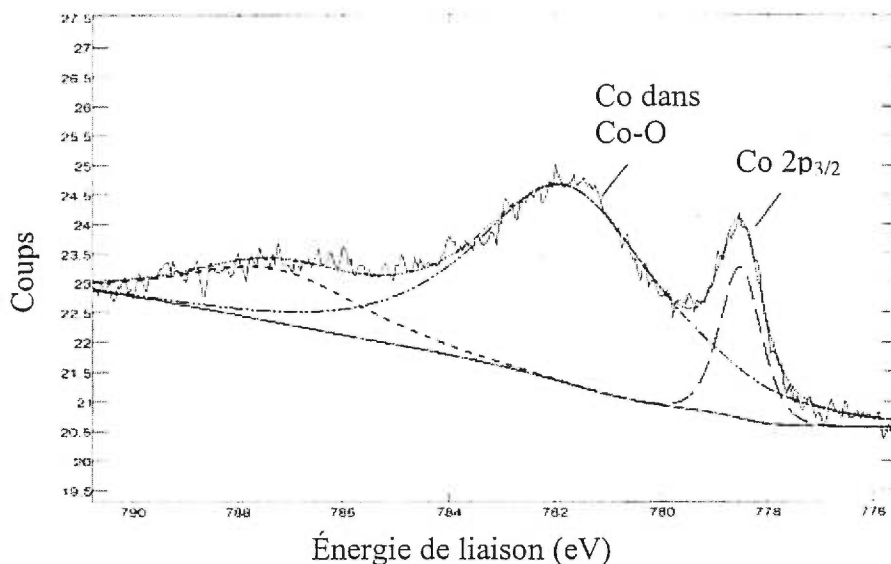


Figure 9 : Déconvolution du pic de cobalt présentant la liaison cobalt-oxyde.

#### 1.2.1.4 Diffraction des rayons-X (DRX)

Pour terminer, la diffraction des rayons-X, beaucoup utilisée pour l'étude cristallographique, est dans notre cas employée pour déterminer les orientations cristallographiques préférentielles de nos couches polycristallines (voir un exemple à la figure 26). On peut aussi évaluer les contraintes de la couche en mesurant les variations du paramètre de maille du cristal. On le fait en considérant les variations de la position de la raie (311) qui est une raie à grande valeur de  $\Theta$  ( $\Theta$  étant l'angle d'analyse dans le spectre DRX en  $2\Theta$ ) permettant ainsi de limiter l'erreur commise sur la mesure.

#### 1.2.2 TECHNIQUES DE DÉPÔT

Le dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (DPV) correspond à une chimie complexe du fait du grand nombre d'espèces réactives présentes dans l'enceinte du réacteur. On va déposer conjointement du diamant (phase métastable) et du carbone non-

diamant (phase stable). L'hydrogène atomique joue un rôle fondamental dans la réalisation de ce dépôt. C'est Langmuir, au début du 20<sup>e</sup> siècle, qui a été le premier à observer la dissociation de l'hydrogène moléculaire au moyen d'un filament de tungstène, ce qui a ouvert la voie, ultérieurement, au dépôt de diamant à basse pression et basse température.

### 1.2.2.1 Rôle de l'hydrogène

Les dépôts de diamant DPV sont le plus souvent réalisés dans une atmosphère très riche en hydrogène, en présence d'un peu de méthane. Le rôle de l'hydrogène est multiple et indispensable pour réaliser ces dépôts :

- Au cours du dépôt, les liaisons pendantes de surface sont instables, et la surface va avoir tendance à se reconstruire pour diminuer son énergie en présentant un mélange de simples et de doubles liaisons, de type graphite. Les atomes d'hydrogène, en se plaçant sur les liaisons libres de la surface, stabilisent celle-ci en évitant cette reconstruction, permettant aux atomes de surface de conserver une hybridation  $sp^3$ .
- L'hydrogène atomique laisse régulièrement place à des sites vacants à la surface ainsi stabilisée. En effet, un atome d'hydrogène qui frappe la surface va se recombinaison avec l'atome d'hydrogène qui stabilise les liaisons pendantes, pour former  $H_2$  et ainsi créer un site libre. Ce site vacant peut alors être comblé, soit par un autre atome d'hydrogène, soit par un atome de carbone avec une hybridation  $sp^3$ . Ce processus est lent quant à l'incorporation d'un atome de carbone car il n'est pas rare qu'un atome d'hydrogène fermant une liaison soit remplacé de très nombreuses fois par un autre hydrogène, compte tenu de la faible teneur en carbone dans le réacteur.
- Il grave<sup>6</sup> préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant. Le carbone amorphe et le diamant se forment simultanément mais le carbone amorphe (concentré aux joints de grains) est gravé presque aussi vite qu'il est déposé ; il

---

<sup>6</sup> La gravure chimique est un processus par lequel un atome (une molécule) de la phase gazeuse adsorbé sur la surface forme un composé chimique volatil avec un atome (une molécule) de cette surface, lui enlevant ainsi de la matière.

va donc croître en très faible quantité. La formation du diamant, lui aussi gravé mais avec une plus faible cinétique, s'en trouve favorisée.

- Il permet de créer à partir de  $\text{CH}_4$  des radicaux libres de carbone ( $\text{CH}_x$ ), par enlèvement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène, formant autant de molécules  $\text{H}_2$ , radicaux qui vont interagir avec la surface de diamant. La croissance des germes s'effectue le plus souvent par incorporation de radicaux de type  $-\text{CH}_3$  sur les germes de carbone déjà en place.

- Il empêche la formation des précurseurs du graphite (Réf.13).

C'est grâce à toutes ces propriétés de l'hydrogène atomique que des couches de diamant peuvent être réalisées dans les conditions thermodynamiques métastables des réacteurs DPV.

### 1.2.2.2 Production de l'hydrogène

Il existe différentes méthodes pour produire de l'hydrogène atomique : par dissociation thermique au moyen d'un filament chaud ou par divers types de décharges, à savoir, à basse (mTorr) et moyenne (10-80 Torr) pression, à pression atmosphérique, et en utilisant des champs électriques en courant continu ou en champs HF (RF ou micro-ondes). On a aussi recours à des torches à plasma, ou à la photolyse et à la radiolyse. Toutes ces méthodes produisent de l'hydrogène atomique. Il s'ensuit qu'un procédé sera préféré à un autre en fonction des contraintes liées aux applications. Les meilleurs procédés pour les applications mécaniques qui nécessitent de haut taux de croissance seront très différents de ceux utilisés pour l'électronique, par exemple, qui requièrent une grande pureté, donc des contaminations faibles.

Dans le cadre de ce mémoire, nous verrons deux types de réacteurs, le réacteur à filament chaud, ainsi que deux réacteurs micro-ondes, à 2450 MHz et 915 MHz, qui permettent le découplage de la puissance (HF) et de la température du substrat pour effectuer l'étude de l'adhérence sur les métaux, en l'occurrence le carbure cémenté au cobalt: WC-Co.

## Références du chapitre 1

1. A. Gicquel, Revue du palais de la découverte, Vol. **25**, 245, p 17 (1997).
2. Thèse de Ph. D., C. F. M. Borges, Université de Montréal, 1996.
3. A.R. Badizian, Mat. Res. Bull., Vol. **23**, p 385, (1988).
4. Y. Yun, T. Maki, et T. Kobayashi, Journal of Applied Physics, Vol. **82**, 7, p 3422 (1997).
5. P. Bou and L. Vandebulcke, Journal of the Electrochemical Society, Vol. **138**, 10, p 2991 (1991).
6. Thèse de Doctorat, E. Anger, Université Paris XIII, 1994.
7. R.E. Shroder, R.J. Neumanich et J.T. Glass, Physical review B, Vol. **41**, 6, p 3738 (1990).
8. S. Schelz, C. Campillo, M. Moisan, Diamond Relat. Mater. Vol. **7**, p 1675 (1998).
9. M. Mermoux, L. Fayette, B. Marcus, N. Rosman, L. Abello et G. Lucazeau, Phys. Stat. Soli., Vol. **154**, (1996) p 55.
10. J.W. Ager III, M.D. Drory, in Phys. Rev. B, Vol. **48**, (1993) p 2061.
11. J.W. Ager III, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 383, (1995) p 143.
12. Thèse de Doctorat, D. Rats, Université d'Orléans, avril 1996.
13. T. R. Anthony, *Metastable synthesis of diamond*, The physics and chemistry of carbides ; Nitrides and boride, Kluwer, Dordrecht, ed. R. Freer, 1990, p. 133-158.

## CHAPITRE 2

### LES RÉACTEURS DE DÉPÔT

#### 2.1 INTRODUCTION

Le dépôt de diamant en phase vapeur peut être obtenu de différentes manières, qui ont toutes pour effet de dissocier l'hydrogène moléculaire nécessaire au dépôt. Les différents procédés font appel aux plasmas de décharge, à des torches à plasma ou au filament chaud. Dans ce chapitre, nous verrons plus en détail les réacteurs utilisés au cours de notre étude, c'est-à-dire le réacteur à filament chaud et deux réacteurs à décharge micro-ondes originaux.

#### 2.2 FILAMENT CHAUD

L'avantage principal du filament chaud, parmi les procédés énoncés ci-dessus, est qu'il est relativement facile à mettre en œuvre, avec un taux de dépôt assez élevé (quelques  $\mu\text{m/h}$ ). Les multiples possibilités de disposition des filaments en font un réacteur d'une grande souplesse, particulièrement pour les applications industrielles, notamment pour le recouvrement de surface de pièces mécaniques. Plusieurs filaments peuvent s'adapter sur un même réacteur, permettant de réaliser des dépôts sur plusieurs pièces en même temps, par exemple. Ce procédé présente, bien sûr, quelques inconvénients comme la contamination du dépôt par les éléments provenant du filament, la faible durée de vie des filaments ainsi que la dépendance totale des paramètres de contrôle les uns des autres, mais il est dans tous les cas un très bon moyen d'étude préliminaire de l'adhérence.

##### 2.2.1 PRINCIPE DU RÉACTEUR À FILAMENT CHAUD

En général, le filament est chauffé par effet Joule dans la gamme de température de 1950°C à 2300°C, en présence d'hydrogène moléculaire en atmosphère réduite. L'hydrogène moléculaire qui est présent à la surface du filament est dissocié en deux

hydrogènes atomiques qui se retrouvent ensuite dans la phase gazeuse (Réf.14). D'autres réactions de dissociation thermique vont se produire, notamment celle incluant le  $\text{CH}_4$ , comme le montre la figure 10, ou tout autre composé carboné utilisé ou présent dans le mélange de gaz.

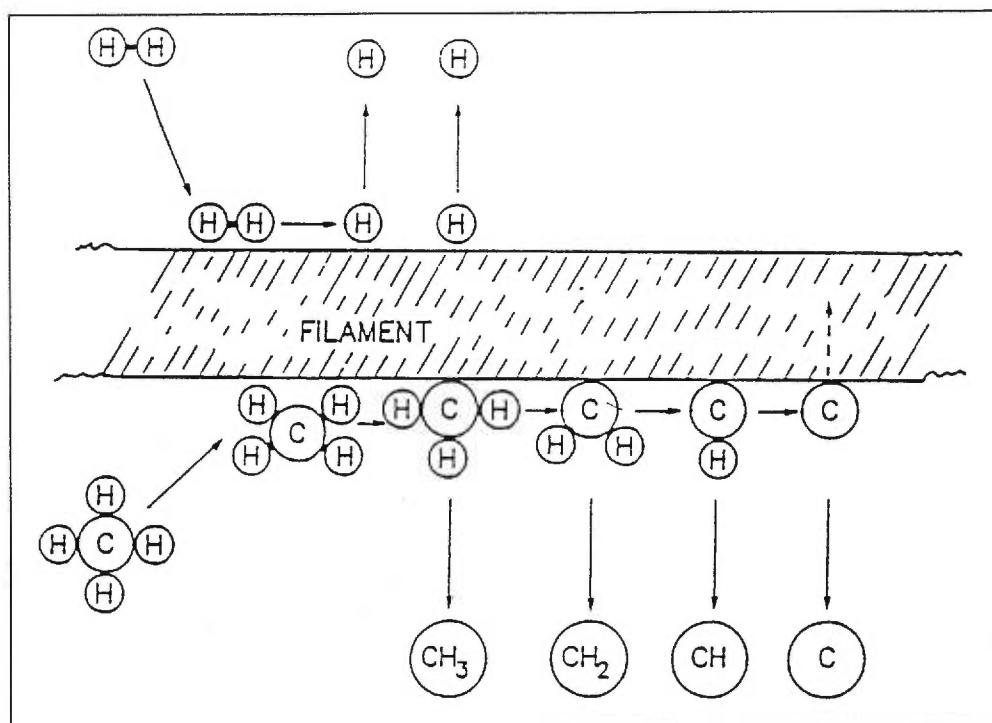


Figure 10 : Dissociation de l'hydrogène et du méthane par un filament (Réf.14).

Les matériaux pouvant constituer le filament doivent avoir une température de fusion supérieure à la température nécessaire à la dissociation de l'hydrogène qui est d'au moins 2000°C. Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont le tungstène, le tantale et le rhénium dont les températures de fusion sont, respectivement, de 3387°C, 2996°C et 3180°C.

### 2.2.1.1 Description du réacteur

Notre réacteur à filament chaud est constitué d'une enceinte à gaz dans laquelle le filament de longueur fixée à 25 mm est disposé en regard du substrat (fig. 11). Une source de courant continu permet de l'alimenter. Les poteaux qui supportent le filament sont refroidis par une circulation d'eau, et l'enceinte est elle-même refroidie par un ventilateur. Le mélange de gaz qui entre dans l'enceinte au-dessus du filament est composé principalement d'hydrogène et de 1% de méthane. Le vide ultime du réacteur

est de  $10^{-3}$  Torr. Un pyromètre optique permet de contrôler la température de la surface du substrat et nous utilisons un pyromètre à deux couleurs pour l'étalonnage en courant du filament. La hauteur du porte-substrat, qui est ajustable, permet de fixer la température du dépôt.

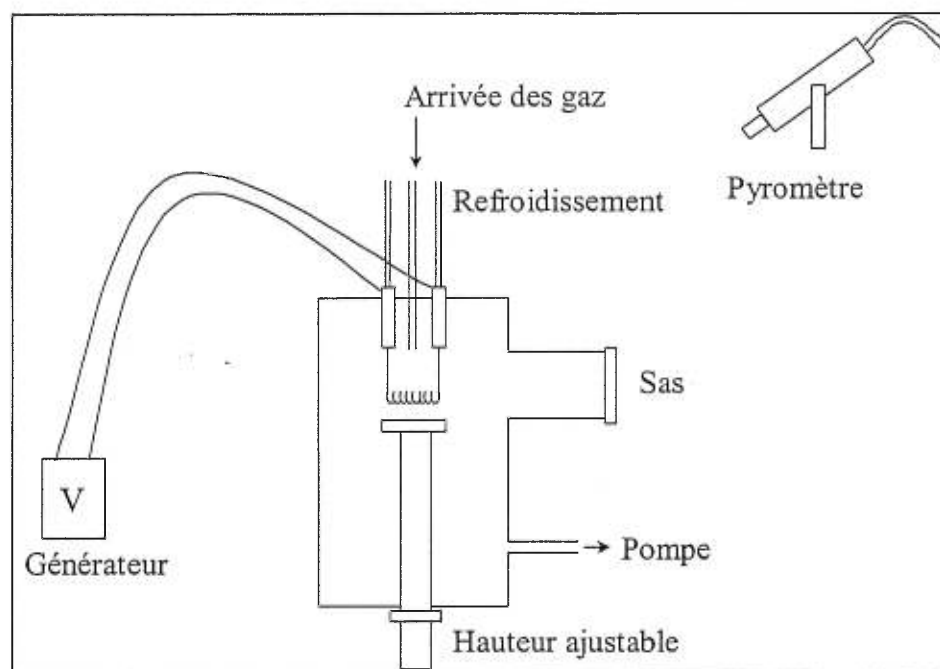


Figure 11 : Réacteur à filament chaud : dispositif expérimental.

Dans notre étude paramétrique, nous nous sommes limités à examiner l'influence de la composition du mélange de gaz (ajout de  $CF_4$ ), de la concentration de méthane, de la distance filament-substrat et du courant du filament sur l'adhérence des couches de diamant. Par contre, nous n'avons pas fait varier le flux de gaz dans la chambre qui est fixe à  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (aux conditions standard) et la pression maintenue à 70 torr pour toutes les expériences.

### 2.2.1.2 Préparation du filament

En fonctionnement, la surface du filament se carbure par l'incorporation du carbone issu du mélange gazeux résultant de la dissociation des hydrocarbure (voir fig. 10). Cette carburation est à l'origine de fêlures, de craquelures à la surface et de la déformation du filament devenu fragile. Il arrive aussi que le matériau composant le filament s'incorpore au dépôt (Réf.15) lors de l'évaporation thermique du filament lui-

même. Pour éviter la fragilisation du filament, sa décomposition et l'incorporation d'impuretés dans la couche, il est nécessaire de mettre au point un traitement qui passive le filament lors du dépôt.

Le pré-traitement du filament de tantale ou de tungstène, par carburation contrôlée, s'avère être une très bonne méthode pour limiter la présence d'impuretés dans les couches de diamant, comme l'ont montré les résultats des spectres SPX (spectroscopie photo-électronique par rayons-X) que nous avons réalisés avec un filament traité adéquatement.

Sous une atmosphère de méthane pur, à la pression de travail de 70 torrs, on alimente très progressivement le filament en courant (pour éviter les chocs thermiques) en augmentant sa température jusqu'à 2000°C sur une période de temps d'au moins deux heures, pour éviter que le filament ne se fragilise et se déforme pendant le traitement ; ceci doit donc se faire le plus lentement possible pour obtenir une carburation uniforme. Pour un filament de tungstène, le traitement consiste à former initialement du  $W_2C$ , puis par incorporation continue de carbone, à transformer totalement le filament en WC, comme le montre la figure 12.

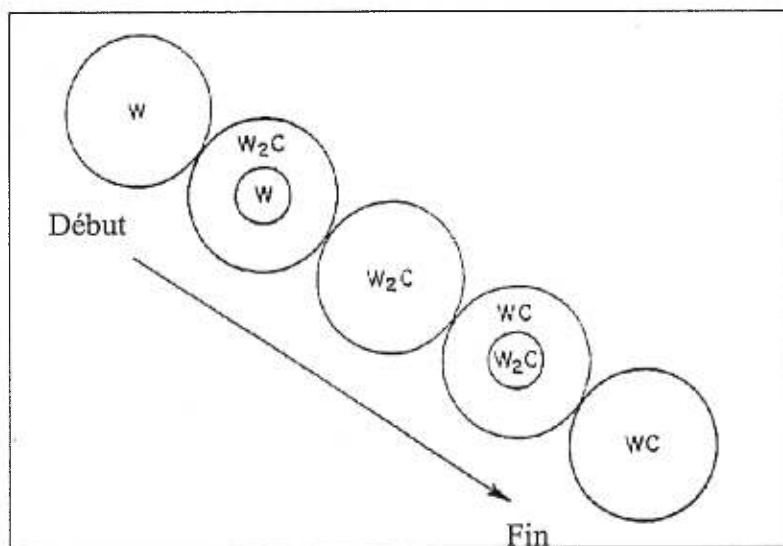


Figure 12: Étapes de la carburation d'un filament de tungstène (Réf.14).

La passivation du filament par carburation évite non seulement que le filament ne se désagrège pendant le dépôt, mais assure également que son émissivité et sa résistance ne varient pas au cours du temps, ce qui permet d'étalonner la température du filament



en fonction du courant appliqué. Par contre, la durée de vie d'un filament ainsi traité est courte car il est plus fragile. De plus, il va se déformer au cours du temps sous l'effet de sa propre masse, ce qui rend les dépôts moins uniformes. Une courbure vers le haut donnée au filament au départ permet de limiter cette chute et de rallonger un peu sa durée de vie utile. Ainsi préparé, le filament nous permet d'effectuer des dépôts non contaminés et reproductibles.

## 2.2.2 ÉTALONNAGES

### 2.2.2.1 Influence de la température du filament sur la température du substrat

Dans un premier temps, il faut effectuer l'étalonnage en courant de chaque filament pour savoir à quelle valeur s'obtient la température de 2000°C nécessaire pour la dissociation thermique de l'hydrogène. La température mesurée par le pyromètre à deux couleurs étant limitée à 1800°C, nous extrapolons de façon linéaire la valeur du courant à appliquer.

La température de l'échantillon dépend de la distance au filament puisque celui-ci chauffe le porte-substrat en même temps qu'il dissocie l'hydrogène moléculaire. L'étalonnage de la température du substrat en fonction de la distance au filament, comme le montre la figure 13, est donc également nécessaire.<sup>7</sup> Sur cette figure, les points A et B correspondent, respectivement, à la tension requise pour que le filament dissocie suffisamment l'hydrogène (2000°C) et à la température du substrat pour une distance filament-substrat de 5 mm. Ainsi, lorsque le filament est à 2000°C, la température du porte-substrat est de 1050°C pour une distance de 4 mm, puis de 850°C pour 5 mm et de 640°C pour 10 mm.

Les caractéristiques de la couche (taux de dépôt, qualité diamant, uniformité) vont dépendre fortement de la température du substrat pendant le dépôt, mais aussi, de manière indépendante, de la distance au filament. La distance au filament va, en effet, conditionner la présence des espèces réactives à la surface de l'échantillon. Par exemple, l'hydrogène atomique s'est déjà presque entièrement recombinaé avant d'arriver à la

---

<sup>7</sup> C'est bien le courant qui détermine la température du filament, mais avec notre source de courant, c'est la tension qui est ajustable finement.

surface de l'échantillon, pour une distance substrat-échantillon de plus de 1 cm (voir tableau I).

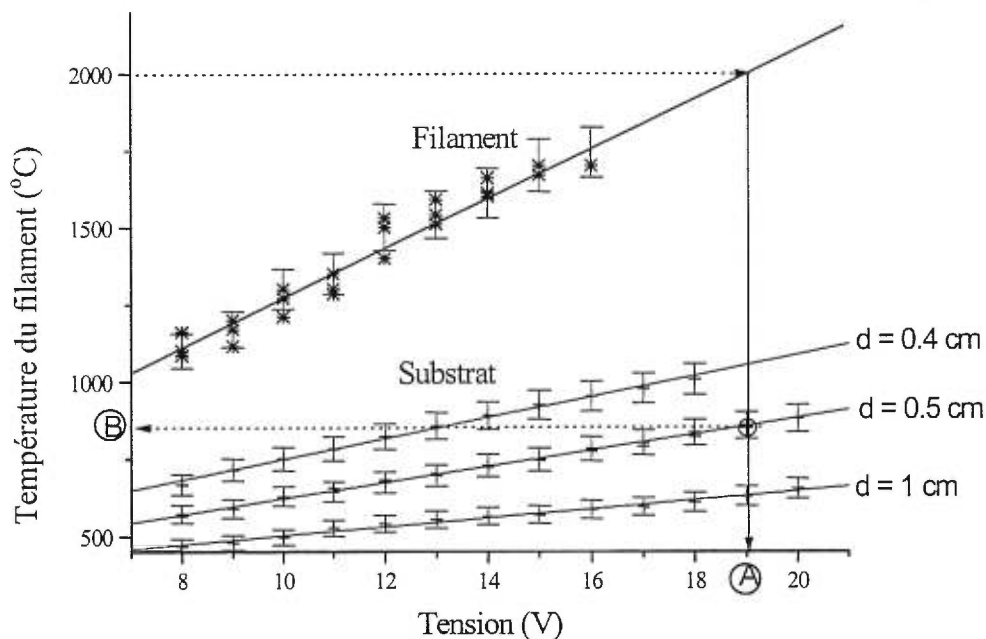


Figure 13 : Étalonnage en température du filament et de l'échantillon pour trois distances filament-échantillon ( $d = 0.4, 0.5,$  et  $1$  cm).

Espèces	Longueurs de diffusion (cm)
$C_2H_2$	3.0
H	1.0
$CH_4$	0.2-0.8
$C_2H_4$	0.3
$CH_3$	0.2-0.007

Tableau I : Parcours moyen de quelques espèces avant d'être chimiquement transformées, dans les conditions de dépôt en phase vapeur, dans un réacteur à filament chaud (Réf.17).

La densité des espèces réactives en surface va résulter de façon prépondérante de la distance au filament fixée, par ailleurs, par la température de dépôt généralement entre 800 et 900°C ; l'optimisation du dépôt est alors restreinte à l'optimisation du mélange de gaz (Réf.16).

### 2.2.2.2 Importance du filament

La reproductibilité dans la fabrication des filaments est un point délicat. Malgré le respect des cotes (diamètre du filament, longueur totale) et du procédé de fabrication, les filaments ne sont jamais totalement identiques. Par exemple, il existe toujours une légère différence de résistance d'un filament à l'autre, et la puissance dissipée par effet Joule n'est donc pas toujours la même. De plus, la puissance radiative varie en fonction du diamètre du fil, du nombre et du diamètre des spires du filament. Nous allons voir dans ce qui suit, en quoi ces disparités influent sur le dépôt.

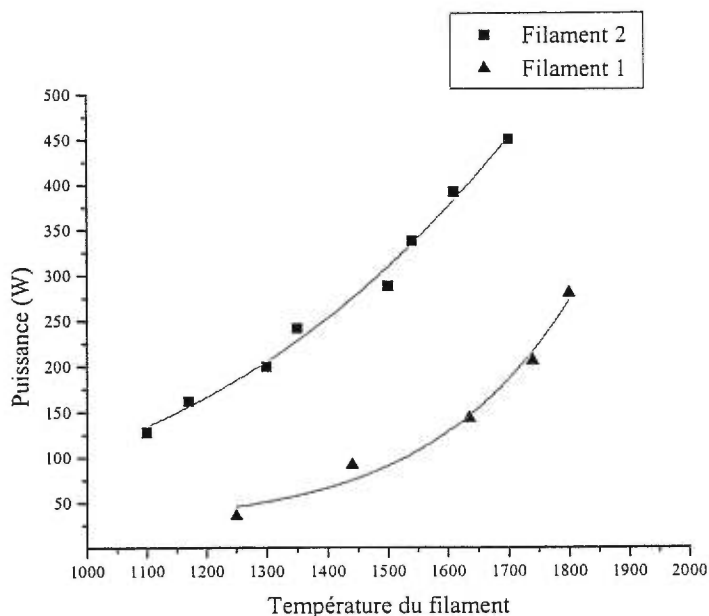


Figure 14 : Relation entre la température du filament et la puissance injectée, pour deux filaments de fabrication relativement identique. Les points expérimentaux ont fait l'objet d'un lissage.

Il existe trois moyens de transfert de chaleur du filament au substrat : la radiation, la convection et la conduction. L'hypothèse que nous retiendrons ici est que le chauffage du porte-substrat se fait par émission radiative du filament et non par convection ou par conduction. La convection est, généralement, négligeable devant la conduction (rapport de  $10^{-4}$ ) dans le cas de filament linéaire, comme le montre la référence 17.

L'émission radiative ne dépend que de la température du filament qui est le paramètre de contrôle de ce système de dépôt (voir fig. 14).<sup>8</sup> Ainsi, comme la densité de puissance de l'émission radiative (P) du filament ne dépend que de sa température (T), résultat connu sous le nom de "loi de Stefan" ( $P = \sigma T^4$ ),<sup>9</sup> il est certain que le chauffage fourni au substrat par radiation est bien défini pour une température de filament et pour une distance au substrat données.

Seule la forme (taille du fil, nombre de spires et espacement des spires) du filament ou le nombre de filaments utilisés va modifier cette capacité de chauffage en changeant le flux rayonné. La non reproductibilité des dépôts ne peut s'expliquer que par les différences entre les filaments.

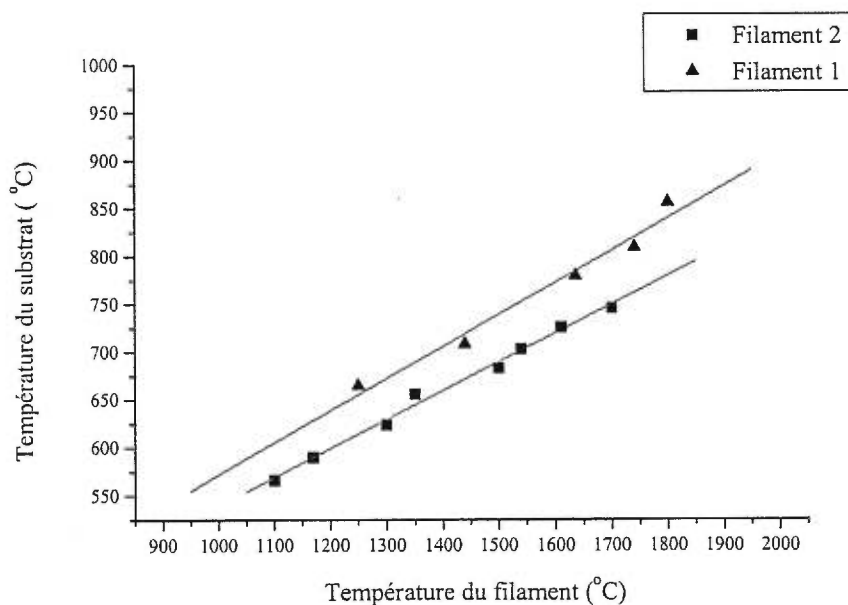


Figure 15 : Relation entre la température du filament et la température du substrat pour deux filaments de configuration différente.

La différence de comportement observé sur la figure 15 provient de variations dans l'espacement entre les spires du filament : le rayonnement d'une spire peut être une source de chauffage supplémentaire pour une autre spire, ce qui modifie l'équilibre thermodynamique du rayonnement. Le filament émet davantage lorsque les spires sont plus proches, et le flux radiatif est plus intense localement.

<sup>8</sup> et non pas la puissance fournie par le générateur à cause des variations de résistance et donc de puissance dissipée par effet Joule.

<sup>9</sup>  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-12} \text{ W/cm}^2\text{K}^4$ , constante de Stefan-Boltzmann.

Ainsi, la température du porte-substrat dépend beaucoup de la forme donnée au filament, l'enroulement du filament en spires rapprochées étant le moyen le plus efficace pour créer le plus de radiation. Sur la figure 15, la variation de la température du substrat entre deux filaments de configuration différente est de 50°C. Une grande attention doit donc être apportée à l'enroulement du filament qui doit être très régulier.

La relation entre la température du substrat et la température du filament est linéaire sur la figure 15, alors que le rayonnement est en  $T^4$ . Ceci s'explique par le fait qu'il y a équilibre entre la radiation du filament vers le substrat et le rayonnement du substrat vers le porte-substrat et vers les parois de l'enceinte conduisant à une relation d'équilibre linéaire (Réf.17). Le modèle développé par Wolden (Réf.17), qui considère l'équilibre entre la chaleur absorbée ( $Q_{fs} \propto T_f^4$ ) et la chaleur perdue par le porte-substrat ( $Q_{sw} \propto T_s^4$ ), explique ce phénomène et est en très bon accord avec les mesures expérimentales qu'il a obtenues sous vide. Un écart de 100°C existe en présence de gaz, qui s'explique par les contributions de la conduction latérale (25°C) et de la recombinaison de l'hydrogène atomique à la surface (60°C). Wolden (Réf.17) traite aussi de la corrélation entre le flux de radiation et le flux d'hydrogène, ainsi qu'entre le flux de radiation et le taux de croissance. On s'attend donc à ce qu'un filament plus radiatif qu'un autre soit "meilleur" du point de vue du dépôt, comme c'est le cas pour le filament 1 de la figure 15.

Dans cette section, nous avons suggéré un traitement du filament, indispensable pour réaliser des dépôts sans contamination. Nous avons montré l'interdépendance des paramètres de dépôt. Les différences observées lors de la calibration de filaments de fabrication relativement identiques nous ont amené à comprendre comment réaliser des filaments plus radiatifs. Le flux radiatif définit le flux d'hydrogène atomique qui détermine à son tour le taux de croissance et la qualité de la couche.

## 2.3 LES RÉACTEURS À 2450 MHz ET 915 MHz

Les deux autres réacteurs utilisés tout au long de cette étude ont été conçus et réalisés dans notre laboratoire (Réf.18). Ce sont des réacteurs micro-ondes, à onde de surface en configuration originale, se distinguant des réacteurs de type cavité résonnante et cloche à vide par un meilleur découplage des paramètres du dépôt.

### 2.3.1 DESCRIPTION DES RÉACTEURS MICRO-ONDES

La décharge présente dans les deux réacteurs est entretenue par des générateurs fonctionnant aux fréquences autorisées pour fins industrielles, scientifiques et médicales (ISM) de 2450 MHz et de 915 MHz, qui fournissent une puissance stable dans la gamme de 0.6 à 3 kW dans le premier cas (générateur Gerling, 2450 MHz) et de 0.6 à 5 kW dans le second (générateur Muegge, 915 MHz).

L'onde électromagnétique se propage le long du guide jusqu'au lanceur qui est un surfatron-guide en l'occurrence, un des lanceurs d'onde de la famille développée par notre Groupe (Réf.19), choisi pour sa tenue en puissance (puissance acceptée très supérieure à 500W contrairement au surfatron et au Ro-Box), pour sa souplesse dans l'accord d'impédance (contrairement au surfaguide), et parce qu'il lance l'onde davantage dans une direction plutôt que dans les deux. Le surfatron-guide transmet l'onde au tube à décharge par l'interstice de lancement de largeur ajustable. L'onde ainsi transmise au tube est une onde de surface, c'est-à-dire une onde dont l'intensité du champ électrique est maximale à l'interface du plasma et du tube diélectrique, i.e. le long du tube en quartz qui contient le plasma. On sélectionne le mode à symétrie azimutale ( $m = 0$ )<sup>10</sup> au moyen du piston coaxial du surfatron guide, le rayon du tube de notre système à décharge n'excédant pas la valeur du produit  $fR$  permettant une telle séparation (Réf.18,20).

Le réacteur est utilisé dans une configuration non conventionnelle, i.e. avec un tube à décharge qui présente une variation abrupte de son diamètre, ce qui crée en ce point une impédance infinie au regard de l'onde. Celle-ci va donc être entièrement réfléchi par cette forte discontinuité, un système d'adaptation d'impédance constitué de trois vis d'accord placé sur le guide d'alimentation permet de renvoyer vers le plasma la partie du flux de l'onde qui autrement retournerait au générateur, assurant un transfert optimum de l'énergie de l'onde au plasma. Cette configuration permet d'assurer un champ électrique évanescent intense en bout de tube, ce champ produisant un plasma de type hémisphérique (convexe) dans la chambre du réacteur de dépôt, comme le représente schématiquement la figure 16. La figure montre également la transition en diamètre du tube à décharge, le porte-substrat et deux des trois moyens de réglage du système : le

---

<sup>10</sup> L'entier  $m$  apparaît dans le terme de phase du champ électrique sous la forme :  $e^{-im\phi}$ .

piston court-circuit à droite et le piston coaxial en haut. Les vis d'accord ne sont pas représentées.

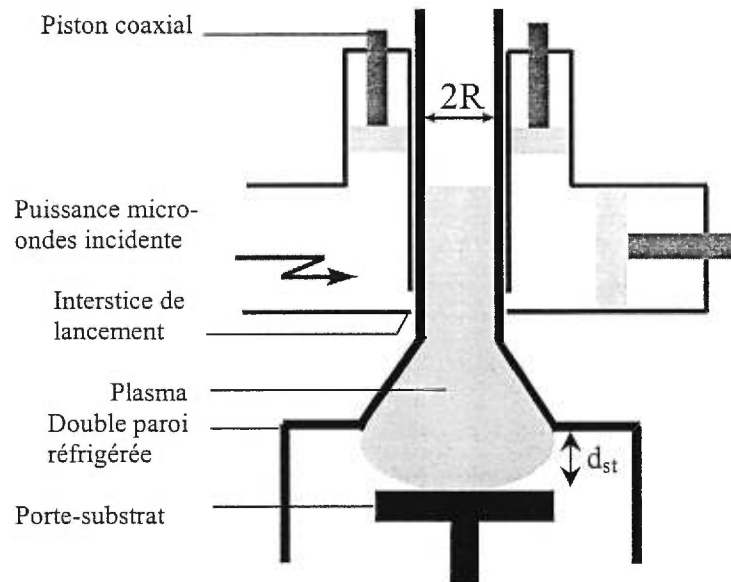


Figure 16 : Configuration du réacteur à onde de surface évanescente.

Les diamètres internes des tubes de silice fondue (quartz) dans la zone de lancement et dans la zone de dépôt sont respectivement de 25 et 60 mm à 2450 MHz et de 55 et 115 mm à 915 MHz. Ces tubes sont entourés par un second tube en Pyrex formant une gaine dans laquelle circule du diméthylpolysiloxane (Réf.23), un liquide diélectrique en lien avec une unité frigorifique par un échangeur de chaleur. La pression ultime dans le réacteur est de  $2 \cdot 10^{-6}$  torr et le débit de gaz est réglé pour les réacteurs de 2450 et 915 MHz, respectivement, à  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$  (aux conditions standard) et  $400 \text{ cm}^3/\text{min}$  (aux conditions standard)<sup>11</sup>. Le porte-substrat est tangent à l'hémisphère de plasma (fig. 16) et le dépôt présente une grande uniformité sur toute sa surface, sur 25 mm de diamètre pour le réacteur fonctionnant à 2450 MHz et sur 76 mm de diamètre pour le réacteur à 915 MHz.

Il est crucial d'optimiser la distance entre la boule de plasma et le substrat, comme le montre le travail réalisé par C.F.M. Borges (Réf.21). Notre réacteur permet un ajustement de la position du porte-substrat qui n'influence pas le plasma, au contraire des systèmes à plasma micro-ondes conventionnels (cloche à vide et cavité résonnante)

<sup>11</sup>  $1 \text{ cm}^3/\text{min} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ l/s}$ .

où le porte-substrat agit comme un plan réflecteur de l'onde stationnaire; de plus, dans le cas du système à onde de surface, à la différence des systèmes conventionnels, le plasma est d'une densité très supérieure à la densité critique.

L'énorme avantage de cette configuration est qu'elle permet le découplage entre la puissance micro-ondes transmise au plasma et la température du substrat. Cette dernière est régulée de manière externe par un élément résistif qui chauffe uniformément le porte-substrat et dont on mesure la température par un pyromètre optique. C'est la forme non conventionnelle du tube à décharge qui permet un chauffage totalement indépendant, puisque l'onde évanescente est entièrement absorbée par le plasma. Ce système offre donc de grandes possibilités, notamment pour les dépôts à basse température puisqu'il ne nécessite pas, en principe, de refroidissement de l'échantillon (en comparaison avec les réacteurs micro-ondes classiques) tout en assurant une très bonne reproductibilité (et stabilité) de la température du substrat pour des conditions données. Nous reviendrons sur ce sujet à la section suivante.

Les gaz utilisés sont le méthane et l'hydrogène, l'hydrogène étant présent à 99.2 % dans le mélange. Les dépôts sont réalisés systématiquement dans les mêmes conditions opératoires, afin de trouver l'optimum de la distance au substrat correspondant à la meilleure qualité de dépôt.

## **2.3.2 PARAMÈTRES DU PLASMA ET DES DÉPÔTS**

### **2.3.2.1 Température du gaz ( $T_g$ ) et température du substrat ( $T_s$ )**

La température du gaz de la décharge augmente avec la pression et la puissance micro-ondes. À haute pression et, d'autant plus à haute puissance, le phénomène s'amplifie ( $T_g > 1500^\circ\text{K}$ ) au point où la dissociation thermique de l'hydrogène devient non négligeable. En plus de chauffer le porte-substrat, l'augmentation de la température du gaz chauffe les parois du réacteur, conduisant à d'importantes pertes en hydrogène atomique, celui-ci se recombinant d'autant mieux sur les parois du réacteur qu'elles sont chaudes (Réf. 22). Le refroidissement de la paroi permet de limiter ce phénomène, de même qu'il empêche le tube de se ramollir ou même de fondre. Néanmoins, notre réacteur offre la possibilité d'effectuer des dépôts à température modérée dans un large domaine de pression et de puissance, sans nécessiter un refroidissement du porte-



substrat. Ainsi, à 1.8 kW et 10 torr (2450 MHz), la valeur minimum de  $T_s$ , par simple contact avec le plasma, est de 580°C.

### 2.3.2.2 Vitesse de croissance

On peut obtenir des vitesses de croissance importantes ( $500 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ h}$ ) lorsqu'on choisit un pourcentage de méthane élevé (1.5%) dans le mélange de gaz, mais la qualité diamant s'en ressent. Indiquons également que les dépôts de meilleure qualité sont obtenus pour des valeurs de  $d_{st}$  (voir fig. 16) supérieures à la valeur optimale de la vitesse de croissance.

### 2.3.2.3 Densité de puissance

Dans le réacteur fonctionnant à 2450 MHz, la densité de puissance croît linéairement avec la puissance parce que le volume de plasma augmente alors peu (Réf.21).

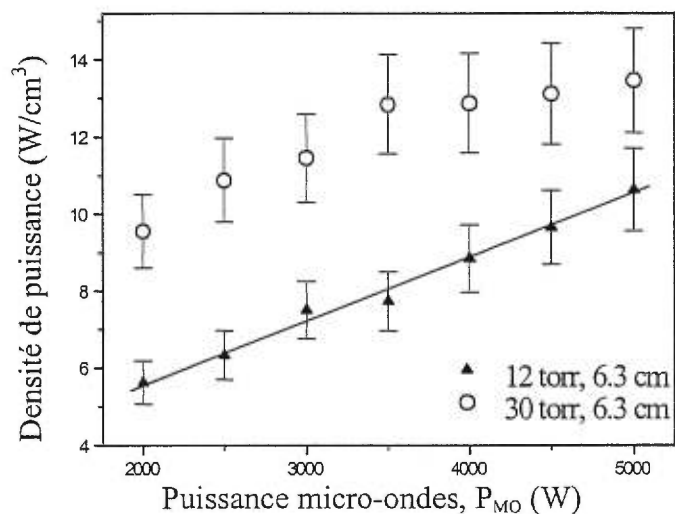


Figure 17 : Densité de puissance en fonction de la puissance incidente<sup>12</sup> sur le réacteur fonctionnant à 915 MHz pour  $p = 12$  et  $30$  torr et  $d_{st} = 6.3$  cm (Réf.24).

Dans le réacteur à 915 MHz la situation est un peu différente. Alors que pour une pression de 12 torr, on observe l'accroissement linéaire de la densité de puissance sur toute la gamme de puissance, comme le montre la figure 17, à 30 torr, dans les mêmes conditions, on observe deux comportements distincts. La densité de puissance croît dans un premier temps, puis elle sature à partir de 3500W. La figure 18 permet de

<sup>12</sup> La puissance réfléchie est négligeable.

comprendre ce qui se passe : l'augmentation du volume du plasma avec la puissance est plus importante à partir de 3500W.

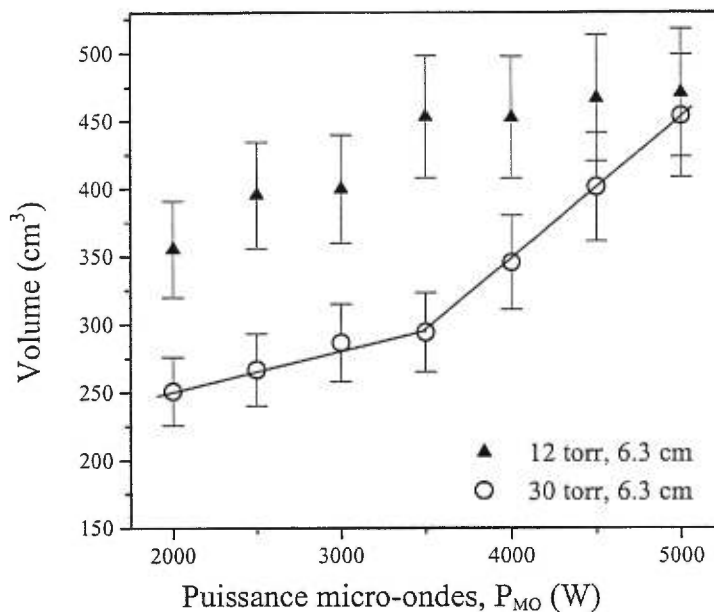


Figure 18 : Volume du plasma en fonction de la puissance incidente<sup>13</sup> sur le réacteur fonctionnant à 915 MHz pour  $p = 12$  et 30 torr et  $d_{st} = 6.3$  cm (Réf.24).

L'augmentation de la pression accroît fortement la densité de puissance; celle-ci gagne  $4 \text{ W/cm}^3$  en passant de 12 à 30 torr dans les mêmes conditions (fig.17). De plus, la densité de puissance augmente plus vite avec la puissance à haute pression : la pente de la droite correspondante est de 5.4 à 30 torr (pour  $P < 3500\text{W}$ ) contre 2.3 à 15 torr.

Dans le réacteur fonctionnant à 2450 MHz, du fait que le volume de plasma est plus petit, la densité de puissance est beaucoup plus importante pour une puissance absorbée donnée; elle atteint  $100 \text{ W/cm}^3$  pour 1.8 kW à 10 torr, alors qu'elle est de seulement  $13 \text{ W/cm}^3$  à 30 torr et à 5 kW à 915 MHz.

La densité de puissance est un important point de repère dans la comparaison des deux réacteurs. Il apparaît en effet que la qualité diamant des couches déposées dans les deux réacteurs est voisine à densité de puissance égale (Réf.24).

<sup>13</sup> La puissance réfléchiée est négligeable.

#### 2.3.2.4 Rugosité et densité de nucléation

Les travaux antérieurs de notre Groupe ont montré que la rugosité moyenne de la couche de diamant diminuait avec l'augmentation de la densité de puissance absorbée par le plasma. La taille des cristallites et la rugosité moyenne de la surface du dépôt sont déterminées par la densité de nucléation dans les premiers instants du dépôt, mais elles augmentent ensuite avec l'épaisseur de la couche. Certains pré-traitements permettent d'améliorer la densité de nucléation, notamment en soumettant les substrats à des poudres de diamant très fines en bain d'ultrasons.

Dans notre réacteur, les valeurs de rugosité moyenne obtenues sont inférieures à celles des réacteurs à plasma micro-ondes conventionnels (Réf.21). Deux explications sont possibles : 1) Une plus grande densité de puissance dans notre réacteur par rapport aux réacteurs micro-ondes conventionnels ; 2) un phénomène d'accélération des ions qui se produit à la surface de l'échantillon du fait d'une force pondéromotrice proportionnelle au gradient du carré du module du champ électrique  $(\Delta|E|)^2$ .

## Références du chapitre 2 :

14. T.R. Anthony, in *The Physics and Chemistry of Carbides; Nitrides and Borides*, Ed. R. Freer, Kluwer, Dordrecht, 1990, p. 133.
15. E.Gheeraert, A.Deneuille, M.Brunel, J.C.Oberlin, *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 1, (1992) p 504.
16. V.J. Trava-Airoldi, C.R. Rodrigues, M. Fukui et V. Baranauskas, *SPIE Proc. Diamond Opt.*, Vol V (1992) p 1759.
17. C. Wolden, S. Mitra, K.K. Gleason, *J.Appl. Phys.* Vol. 72, (1992) p 3750.
18. C.F.M. Borges, M. Moisan, A. Gicquel, *Diamond Relat. Mater.* Vol. 4 (1995) p 149.
19. M. Moisan and J. Pelletier, *Microwave Excited Plasma*, Elsevier, Netherlands, 1992.
20. J. Margot, M. Moisan, M. Chaker, V.M.M. Glaude, P. Lauque, J. Paraszczak, G. Sauvé, *J. Appl. Phys.* Vol. 66, (1989) p 4134.
21. Thèse de Ph. D., C. F. M. Borges, Université de Montréal, 1996.
22. Mémoire de maîtrise, L. St Onge, Université de Montréal, 1992.
23. L.A. Schlie, R.D. Rathge, E.A. Dunkle, *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 62, (1991) p 381.
24. S. Schelz, C. Campillo, M. Moisan, *Diamond Relat. Mater.* Vol. 7, (1998) p 1675.

## CHAPITRE 3

### ÉTUDE DE L'ADHÉRENCE

D'après l'association américaine ASTM définissant les normes en matière de mise à l'épreuve des matériaux, l'adhérence est la "condition par laquelle deux surfaces sont tenues ensemble par la force de valence ou par un accrochage mécanique, ou par les deux à la fois". L'adhérence entre deux surfaces résulte dans les faits de forces de liaison plus diverses. Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les principales forces de liaison possibles entre le substrat et la couche. Ensuite, nous verrons quelques notions concernant l'interface, les types de liaisons et l'adhérence. La dernière section sera consacrée aux problèmes liés spécifiquement à l'adhérence des couches de diamant sur le carbure de tungstène cémenté au cobalt, le WC-Co.

#### 3.1 ADHÉRENCE

##### 3.1.1 LES REVÊTEMENTS

Les revêtements durs et protecteurs sont de plus en plus recherchés dans le domaine de la mécanique, car ils permettent d'augmenter considérablement la durée de vie des outils les plus résistants et offrent la possibilité de travailler avec de plus grandes vitesses de coupe. Les matériaux constituant de tels revêtements peuvent être classés en quatre catégories (Réf.25) :

- Les matériaux covalents : SiC, BC, diamant, ...
- Les composés de métaux du groupe de transition : TiC, TiN, WC, ...
- Les alliages métalliques : CoCrAlY, NiAl, NiCrBSi, ...
- Les oxydes durs ioniques : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ...

Ces revêtements durs sont le plus souvent des couches de très faible épaisseur (2-8 µm) et d'une grande dureté (2000-10000 kg/mm<sup>2</sup> selon l'approche de Vickers) (Réf.26). Le diamant est a priori un revêtement de choix pour ces applications. Le

tableau suivant compare les propriétés, notamment la dureté  $H_v$ , de matériaux carbonés sous forme massive et en couches minces.

Property	Thin Films			Bulk	
	CVD	a-C	a-C:H	Diamond	Graphite
	Diamond			Diamond	Graphite
Crystal structure	Cubic $a_0 = 3.561 \text{ \AA}$	Amorphous, mixed $sp^2$ - $sp^3$ bonds	Amorphous, mixed $sp^2$ - $sp^3$ bonds	Cubic $a_0 = 3.567 \text{ \AA}$	Hexagonal $a = 2.47$
Form	Faceted crystals	Smooth to rough	Smooth	Faceted crytals	
Hardness, $H_v$	3,000-6,000	1,200-3,000	900-3,000	7,000-10,000	
Density	2.8-3.5	1.6-2.2	1.2-2.6	3.51	2.26
Refractive index	—	1.5-3.1	1.6-3.1	2.42	2.15
Electrical resistivity ( $\Omega$ -cm)	$> 10^{13}$	$> 10^{10}$	$10^6$ - $10^{14}$	$> 10^{16}$	1.81
Thermal conductivity (W/m-K)	1100	—		2000	0.4 0.20 3500 150
Chemical stability	Inert (inorganic acids)	Inert (inorganic acids)	Inert (inorganic acids and solvents)	Inert (inorganic acids)	Inert (inorganic acids)
Hydrogen content (H/C)	—	—	0.25-1	—	—
Growth rate ( $\mu$ m/h)	~ 1	2	5	1000 (synthetic)	—

Tableau II : Propriétés de divers matériaux carbonés sous forme massive et en couches minces (Réf.25).

L'adhérence entre le revêtement et le substrat est cruciale pour les applications mécaniques. Nous nous intéressons à des substrats comme le carbure de tungstène cémenté au cobalt, un matériau largement utilisé dans le domaine de la coupe et sur lequel il est difficile de faire adhérer les couches de diamant.

### 3.1.2 DÉFINITION DE L'ADHÉRENCE

Le terme d'adhérence est utilisé pour caractériser un grand nombre de phénomènes. Cette pluralité des mécanismes englobe la géométrie de l'échantillon, la topographie de l'interface, l'intensité et la distributions des contraintes dans le matériau et à l'interface, la nature chimique des matériaux utilisés et leurs liaisons (Réf.27), les réponses mécaniques, le milieu (air, vide) et les conditions de la mesure (Réf.28).

Peut-on mesurer l'adhérence ? C'est la question que pose Mittal et à laquelle il répond : "oui et non, tout dépend de ce que l'on veut dire par adhérence" (Réf.29). Cette ambivalence résulte des deux manières possibles d'aborder l'adhérence, à savoir en termes d'attachement ou de détachement.

### 3.1.2.1 Adhérence suivant des critères d'attachement

En termes d'attachement, l'adhérence s'exprime comme la somme des forces microscopiques mises en jeu entre la couche et le substrat pour les faire tenir ensemble. Elle s'appelle aussi *adhérence de base*. Elle est généralement déterminée de manière théorique (on ne connaît qu'un test par chauffage laser qui permette de la mesurer). Dans le cas des liquides, on estime le travail thermodynamique nécessaire pour réaliser l'adhérence en fonction de la mouillabilité du substrat. Dans le cas des solides, on peut calculer l'adhérence à partir de la densité de nucléation ; on doit alors additionner les énergies d'absorption de chaque adatome pour obtenir l'adhérence de base. Cependant, s'il s'avère difficile de définir l'interface (voir le paragraphe 3.1.3), le résultat est imprécis.

### 3.1.2.2 Adhérence suivant des critères de détachement

En termes de détachement, ce que l'on appelle l'*adhérence pratique* se définit comme étant le travail ou la force nécessaire pour séparer la couche du substrat. C'est cette valeur que l'on détermine au moyen des tests mécaniques d'adhérence. Il existe de nombreuses méthodes de mesure de l'adhérence pratique, comme nous le verrons à la fin de ce chapitre, méthodes qui conduisent à des résultats rarement comparables entre eux.

## 3.1.3 INTERFACE ET INTERPHASE

Pour mieux cerner le phénomène de l'adhérence, nous allons examiner la notion d'interface et les liaisons d'interface. L'interface est un plan mathématique séparant deux éléments non solubles et de composition homogène. L'interface peut se trouver entre deux cristaux ou entre une phase amorphe et un cristal (voir fig. 19a et b). Lorsque cette frontière est moins abrupte, i.e. en présence d'une zone de transition entre les deux

éléments et d'un gradient de propriétés, on parle alors d'interphase. Cette interphase, ou région interfaciale, peut être de plusieurs types :

- à inter-diffusion des deux éléments (fig. 19c),
- réactive, dans le sens qu'elle entraîne la formation d'un nouveau composé (fig. 19d).

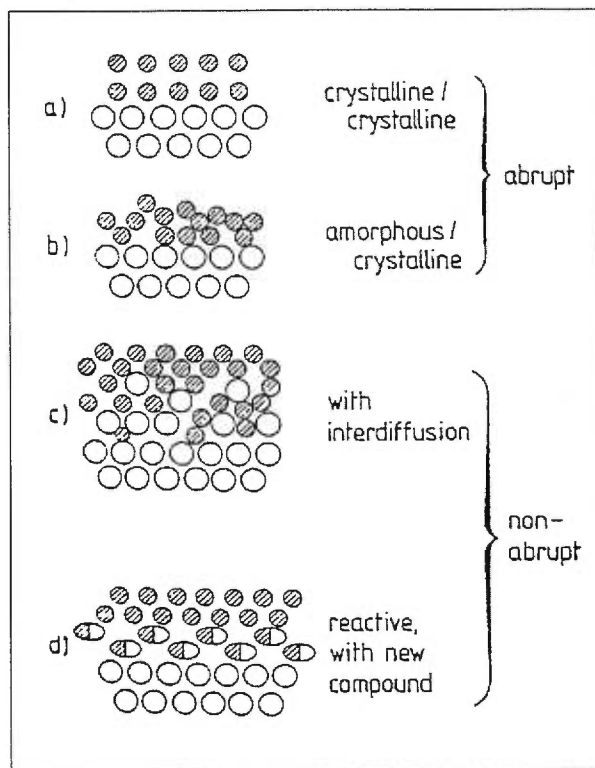


Figure 19 : Différents types d'interfaces solides (Réf.30).

L'interface peut aussi être à accrochage mécanique, ou résulter d'une combinaison de tous les types que nous venons d'énumérer (Réf.29).

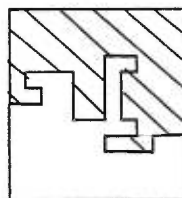


Figure 20 : Interface à accrochage mécanique.

Lors d'un test d'adhérence, la détermination de la région où la rupture s'est produite est capitale pour caractériser le phénomène de manière non équivoque. Selon R.J. Good (Réf.31), il y a cinq régions de rupture possibles, comme le montre la



figure 21 : deux sont situées dans la couche même, à savoir la région  $\alpha$  dans le volume de la couche, et la région  $\beta$ , en zone proche de l'interface, la région  $\gamma$  qui se trouve à l'interface proprement dite et deux régions appartenant au substrat, la zone volumique  $\delta$  proche de l'interface, et la région  $\varepsilon$  en pleine masse.

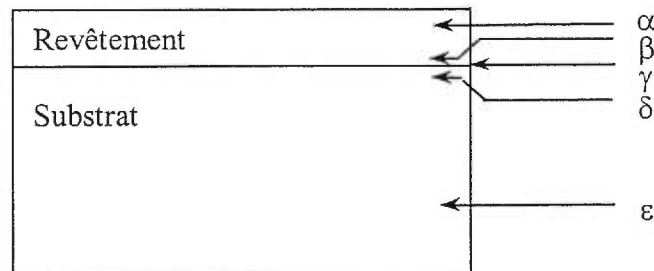


Figure 21: Les cinq régions de rupture définies par Good (Réf. 31).

Selon une autre théorie, celle des couches faiblement liées de Bickerman (Réf.32), des cinq régions de rupture définies par Good, il faudrait éliminer celle de l'interface  $\gamma$ , étant donné que les ruptures ne se produisent que très rarement à cet endroit mais plutôt dans les régions où les forces de cohésion sont faibles. Selon cette dernière théorie, l'étude de l'adhérence se ramènerait donc à l'étude des zones les plus fragiles des matériaux.

### 3.1.4 INTERACTION ADSORBAT-SUBSTRAT

De manière générale, le domaine de l'adhérence se situe dans la gamme 100-3000 N/mm<sup>2</sup>. La limite inférieure résulte de la physisorption, c'est-à-dire des forces de Van der Waals, donc à des énergies de liaison de l'ordre de 0.25-0.5 eV ou moins, responsables par exemple de l'adhérence des polymères. La limite supérieure correspond à la chimisorption, c'est-à-dire aux liaisons covalentes ou ioniques dont l'énergie de liaison résultante (l'énergie d'adsorption) est dans la gamme 0.43 - 8.4 eV.

Le présent paragraphe présente ces deux phénomènes et détaille plus particulièrement le type de liaison le plus fort, celui de la chimisorption.

#### 3.1.4.1 Énergie de liaison

L'adsorption de l'atome ou de la molécule est fort probable si l'énergie cinétique de l'atome incident est plus faible que la profondeur du puits de potentiel attractif de la

surface. L'atome incident d'énergie cinétique légèrement supérieure pourrait tout d'abord être piégé par le potentiel de surface et diffuser en volume. Il peut même accumuler assez d'énergie issue des fluctuations thermiques pour s'échapper (désorption). À plus forte énergie cinétique incidente, l'atome incident peut être réfléchi par la surface sans transfert d'énergie (réflexion élastique) ou avec transfert d'énergie (réflexion inélastique), et dans ce dernier cas, avec transfert partiel ou total de l'énergie aux atomes de la surface qui se retrouvent alors dans des états électroniques ou vibrationnels excités.

Examinons plus en détail les deux principaux types de liaison de l'adatom à la surface que sont la physisorption et la chimisorption.

### 1) Physisorption

L'atome ou la molécule peut être faiblement lié par les forces de Van der Waals, issues des interactions entre les moments dipolaires des atomes voisins (exemple des gaz rares sur les métaux). Dans ce cas, il n'y a aucun partage ou transfert de charge entre le substrat et l'adsorbat.

### 2) Chemisorption

Il se peut aussi que les orbitales électroniques se recouvrent (covalence), créant des liens plus forts entre le substrat et l'adsorbat. Le type de liaison chimique entre l'adsorbat et le substrat va dépendre du degré de partage des électrons, allant jusqu'à une liaison ionique pure. La liaison covalente et la liaison ionique ne sont pas fondamentalement différentes. Le caractère ondulatoire des électrons explique à la fois le recouvrement des orbitales atomiques de la liaison covalente et le non-recouvrement de ces orbitales dans la liaison ionique. Les énergies de liaison sont du même ordre de grandeur. Voir le tableau III.

Les liaisons peuvent être à caractère partiellement covalent et partiellement ionique. On définit le caractère ionique d'une liaison covalente par le rapport  $\mu/\mu_i$  du moment dipolaire observé  $\mu$  par le moment équivalent à une liaison ionique pure ( $\mu_i = e.r$ , avec  $e$  la charge de l'électron et  $r$  la distance entre les atomes).

Liaison	Énergie de liaison	
	en kcal.mol <sup>-1</sup>	en eV
H – H	103.2	4.48
Cl – Cl	57.07	2.47
N ≡ N	225	9.76
H – F	134	5.81
H – Cl	102.2	4.43
H – I	70.5	3.06
Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	98	4.25
K <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	101	4.38
Rb <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	102	4.42
Cs <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup>	101	4.38
Na <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	107	4.64
K <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	118	5.12
Rb <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	119	5.16
Cs <sup>+</sup> F <sup>-</sup>	121	5.25

Tableau III : Exemples d'énergie de liaisons covalentes et ioniques (Réf.33).

### 3) Chimisorption sur des substrats métalliques

Nous présentons maintenant un modèle simplifié qui néglige le recouvrement des orbitales atomiques, i.e. à des distances telles que le recouvrement des orbitales des atomes de l'adsorbat et du substrat est négligeable. Les modèles plus détaillés sont fournis dans les références 37 (cas général) et 43 (cas des substrats métalliques).

Le degré de partage des électrons dans le phénomène de chimisorption dépend, pour le dépôt sur les métaux, des caractéristiques suivantes (Réf. 26) : l'énergie d'ionisation  $I$  de l'adatome, définie comme étant l'énergie qu'il faut lui fournir pour qu'il soit ionisé; l'affinité électronique  $A$  de l'adatome supposé arbitrairement neutre et désexcité, définie comme étant l'énergie libérée lors de l'attachement d'un électron par ce neutre, conduisant à la formation d'un anion ; finalement, la fonction de travail  $\phi$  du métal, telle qu'apparaissant dans l'expression de Richardson. Celle-ci est donnée par<sup>14</sup> :

<sup>14</sup>  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  (J K<sup>-1</sup>) est la constante de Boltzmann.

$$J = BT^2 e^{-\phi/kT} \quad (6)$$

où J détermine le courant thermoionique du solide à température donnée (Réf.34) et B est une constante. La fonction de travail  $\phi$  d'un métal est égale au travail nécessaire pour faire passer un électron du niveau de Fermi au niveau du vide,<sup>15</sup> au zéro absolu (Réf.35).

Il est possible d'identifier le type de partage d'électrons ayant cours entre l'adotome et l'adsorbat métallique à partir des valeurs relatives de I, A et  $\phi$  à des distances telles que le recouvrement des orbitales des atomes de l'adsorbat et du substrat est négligeable. Par exemple, si l'énergie d'ionisation de l'adotome est inférieure à la fonction de travail du métal, l'adotome est ionisé et l'électron est communiqué au métal. Si l'affinité électronique (A) de l'adotome est supérieure à cette fonction de travail, il y a transfert d'un électron du métal à l'adotome. Si, enfin, la fonction de travail est entre ces deux valeurs, il y a stabilité électronique de l'adotome. Ce dernier cas est celui de l'hydrogène (I = 13.6 eV, A = 0.75 eV) sur les métaux en général ( $\phi = 4-6$  eV).

L'échelle des énergies de liaison impliquant une surface métallique va de 0.43 eV pour l'azote sur le nickel, à 8.4 eV pour l'oxygène sur le tungstène. Les énergies de liaisons sont données par l'équation de Pauli, adaptée par Eley et al. (Réf.36). On estime les chaleurs d'adsorption en calculant les énergies de liaisons entre un atome métallique isolé et l'atome qui constituera ultérieurement l'adsorbat, E(M-A) :

$$E(M-A) = \frac{1}{2} [E(M-M) + E(A-A)] + (x_M - x_A)^2 \quad (7)$$

en electrons-volts, où E(M-M) est l'énergie de la liaison simple métal-métal et E(A-A) celle de la liaison diatomique,  $x_M$  et  $x_A$  correspondant aux électronégativités atomiques.

On doit corriger la relation (7), pour l'adapter aux surfaces métalliques, en soustrayant le terme  $n_M E(M,M)$  correspondant à la rupture des liaisons métal-métal nécessaire pour former la liaison avec l'adsorbat, où  $n_M$  est le nombre de liaisons métal-métal (dépendant de la face du cristal) qui sont impliquées (Réf.37).

---

<sup>15</sup> Plus précisément, pour passer du niveau de Fermi à l'extérieur du cristal à une distance pour laquelle le potentiel image est négligeable.

Nous allons voir, dans ce qui suit, un facteur défavorable à l'adhérence dont il nous faudra tenir compte dans notre étude.

#### **3.1.4.2 Diffusion en volume**

La diffusion de l'atome de carbone dans la masse du substrat est un autre phénomène survenant après son adsorption. Il influence beaucoup la première étape du dépôt (la nucléation) pendant laquelle doivent se composer des germes ou des îlots, constitués d'agrégat d'atomes de carbone, préférentiellement formés sur des défauts superficiels (points de contrainte, poussières,...) à partir desquels la coalescence de la couche va se réaliser, pour ensuite donner lieu à la croissance. Si la diffusion en volume du carbone est trop forte, il est certain que l'étape de nucléation sera plus longue. Les matériaux à faible densité de nucléation, difficiles à sursaturer en carbone, ont aussi des coefficients de diffusion en carbone élevées (Réf.38). Voir le paragraphe 3.2.2.4.

### **3.2 CAUSES DE RUPTURE D'ADHÉRENCE**

Pour les applications mécaniques, il faut réaliser des dépôts sur des substrats résistants afin que les bonnes propriétés du dépôt s'ajoutent à celles du substrat. Si ce dernier est trop mou ou trop fragile, la réponse à des sollicitations mécaniques du système substrat + dépôt va correspondre à celle du substrat. Par exemple, un substrat trop mou va se déformer fortement sous l'effet de la charge, entraînant le décollement d'une couche dure et rigide. Un autre point, tout aussi crucial, est la nécessité de recourir à des matériaux ayant un coefficient de dilatation proche de celui du diamant afin d'éviter de créer des contraintes lors de la redescende en température après dépôt. Enfin, pour se placer dans les meilleures conditions possibles, il faut que la compatibilité du substrat avec la couche de diamant soit grande. Cette qualité regroupe plusieurs aspects, comme l'absence de catalyse chimique des phases non-diamant lors du dépôt.

La dureté du substrat, la différence des coefficients de dilatation et la présence de catalyseurs sont des facteurs qui influencent beaucoup l'interface et par conséquent l'adhérence. Ceci nous amène à nous intéresser à la présence des contraintes résiduelles à l'interface et aux inconvénients propres à notre substrat dur, le WC-Co.

### 3.2.1 CONTRAINTES RÉSIDUELLES À L'INTERFACE

Il existe deux principaux phénomènes qui créent des contraintes à l'interface et qui peuvent conduire à un décollement de la couche, malgré une forte liaison chimique entre celle-ci et le substrat ; ce sont les contraintes de croissance et les contraintes thermiques naissant pendant ou à la fin du dépôt.

#### 3.2.1.1 Contraintes thermiques

La différence entre le coefficient de dilatation thermique de la couche de diamant et celui du substrat peut être très importante, amenant des contraintes à l'interface. Ces contraintes, dites d'origine thermique, sont d'autant plus grandes que le dépôt se fait à des températures élevées par rapport à la température ambiante et que les coefficients de dilatation des deux matériaux sont différents. Le diamant ne se dilate pas beaucoup (voir plus loin), c'est selon la valeur du coefficient de dilatation du substrat que va naître un gradient de contraintes à l'interface, accusé par la déformation des liens entre la couche et le substrat. Ces contraintes peuvent conduire au décollement spontané de la couche si elle n'est pas suffisamment liée (liens trop faibles ou liens trop peu nombreux).

La contrainte issue de cette différence de coefficient de dilatation s'exprime en fonction de la variation entre la température de dépôt et la température ambiante par :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \int_{20^{\circ}\text{C}}^{T_d} (\alpha_d - \alpha_s) dT_d \quad (8)$$

où  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson du substrat, et  $T_d$  est la température du dépôt.<sup>16</sup> Pour limiter de telles contraintes, il est indispensable d'effectuer des dépôts à la température la plus faible possible, ou d'utiliser des matériaux aux coefficients de dilatation thermique proches de celui du diamant. Comme les plus basses températures de dépôt conduisant à l'obtention du diamant sont encore limitées à 400-500°C, il faudra, sur certains substrats à coefficient de dilatation très éloigné du diamant, augmenter la densité de nucléation pour augmenter le nombre

---

<sup>16</sup> Les coefficients  $\alpha$  de dilatation thermique à 800°C sont, pour le diamant :  $\alpha_d < 3 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{K}$ , et

pour le WC-Co :  $\alpha_s = 6.2 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{K}$ .

de liaisons avec le substrat et ainsi accepter de plus grandes contraintes à l'interface pour éviter le décollement spontané de la couche.

### 3.2.1.2 Contraintes de coalescence et contraintes de croissance

Par ailleurs, il y a toujours des contraintes dans les couches minces elles-mêmes. L'existence de ces contraintes est connue depuis le travail de Gore en 1858 (Réf. 25) qui a observé que des différences de tension dans un film conduisent à lui donner une courbure. On retrouve ce même phénomène dans les couches obtenues par dépôts en phase vapeur obtenus par voies chimiques ou physiques. Les contraintes intrinsèques sont composées, d'une part, des contraintes de coalescence de la couche et, d'autre part, des contraintes de croissance qui sont en tension et d'autant plus importantes que la couche est épaisse.

## 3.2.2 LE SUBSTRAT

### 3.2.2.1 Propagation des déformations

Les déformations élastiques sont facilement mises en modèle contrairement aux déformations plastiques (fatigue, déplacement, ondulations ou fissures et fractures). La propagation des fissures dépend de la densité des aspérités. Si ces aspérités sont peu nombreuses, le matériau sera fragile alors qu'au contraire, s'il y a beaucoup d'aspérités, celles-ci vont agir comme des amortisseurs et empêcher les fissures de s'étendre par suite de la dispersion de l'énergie en ces points. Ainsi, grâce aux joints de grains, un matériau est plus résistant, et les ruptures se produisent généralement dans le cristal. Ce concept a été modélisé comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

Il existe un modèle de déformation plastique reposant sur la propagation des fissures dans le cristal qui, dans le cas des matériaux à joint de grain, dépend de la distance entre ces joints. Lors de la mise sous contrainte du matériau, la contrainte de cisaillement  $\tau$  nécessaire pour qu'une dislocation passe un obstacle présent à une distance  $l$  et produise une déformation plastique est donné par le relation de Frank-Read :

$$\tau = \mu b / l \quad (9)$$

avec  $b$  : module du vecteur de Burger

$\mu$  : module de cisaillement

$l$  : espace entre deux dislocations, ou deux joints de grains (Réf.25).

Le vecteur de Burger caractérise le défaut de clôture d'un circuit dans le cristal, c'est-à-dire que fermer le circuit autour d'une dislocation à partir du même nombre de nœuds horizontalement et verticalement conduit à une absence de lien en un point. Le dernier nœud du circuit est alors lié au premier par le vecteur  $\vec{BA}$  de Burger, comme le montre la figure 22. Sa valeur minimale correspond à la distance atomique élémentaire. Le vecteur de Burger est perpendiculaire à la ligne de dislocation pour une dislocation coin, et parallèle pour une dislocation vis. L'énergie liée à la dislocation est proportionnelle au carré du vecteur de Burger.

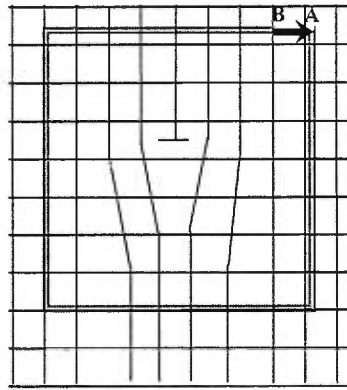


Figure 22 : Exemple de circuit fermé sur une dislocation en coin montrant que le défaut de fermeture est caractérisé par le vecteur  $\vec{BA}$ .

L'équation 9 nous enseigne que les petites dislocations (b faible) vont être arrêtées à l'endroit où se présente un obstacle, comme un joint de grain, un contaminant ou une surface de jonction entre deux matériaux, limitant la propagation des déformations. Les couches minces de diamant polycristallin, qui comportent des joints de grains, sont plus résistantes de ce fait que le monocristal, dans l'hypothèse où le joint de grain contient très peu de carbone amorphe, c'est-à-dire qu'il n'est pas trop fragile, et donc que la couche est cohésive. De plus, l'équation 9 nous indique bien que plus les grains seront petits ( $l$  faible), plus la couche sera résistante car plus les déformations devront être importantes pour pouvoir se propager.



Le même modèle peut s'appliquer à l'interface où les points d'encrage de la couche dans le substrat peuvent être assimilés à des aspérités. Il est alors clair que plus il y aura de points d'encrage de la couche sur le substrat, moins la propagation de la fissure à l'interface sera grande et moins l'adhérence sera menacée.

### 3.2.2.2 WC-Co et frittage

Le matériau utilisé dans notre étude est le WC-Co (3%). C'est un des matériaux les plus durs employés sur le marché des outils de coupe. Il s'obtient par frittage de poudres de WC avec du cobalt : on chauffe les poudres dans un milieu liquide (le liant du matériau, ici le cobalt) et on exerce une pression suffisante pour agglomérer les produits traités. Pendant le frittage, il y a soudure à l'état solide et croissance des surfaces de jonction aux points de contact entre les grains de carbure. Ce procédé garantit la dureté du matériau qui présente une plus grande tenacité car il contient alors des joints de grains et réagit aux contraintes comme le montre l'équation 9. La résistance du WC-Co, plus grande que celle du WC, dépend fortement du pourcentage de cobalt contenu dans le matériau liant les poudres de carbure entre elles (i.e. définissant les propriétés des joints de grain), avec un optimum à 3%.

### 3.2.2.3 Présence de cobalt

Le cobalt, le liant dans ce type de matériaux frittés, est un métal de transition du groupe VIII (Fe, Co, Ni). Sa présence dans le substrat est préjudiciable au dépôt de diamant. En effet, à cause de leur orbitale d incomplète ( $3d^7$  pour le cobalt), les éléments de la triade du fer jouent le rôle de catalyseur de la phase  $sp^2$  graphitique ou amorphe (Réf.38, 39). On observe expérimentalement que l'activité catalytique des métaux de transition décroît en général lorsque la bande électronique de valence d se remplit.

L'effet catalyseur de ces métaux empêche la réalisation de couches adhérentes. Les liaisons par carbure interposé que la couche de diamant aurait pu former avec le substrat sont alors très peu nombreuses et le carbone amorphe, déposé préférentiellement en présence de cobalt, ne crée que de faibles liaisons. De plus, le temps de dépôt pour former une couche de diamant s'allonge considérablement. La couche ne peut finalement se former que lorsque l'épaisseur de carbone amorphe est suffisante pour

recouvrir totalement la surface du substrat, réduisant la diffusion du carbone dans la masse et annihilant l'influence catalytique du cobalt ; cette interface de carbone amorphe entraîne bien entendu une adhérence faible ou nulle de la couche.

### 3.2.2.4 Diffusion du carbone et du cobalt dans la masse du substrat

Dans les solides, la diffusion, régie par l'équation phénoménologique de Fick, s'exprime sous la forme :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (10)$$

où  $J$  est le flux massique,  $C$  la concentration (at/cm<sup>3</sup>) et  $D$ , la constante dite de diffusion (cm<sup>2</sup>/s). La valeur de  $D$  dépend de la matrice du matériau et de l'espèce qui diffuse, et elle augmente exponentiellement avec la température ( $D = D_0 \exp \frac{-E_D}{RT}$  où  $E_D$  est l'énergie d'activation de la diffusion en cal/mole et  $R = 8.314$  cal/mole/°K, la constante des gaz parfaits).

La diffusion du carbone va séparer les métaux en trois catégories, ceux qui présentent peu ou pas de solubilité pour le carbone (Au, Cu, Sn, Pb, Ag), ceux qui au contraire permettent au carbone de diffuser (Pt, Rh, Pd, Fe, Co, Ni) et ceux qui forment un carbure (Ti, W, Cr, etc.) (Réf.38, 40).

Le cobalt, qui présente une importante solubilité pour le carbone ( $D_0 = 10^{-7}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), permet à ce dernier de diffuser dans le matériau alors qu'il est destiné à la croissance du diamant, ce qui a pour effet de rallonger énormément la période de nucléation. On peut attendre jusqu'à 240 heures (!) pour que le substrat soit localement saturé en carbone par suite du procédé de dépôt de diamant (Réf.41) à 800°C. Dans cet article, le front de saturation en carbone atteint la profondeur de 400 µm au bout des 240 heures de dépôt.

Par ailleurs, le cobalt migre vers la surface du substrat sous l'effet du chauffage de l'échantillon. Il en résulte alors un pourcentage de cobalt en surface beaucoup plus grand que dans le volume. Cette migration lui permet même de s'insérer dans les espaces libres entre les cristaux ou dans les canaux du cristal de diamant, présents dans l'orientation cristallographique <110>, au travers desquels les particules peuvent se déplacer pour

traverser de part en part le cristal (Réf.42). Ainsi le cobalt peut être présent en surface pendant tout le processus de dépôt. Lors de la descente en température, le cobalt migre vers le volume, laissant derrière lui une zone intermédiaire non adhérente entre la couche et le substrat.

### 3.3 AMÉLIORATION DE L'ADHÉRENCE SUR WC-CO

#### 3.3.1 PROBLÉMATIQUE

Dans le cas des dépôts de couches de diamant sur les métaux, la solution la plus évidente pour améliorer l'adhérence consiste à utiliser des matériaux de type carbure (WC, TiC, SiC) puisque ceux-ci vont former par chemisorption (voir section 3.1.4) un lien fort entre la couche et le substrat. Le carbure de tungstène est un bon candidat au dépôt de diamant pour cette raison.

Les outils de coupe en carbure de tungstène cémenté au cobalt sont parmi les plus résistants utilisés dans l'industrie. Ce matériau allie en effet les propriétés du carbure de tungstène à celles des matériaux cémentés. C'est le substrat de notre étude, principalement fourni par les compagnies collaborant à notre projet. Le problème de l'adhérence des couches de diamant sur ce matériau se pose de façon aiguë car il contient du cobalt, un catalyseur du graphite, phase concurrente du diamant pendant le dépôt.

La technique développée au laboratoire consiste à sursaturer en carbone la couche superficielle ( $\leq 10\mu\text{m}$ ) du matériau par un procédé d'implantation ionique dit par immersion dans un plasma, avec une décharge de 1 à 2 kV en courant continu et sous atmosphère de méthane à 1 Torr. La sursaturation en carbone du substrat limite ultérieurement la diffusion en volume du carbone provenant de la phase gazeuse et destiné au dépôt, tout en empêchant le cobalt de migrer en surface sous l'effet du chauffage pendant le dépôt. Pour limiter encore plus la diffusion du carbone dans le substrat et diminuer les contraintes d'interface dues aux différences de coefficient de dilatation thermique, il est préférable d'effectuer le dépôt de diamant à une température ( $T_s$ ) la plus faible possible. Il faut aussi que la densité de nucléation soit importante pour

que les liens (formés à partir du carbure de tungstène dans notre cas) entre la couche et le substrat soient nombreux.

En résumé, l'adhérence dépend fortement des phénomènes chimiques de surface ; elle est aussi fonction des aspects topographiques de l'interface, comme la rugosité du substrat, et du nombre de points d'ancrage du dépôt sur le substrat qui croît avec la densité de nucléation ; elle est limitée par les contraintes d'interface, accentuées du fait du chauffage de l'échantillon.

En résolvant les aspects défavorables provenant de la présence de cobalt et de la diffusion du carbone par un traitement adéquat, et en optimisant les paramètres importants agissant sur l'adhérence (comme la densité de nucléation et la température du substrat), nous sommes parvenus à effectuer des dépôts suffisamment adhérents pour envisager un transfert de technologie vers l'industrie.

### 3.3.2 PRÉ-TRAITEMENT DU SUBSTRAT

La méthode que nous avons mise au point pour améliorer l'adhérence consiste, entre autres, à faire subir une série de pré-traitements au substrat qui ne modifient qu'une très faible épaisseur de sa surface. Cette méthode se fait en trois étapes :

- 1) Polissage (15 minutes) de la couche superficielle excessivement riche en cobalt (30% environ avant traitement) du fait du procédé de fabrication. Le matériau ne contient en effet que 6% de cobalt dans sa masse : le cobalt migre fortement par capillarité à la surface pendant la fabrication. Ce polissage s'effectue manuellement avec une toile émeri ( $\text{AlO}_2$ ) d'abord puis avec une pâte de cristaux de diamant de taille moyenne de 4 à 8  $\mu\text{m}$  et, finalement, avec une pâte diamant de cristaux en moyenne de 0.1  $\mu\text{m}$ . Ce traitement peut s'effectuer également avec une polisseuse mécanique utilisant des poudres de diamant de mêmes tailles en suspension dans un liquide d'abrasion (eau).
- 2) Attaque chimique de la surface du substrat pour en éliminer le cobalt résiduel, ceci sur une épaisseur d'au plus 10  $\mu\text{m}$  environ afin de ne pas altérer les propriétés volumiques du matériau, mais d'éliminer en surface la catalyse du graphite par le cobalt pendant le dépôt. Ce traitement se réalise avec de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré à 50% et chauffé dans un bain d'ultrasons à 50°C.

La durée de l'attaque chimique résulte de plusieurs facteurs comme la quantité de cobalt en surface qui, malgré le polissage préliminaire, dépend des conditions de fabrication et qui est donc variable d'un échantillon à l'autre. Cette durée de traitement est aussi fonction de la taille des cristaux et de la rugosité de l'échantillon. La couleur rosée caractérisant la présence d'oxyde de cobalt doit apparaître dans la solution avant de commencer le décompte des 10 minutes de gravure. Une fois le traitement effectué, l'échantillon est rincé dans de l'eau déionisée. Une très faible quantité d'oxyde de cobalt est présente en surface à cette étape du pré-traitement ; elle provient des résidus de l'attaque chimique. L'échantillon est séché puis chauffé pour évaporer ces résidus.

- 3) Sursaturation en atomes de carbone de la zone superficielle gravée. En l'absence d'un tel traitement, le carbone de surface est dissout, pendant le processus de dépôt, par le cobalt de la matrice. Pour éviter que le carbone destiné au dépôt ne diffuse ainsi dans le substrat, il est intéressant d'avoir préalablement sursaturé la surface en carbone, ce qui réduit considérablement la durée du dépôt (voir § 3.2.2.4). L'échantillon est placé sur la cathode de la décharge en courant continu située à 1 cm de l'anode. La décharge se fait à 1.3-2 kV avec un courant de 20 à 50 mA sous atmosphère de méthane à 10 Torr. Le traitement, est effectué trois fois durant 5 minutes, chaque opération étant suivie d'un nettoyage en surface pour enlever le carbone amorphe non implanté.

Avant chaque dépôt, on utilise de la poudre de diamant (20-40 $\mu$ m) en suspension dans du méthanol pour enrichir la surface et aussi augmenter la densité de nucléation. Des températures de chauffage 600 et 800°C ont été utilisées pour étudier la migration du cobalt.

### 3.3.2.1 Analyse SPX du pré-traitement

La spectroscopie photo-électronique par rayons X (SPX) conduit, avec une précision de 1% à la concentration atomique des éléments à la surface d'un matériau et indique aussi les liaisons chimiques entre les éléments. On peut aussi analyser les échantillons à chaque étape du procédé de pré-traitement. La figure 23 montre les

spectres SPX, à différentes étapes du traitement, dans une zone avoisinant le pic de cobalt (650 eV- 1000 eV). Le spectre 1 de cette figure montre le pic du cobalt après l'étape de polissage, le spectre 2 après cette étape suivie de la gravure par acide, le spectre 3 après polissage, gravure acide et sursaturation, le spectre 4 après polissage, gravure et exposition aux conditions de dépôt avec un chauffage du substrat de 600°C mais sans l'étape de sursaturation, et le spectre 5 aux mêmes conditions que le spectre 4 sauf pour la température de chauffage qui est de 800°C.

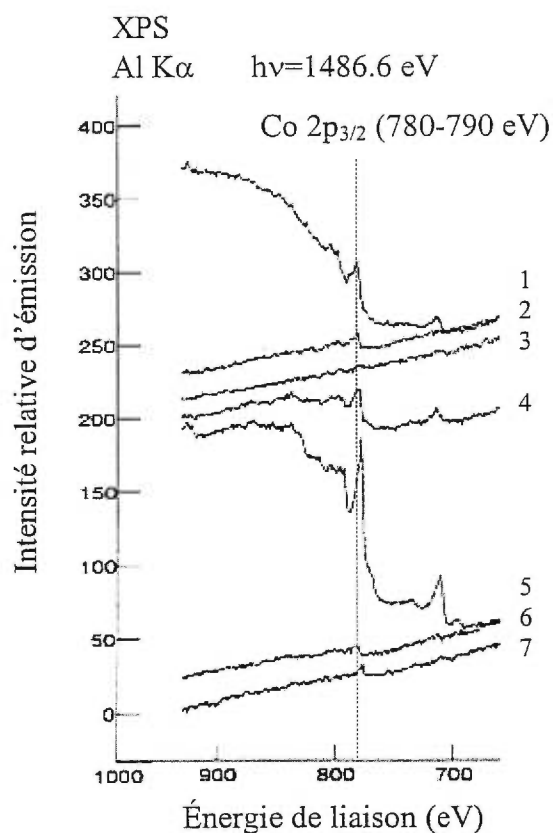


Figure 23 : Spectre SPX de la région 650 eV-1000 eV montrant les pics du cobalt (Co 2p $_{3/2}$ ) à différentes étapes du traitement (voir texte).

Les spectres 6 et 7 montrent les résultats obtenus sur des substrats ayant subi le traitement au complet (polissage, gravure et sursaturation) avec exposition aux conditions de dépôt pour des températures de chauffage respectivement de 600°C et 800°C.

La figure 24 couvre, pour sa part, une gamme d'énergie de SPX plus étendue, de 0 à 1000 eV, de façon à faire apparaître les pics d'émission des photoélectrons des différents éléments dont nous voulons évaluer la concentration. Pour obtenir la concentration atomique, nous intégrons la surface sous ces pics, en tenant compte de la sensibilité de l'élément à la spectroscopie photo-électronique par rayons X. Les résultats sont reportés au tableau IV en pourcentage atomique des éléments présents. Étant donné l'augmentation de la concentration de carbone du fait de l'étape de sursaturation, nous avons considéré le rapport entre le pourcentage du cobalt et celui du tungstène, ceci afin de nous affranchir de cette augmentation. C'est l'objet de la première colonne du tableau IV. En tenant compte de ce rapport, il est possible de comparer l'évolution de la concentration atomique d'un élément, sans que cette valeur soit faussée par l'augmentation de la concentration d'un autre élément.

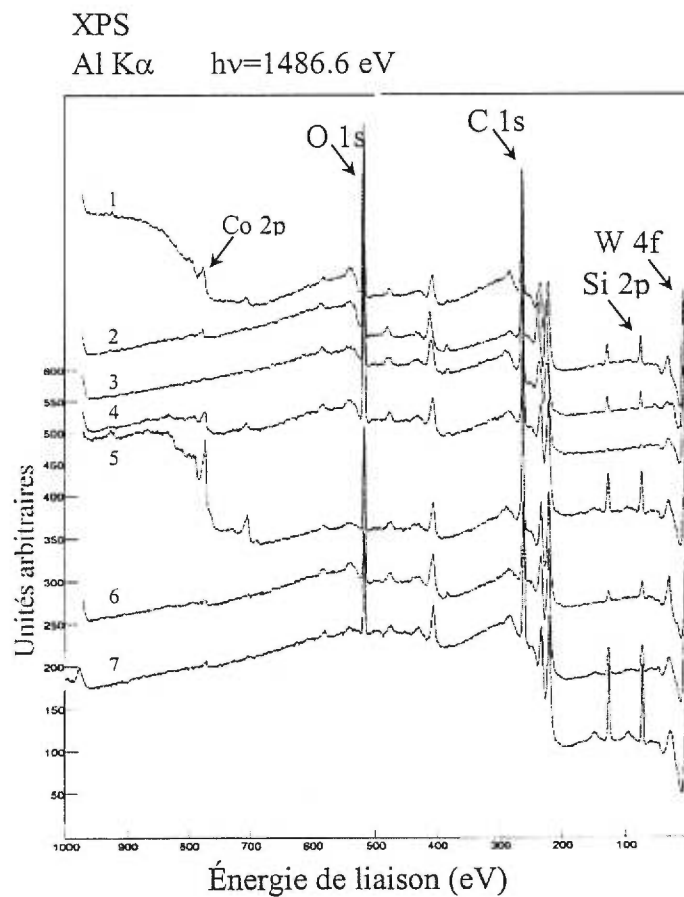


Figure 24: Spectres SPX pour les différentes étapes du pré-traitement. (1) : polissage, (2) : polissage et gravure acide, (3) : polissage, gravure et sursaturation, (4) : dépôt 1 du tableau IV, (5) : dépôt 2, (6) : dépôt 3, (7) : dépôt 4.

Tableau IV : Concentration des éléments obtenue par analyse SPX du matériau initial (nettoyé à l'argon) et après différents pré-traitements.

	Co/W	Co	W	C	O	Si	N
Avant traitement :	0.90	31.5%	34.5%	25%	8.8%	/	/
Pré-traitement anti-cobalt (toujours effectué)							
polissage manuel 15' nettoyage <sup>17</sup>	0.23	2%	8.5%	51.3%	27%	10%	1%
acide 10', rinçage, séchage et chauffage	0.06	0.7%	11.5%	37%	38%	10%	2%
Sursaturation (pas toujours effectuée)							
implantation ionique 5' nettoyage 15'	0.01	0.1%	8.8%	69.5%	19%	0.8%	1.3%
Mise en conditions de dépôt							
<u>Dépôt 1</u> • poudres diamant 1h <sup>17,18</sup> • chauffage 600°C CD <sup>19</sup>	0.14	1.5%	10.8%	45%	23%	18%	0.7%
<u>Dépôt 2</u> • poudres diamant 1h • chauffage 800°C CD	0.52	5.2%	10%	63%	14%	6.8%	/
<u>Dépôt 3</u> • Sursaturation • poudres diamant 1h • chauffage 600°C CD	0.02	0.3%	13%	43%	26%	16%	1%
<u>Dépôt 4</u> • Sursaturation • poudres diamant 1h • chauffage 800°C CD	0.04	0.38%	10%	50%	12%	27%	/

<sup>17</sup> En bain de méthanol avec ultrasons.

<sup>18</sup> Poudre de 20-40µm en bain ultrasons avant la mise en CD.

<sup>19</sup> CD : En Conditions de Dépôt.



Nous constatons que les substrats n'ayant pas subi l'étape de sursaturation contiennent de 5 à 10 fois plus de cobalt en surface lorsqu'ils sont placés en conditions de dépôt, cet effet s'accroissant avec la température du substrat.

### 3.3.2.2 Examen détaillé des résultats du pré-traitement

- Les substrats bruts ont été nettoyés par pulvérisation ionique (canon à ion d'argon) avant d'être analysés. Ceux-ci, comme le montre le tableau IV, présentent une concentration moyenne de 30% de cobalt dans l'ensemble du matériau et un rapport de Co/W de 0.9. Le polissage manuel de quinze minutes permet de réduire considérablement le cobalt excédentaire de la surface qui tombe ainsi à 2% (Co/W = 0.23), valeur plus proche de la quantité de cobalt présente dans la masse de l'échantillon (6%). Il est nécessaire d'effectuer un nettoyage aux ultrasons après ce polissage pour enlever les résidus solides issus de la toile d'émeri utilisée pour effectuer le polissage grossier, avant l'utilisation des pâtes de diamant (voir 3.3.2). Noter l'apparition de silicium en surface après cette étape de pré-traitement.

- L'attaque à l'acide permet d'éliminer le cobalt de la surface, les 0.7% de cobalt restant étant entièrement sous forme oxydée (Co/W = 0.06) ; cet oxyde demeure malgré le rinçage, le séchage et le chauffage ultérieurs de l'échantillon. La proportion d'oxygène atomique augmente donc aussi.

Le tableau V résume les résultats de ces deux étapes du traitement.

	%Co / %W	% Co	% W	% C	% O	% Si	% N
Brut	0.9	31.5	34.5	25	8.8	/	/
Polissage mécanique	0.23	2	8.5	51.5	27	10	1
Traitement acide	0.06	0.7	11.5	37	38	10	2

*Tableau V : Résultats de l'analyse SPX du substrat brut et du substrat après polissage et gravure acide.*

- La sursaturation se réalise en trois fois, suivie à chaque fois d'un nettoyage en bain d'ultrasons. Il faut nettoyer longuement les échantillons sursaturés pour éviter qu'une couche de carbone amorphe ne reste en surface et réduise ensuite l'adhérence ; cette étape est également nécessaire pour que l'implantation ionique soit efficace, c'est-à-dire qu'elle ne rencontre pas d'interface de carbone amorphe. La sursaturation mène à

une concentration de 69.5% de carbone dans ce matériau et pulvérise en même temps l'oxyde de cobalt résultant de l'attaque chimique, le cobalt tombant alors à 0.1% ( $Co/W = 0.01$ ). Il semble que le silicium soit aussi réduit à cette étape puisque  $Si/W = 0.1$  au lieu de 1 environ avant (voir tableau IV et VI).

	%Co / %W	% Co	% W	% C	% O	% Si	% N
Sursaturation 3*5'	0.01	0.1	8.8	69.5	19	0.8	1.3

Tableau VI : Résultats partiels de l'analyse SPX du substrat après sursaturation de 5' et nettoyage en bain d'ultrasons.

### 3.3.2.3 Résultats après une courte période de dépôt (avant coalescence)

Plusieurs échantillons ont été analysés, correspondant à différents traitements et à différentes températures  $T_s$  du substrat, en condition de dépôt mais pendant une courte période (1h), pour éviter qu'une couche complète ne se forme et empêche d'observer la surface du substrat.

Après chauffage en conditions de dépôt (réacteur 915 MHz,  $P = 4000W$ , débit de 400 sccm,  $p = 12$  torr, 0.75%  $CH_4$ ), sans l'étape de sursaturation, on observe la migration du cobalt en surface :

- Le dépôt 1, effectué à 600°C, avec chauffage en conditions de dépôt, montre (tableau VII) une migration augmentant à 1.5% le taux de cobalt ( $Co/W = 0.14$ ), présent à 97% sous forme d'oxyde. L'oxyde provient de la région surfacique, car il résulte de la gravure acide.

- Le dépôt 2, effectué à 800°C, avec chauffage en conditions de dépôt, montre (tableau VII) une migration augmentant à 5.2% le taux de cobalt ( $Co/W = 0.52$ ), présent à 50% sous la forme d'oxyde, le reste provenant de la zone non gravée du substrat.

	%Co / %W	% Co	% W	% C	% O	% Si	% N
Cond. dépôt 1 (600°C)	0.14	1.5	10.8	45	23	18	0.7
Cond. dépôt 2 (800°C)	0.52	5.2	10	63	14	6.8	/

Tableau VII : Résultats partiels de l'analyse SPX du substrat après exposition aux conditions de dépôt de 1h à différentes températures.

Nous voyons, d'après ces résultats, l'influence de  $T_s$  sur la migration en surface du cobalt. En conditions de dépôt avec chauffage à 800°C, la concentration de cobalt en

surface est assez importante, expliquant les problèmes d'adhérence rencontrés avec le seul traitement à l'acide. L'accroissement du silicium à cette étape provient de la gravure du tube par l'hydrogène atomique lors de l'exposition en conditions de dépôt.

Lors du chauffage en conditions de dépôt (réacteur 915 MHz, P = 4000W, débit de 400 sccm, p = 12 torr, 0.75% CH<sub>4</sub>) l'échantillon ayant subi l'étape de sursaturation, il n'y a presque plus de migration du cobalt comme on le voit d'après le tableau VIII.

- Le dépôt 3, effectué avec chauffage à 600°C en conditions de dépôt, montre une très faible migration conduisant à une concentration de 0.3% de cobalt en surface (Co/W = 0.02).

- Le dépôt 4, effectué avec chauffage plus élevé, à 800°C, en condition de dépôt, montre aussi une très faible migration conduisant à 0.38% de cobalt en surface (Co/W = 0.04).

	% Co / %W	% Co	% W	% C	% O	% Si	% N
Cond. dépôt 3 (600°C)	0.02	0.3	13	43	26	16	1
Cond. dépôt 4 (800°C)	0.04	0.38	10	50	12	27	/

*Tableau VIII : Résultats de l'analyse SPX du substrat ayant subi le traitement au complet et après exposition aux conditions de dépôt de 1h à différentes températures.*

Les pics SPX, dans ce cas, sont trop peu intenses pour que l'on puisse distinguer entre l'oxyde de cobalt et le métal. L'étape de sursaturation est donc efficace ; elle empêche vraiment la migration du cobalt en surface, même lorsque le substrat est chauffé à la température usuelle de dépôt de 800°C.

#### **3.3.2.4 Provenance du cobalt**

L'oxyde de cobalt qui migre vers la surface dans les échantillons n'ayant pas subi la sursaturation provient des 5 µm sur lesquels le cobalt a été gravé. Du fait de l'attaque acide enlevant le liant cobalt de notre matériau, il apparaît des espaces libres entre les grains de carbure de tungstène, dans lesquels l'oxyde de cobalt demeure. Cet oxyde migre en surface par diffusion sous l'effet du chauffage, progressant presque 4 fois plus vite à 800°C qu'à 600°C, mais il disparaît presque complètement en surface sous l'effet du bombardement d'atomes de carbone pendant l'implantation ionique. Le cobalt non oxydé provient, en revanche, de la zone non gravée, c'est-à-dire à plus de 5 µm de profondeur, comme le suggère la figure 25. Il ne migre qu'à 800°C ou plus.

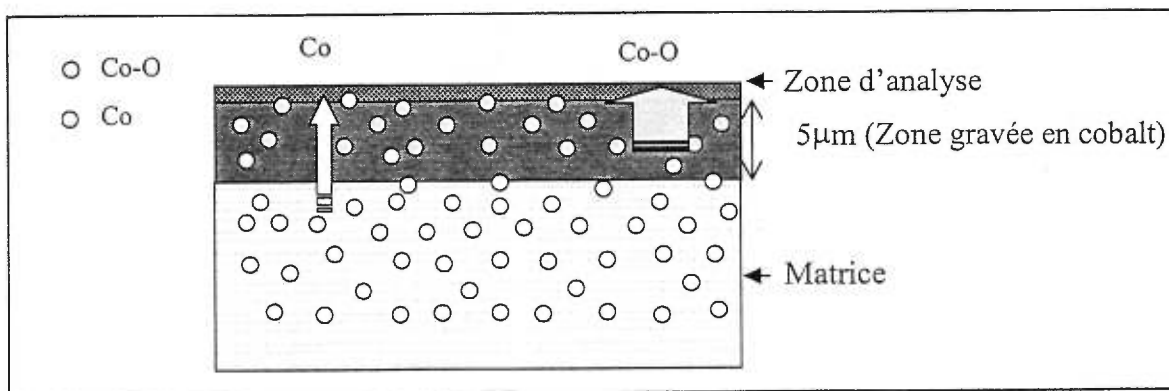


Figure 25 : Représentation schématique en coupe du substrat illustrant la migration du cobalt.

### 3.3.2.5 Analyse DRX du pré-traitement

Les spectre DRX sont obtenus à partir des rayons-X émis par la raie  $\text{CuK}\alpha$  (1.542 Å). Le coefficient d'absorption des rayons-X par le diamant étant faible ( $\mu_{\text{CuK}\alpha} = 1.6184 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ ), une grande partie du faisceau pénètre jusqu'au substrat de tungstène, ce qui explique la faible valeur des pics correspondant au diamant par rapport aux pics du substrat.

Comme le montre la figure 26, la distribution en intensités des pics des poudres de tungstène où tous les plans sont représentés également, compte tenu de leur distribution aléatoire, est indiquée sur la dernière ligne du tableau IX. Le pic (100) est pris comme référence et on attribue à la surface sous ce pic la valeur de référence de 100%. Les pourcentages des autres pics correspondent au rapport de la surface de ces pic à celui du pic (100). Les lignes 1 et 2 du tableau correspondent aux spectres obtenus sur le substrat brut et sur le substrat après attaque acide. Les pourcentages sont aussi ramenés au pic (100) de ces spectres, choisi comme référence. En comparant ces pourcentages à ceux correspondant aux pics des poudres, on peut déterminer s'il existe une orientation cristalline préférentielle. Comme on l'observe généralement dans les métaux, le tableau IX indique une orientation préférentielle du plan (001), un pourcentage de 65% au lieu des 45% de la poudre, le plan (101) étant le moins favorisé par rapport aux poudres, avec un pourcentage de 65% au lieu de 100%. Noter que le traitement à l'acide n'affecte pas l'orientation cristallographique d'une façon préférentielle. Également, aucun changement de structure n'est observé sur les spectres, après élimination du cobalt et

après sursaturation en carbone. Il n'y a pas non plus de modification du paramètre de maille.

	(100)	(001)	(101)	(110)	(211)
Substrat brut	100 %	65.7 %	67 %	19 %	25.7 %
Après acide	100 %	65.9 %	64.2 %	18.1 %	23.1 %
Réf. des poudres de WC-Co	100 %	45 %	100 %	20 %	20 %

Tableau IX: Intensité relative des pics DRX du substrat de tungstène pour différentes orientations cristallographiques, en prenant l'orientation (100) comme référence.

Après l'attaque chimique à l'acide, aucune trace de cobalt n'est détectée, bien qu'il en reste dans la profondeur analysée. En effet, si la spectroscopie DRX permet de sonder le substrat plus en profondeur que le SPX (5 $\mu$ m au lieu de 10nm pour le SPX), elle n'est pas sensible à la présence d'éléments à moins de 5%. La difficulté éprouvée avec la spectroscopie DRX, dans notre cas, est la superposition des pics du diamant et du cobalt, notamment les pics (111) et (311). Nous nous sommes intéressés uniquement à la présence du pic (200) du cobalt.

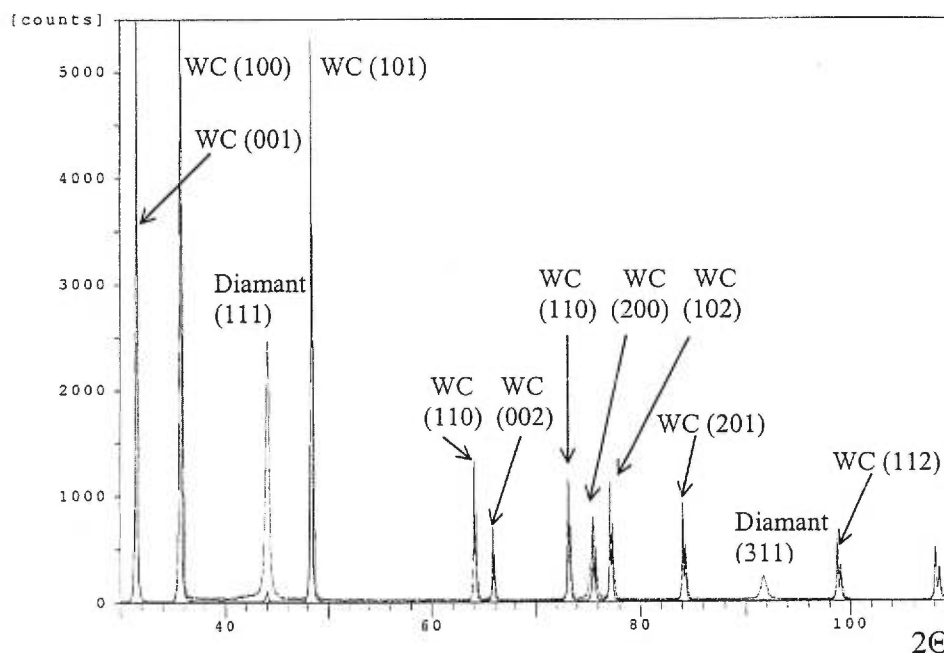


Figure 26 : Spectre RDX à angle incident rasant (0.3 degrés) d'un échantillon avec dépôt diamant sur du WC-Co en fonction de l'angle  $\Theta$ .

Les analyses ont, en outre, montré la présence d'une phase  $\alpha$ -W<sub>2</sub>C (101) formée pendant le chauffage de l'échantillon. Les phases Co<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, qui désactiveraient éventuellement la catalyse du cobalt, n'ont pas été mises en évidence.

### 3.3.2.6 Conclusion

Nous avons montré l'efficacité de la sursaturation en analysant les substrats à divers étapes du pré-traitement, avec et sans traitement par sursaturation. Le but de la sursaturation, analysée à l'aide des spectres SPX à deux températures de chauffage différentes, est d'empêcher, d'une part, le carbone de se dissoudre dans le substrat pendant le dépôt et, d'autre part, comme nous l'avons vu, d'arrêter la migration du cobalt vers sa surface. Les phases Co<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, qui désactiveraient l'orbitale d du cobalt, éventuelles n'ont pas été mises en évidence par la spectroscopie DRX. Les couches obtenues avec le pré-traitement comprenant la sursaturation sont de plus grande adhérence, comme nous le verrons dans le chapitre 4.

## Références du chapitre 3

25. The material science of thin films, M. Ohring, Academic Press, San Diego, 1991.
26. Surface physics, M. Prutton, Oxford University Press, Oxford, 2<sup>de</sup> édition, 1983.
27. J.R. Huntsberger, Treatise on adhesion and adhesives, Ed. R.L Patrick, Dekker, New York, 1967.
28. Adhesion of solids, Ed. B. V. Deriagin, N.A. Krotova et V.P. Smilga, Physical science, New York, 1978.
29. *Adhesion measurement: Recent progress, unsolved problems, and prospects*, K.L. Mittal, Adhesion measurements of thin films, and bulk coatings, Ed. K.L. Mittal, ASTM, Philadelphie, 1978.
30. Surfaces and interfaces of solid materials, Hans Lüth, Springer-Verlag, New York, 3<sup>e</sup> édition, 1995.
31. *Locus of failure and its implications for adhesion measurements*, R.J. Good, Adhesion measurements of thin films, and bulk coatings, Ed. K.L. Mittal, ASTM, Philadelphie, 1978.
32. *Problems in adhesion measurement*, J.J. Bickerman, in Adhesion measurements of thin films, and bulk coatings, Ed. K.L. Mittal, ASTM, Philadelphie, 1978.
33. Chimie générale, C. Houde, Dunod, Paris, 1980.
34. Physique de l'état solide, C. Kittel, Dunod, Paris, 5<sup>e</sup> édition, 1983.
35. Solid-state physics source book, Ed. S.P. Parker, McGraw-Hill, New York, 1988.
36. D.D. Eley, Discuss. Faraday Soc. Vol. 8, 34 (1950).
37. N.H. March, Chemical bonding outside metal surfaces, Plenum, New York, 1986.
38. *Nucleation and growth of low-pressure diamond*, B. Lux and R. Haubner, Diamond and diamond-like films and coatings, Ed. R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, NATO, Plenum press., New York, 1991.
39. The quantum-chemical basis of the catalytic reactivity of transition metals, R.A. van Santen, M.C. Zonneville and A.P.J Jansen, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 341, (1992) p 269-282.
40. W. Kalss, R. Haubner, B. Lux, Diamond and Related Materials, Vol. 6 (1997) p 240.

41. S. Kubelka, R. Haubner, B. Lux, R. Steiner, G. Stinger et M. Grasserbauer, *Chemical interactions of WC/Co hard metal substrates with low-pressure diamond coatings*, *Diamond film and technology*, Vol. 5 (1995) p 104.
42. *Physique du solide*, P. Pavlov et R. Khokhlov, Mir, Moscou, 1985.
43. J. M. Blakely, *Surface physics of materials*, Ed. J. M. Blakely, Academic Press, New York, 1975.



## CHAPITRE 4

### MESURE DE L'ADHÉRENCE

La gamme classique des forces d'adhésion s'étend des forces de Van der Waals aux forces de cohésion forte et correspond à des valeurs comprises entre 100 et 3000  $\text{N.mm}^{-2}$ . Pour mesurer l'adhérence des couches minces de diamant polycristallin, il faut tenir compte du fait que les valeurs de dureté et d'adhérence de ces couches sont très importantes comparativement aux couches minces en général. Nous sommes en effet dans la partie supérieure du domaine d'adhérence, vers 3000  $\text{N.mm}^{-2}$ , et, de plus, la couche est beaucoup plus dure que le substrat sur lequel elle est déposée. Ces deux facteurs réduisent fortement l'éventail des méthodes de mesure de l'adhérence puisque seulement deux techniques permettent d'en déterminer la valeur dans une gamme largement supérieure à 1000  $\text{N.mm}^{-2}$ . Il s'agit de la méthode à onde de choc et de la méthode de la rayure, les autres diagnostics ne fournissant qu'une valeur qualitative. La méthode de la rayure est la plus utilisée des deux pour ce qui est des couches minces de diamant. Nos premiers essais ont cependant été effectués en recourant à deux autres méthodes de nature qualitative, le test de la colle et le test d'impression, dont les résultats sont présentés en second lieu dans ce chapitre. La première section du chapitre présente une classification générale des différentes méthodes de mesure de l'adhérence.

#### 4.1 CLASSIFICATION DES MÉTHODES DE MESURE DE L'ADHÉRENCE

Ces méthodes peuvent être regroupées en deux familles principales (Réf. 44), les mises à l'épreuve en tension et les mises à l'épreuve en cisaillement. Le choix d'une technique particulière dépend des conditions éventuelles d'utilisation de l'échantillon.

##### 4.1.1 TESTS EN TENSION

Les tests en tension (force perpendiculaire à la surface) sont généralement conduits avec un support collé sur la couche à l'aide d'une résine, support sur lequel une

force d'intensité croissante va être appliquée, jusqu'à la rupture d'adhérence (méthodes dites de détachement). La force est transférée *via* la résine à l'interface où elle est présente sous la forme d'une contrainte (force par unité de surface). La *contrainte de rupture*, celle pour laquelle la couche s'arrache, correspond au rapport entre la force limite mesurée lors du test et la surface effective de rupture, c'est-à-dire la surface de la couche effectivement arrachée.

Il existe d'autres diagnostics en tension qui sont les tests d'accélération (par centrifugation), les tests avec rubans adhésifs et les tests à onde de choc (tir laser sur la face arrière de l'échantillon) (Réf. 45).

#### **4.1.2 TESTS DE CISAILLEMENT**

Les tests de cisaillement se divisent en deux catégories, les tests à la résine (cisaillement linéaire ou cisaillement par rotation) et les tests de délaminage. Mis à part la direction d'application de la force, le principe général est le même que celui des tests en tension.

#### **4.1.3 MESURE D'ADHÉRENCE DES COUCHES DE DIAMANT**

Les différentes techniques que nous venons de répertorier concernent les revêtements de faible adhérence, où l'adhérence est plus faible que celle de la colle ou de l'adhésif utilisé lors du test. Les deux techniques les plus fréquemment utilisées pour mesurer l'adhérence des couches de diamant, le test de la rayure et celui de l'indentation, ne font pas partie des catégories ci-dessus.

##### **4.1.3.1 Le cas particulier du test d'indentation**

Dans le test de l'indentation, on applique une charge de valeur donnée perpendiculairement à la surface de l'échantillon et on observe le diamètre de propagation des fissures dans la couche, ce qui fournit des indications quant à sa dureté et son adhérence. Il est bien connu que les tests d'indentation nécessitent des pointes de dureté au moins trois fois supérieure à la dureté de l'échantillon de sorte que, dans l'étude des couches minces de diamant, aucun matériau ne peut vraiment constituer la pointe de l'appareil. Différents chercheurs appliquent néanmoins cette méthode à de tels

revêtements et, grâce à une modélisation (Réf.46, 47), arrivent à une valeur quantitative de l'adhérence.

Dans ce qui suit maintenant, nous commençons par l'examen des problèmes rencontrés lors de la mesure de l'adhérence par la méthode de cisaillement (le test de la colle) et au moyen d'un test novateur développé par C.A. Brookes (Réf. 48), le test d'impression. Le test d'impression a été effectué à Hull (Angleterre), au laboratoire de génie de l'université de Hull, dans le groupe de Monsieur Brookes. Par la suite, nous verrons que le test de la rayure est celui qui est le plus largement utilisé, et nous verrons comment il nous a permis d'analyser et de valider notre pré-traitement.

## 4.2 TEST NON CONCLUANT : LE TEST DE LA COLLE ET LE TEST D'IMPRESSION

L'adhérence de nos couches diamant a été soumise au test de la colle et au test d'impression. Ces deux tests, parce qu'ils présentent respectivement des difficultés de réalisation et d'analyse des résultats, ne nous ont pas permis d'obtenir des valeurs fiables d'adhérence.

### 4.2.1 TEST DE LA COLLE

Ce test est censé mesurer l'adhérence dans les conditions les plus exigeantes puisqu'il s'agit de la résistance au cisaillement. Il consiste à déterminer la force de rupture pour laquelle se décollent deux échantillons identiques (couche plus substrat), préalablement collés l'un à l'autre sur les faces des couches diamant. Ce test présente l'inconvénient de nécessiter deux échantillons et deux dépôts totalement identiques. Cette mesure s'effectue, à l'aide d'une presse industrielle, par l'application d'une charge croissante (avec une cinétique fixée) sur les deux échantillons collés pour déterminer la charge de rupture (voir le schéma du dispositif sur la figure 27). La charge limite pour laquelle une des couches (ou la colle) s'arrache est enregistrée par l'appareil. Cette méthode impose que la colle ait des caractéristiques d'adhérence nettement supérieures à celles des couches et, de plus, que l'alignement du dispositif soit parfait, le mélange de forces de tension et de cisaillement rendant l'interprétation des résultats difficile.

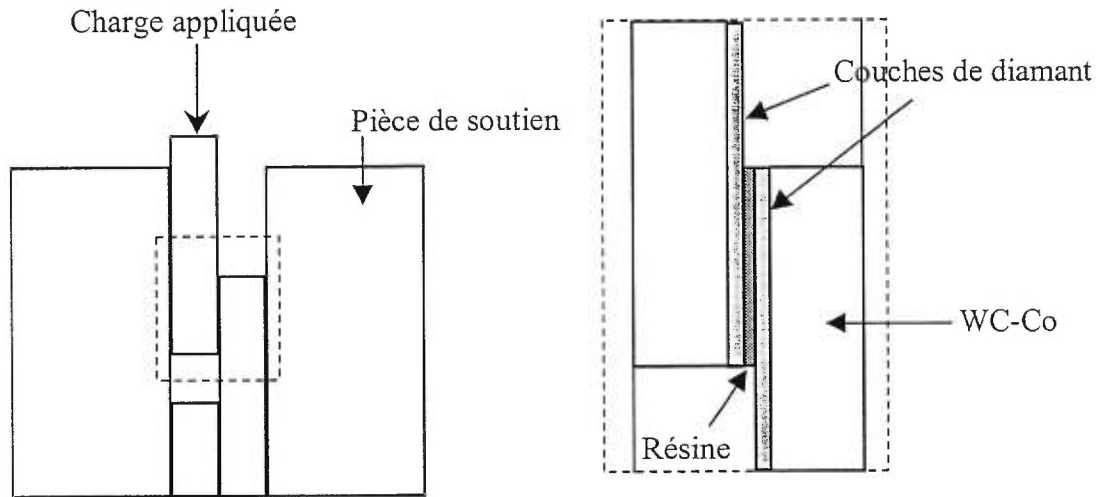


Figure 27 : Schéma du montage pour le test de cisaillement (test de la colle).

Dans la pratique, même avec une pièce de soutien (Fig. 27), les forces mises en jeu sont suffisamment importantes pour que les substrats soient soumis à un moment de rotation élevé. Comme on le voit sur la figure 28, il y a rotation des pièces autour du centre de gravité, et la rupture ne provient pas d'une contrainte de cisaillement pur. Cette rotation entraîne un frottement plus important des échantillons avec les pièces de soutien (et donc une perte de la force de charge) et l'existence d'un angle non nul d'application de la force par rapport à la surface de contact des couches de diamant.

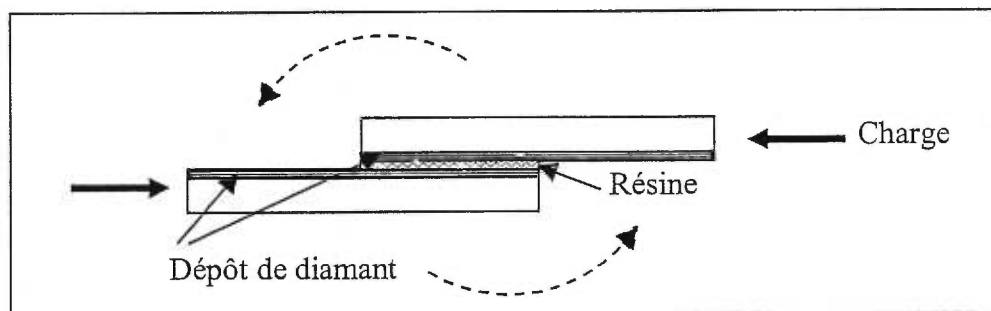


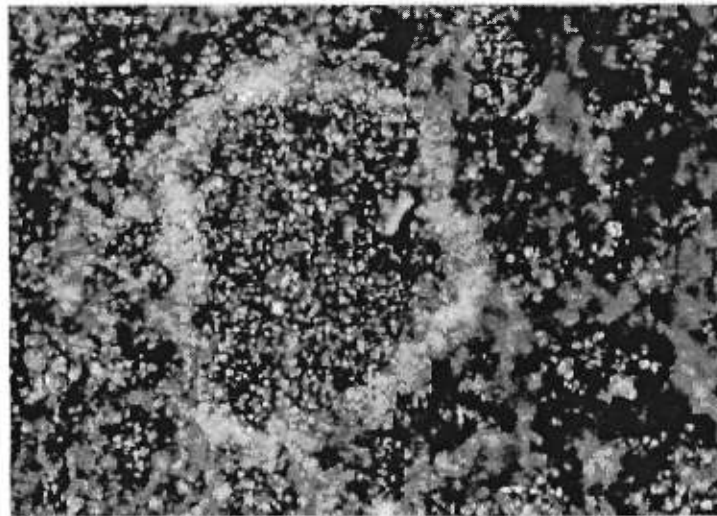
Figure 28 : Moment de rotation résultant de l'application de la charge.

Les divers essais que nous avons pratiqués avec cette méthode se sont avérés infructueux à cause de l'ampleur des erreurs de mesures commises du fait de l'application de charges trop importantes et du manque de colles à résine capables de

résister aux contraintes mises en jeu. Il nous a donc été impossible de déterminer la contrainte de rupture d'adhérence avec ce test.

#### 4.2.2 TEST D'IMPRESSION

Le test d'impression qui ressemble dans son principe au test d'indentation est présenté en détail dans la référence 48. L'indentation, décrite plus haut, conduit rapidement à l'altération des pointes de diamant, ce qui augmente les coûts de l'expérience et les entache d'une erreur dépendant de la durée d'utilisation de la pointe. Le test d'impression évite les inconvénients de ce phénomène d'usure. On applique une charge avec une pointe moins dure que l'échantillon à traiter de sorte que celle-ci va se déformer mais en laissant à la surface de la couche, après un grand nombre de cycles, une marque représentative du phénomène physique produit par fatigue.



*Figure 29 : Trace laissée par le test d'impression après 10000 itérations.*

La figure 29 montre le résultat d'un cycle de 10000 itérations avec cette méthode sur une couche de diamant déposée avec le réacteur à filament chaud à 800°C sur du WC-Co pré-traité. Dans notre cas, il apparaît un anneau légèrement plus grand que la surface de contact, ce qui est typique d'une décohésion; l'interface est restée intacte et l'adhérence n'a pas pu être éprouvée puisque c'est la couche dans son intégrité qui a cédé. Dans le cas d'un délaminage, la couche aurait été entièrement détachée du substrat sur toute la zone de contact.

Comme ce test est récent, il est difficile de comparer nos résultats avec des valeurs de référence. Il semble que la couche diamant se trouvant sur l'échantillon que nous avons fourni au professeur Brookes soit tout de même de très bonne qualité et l'adhérence assez exceptionnelle, comparativement aux résultats précédents qu'il avait obtenus avec cette méthode (Voir Réf. 48).

### 4.3 UNE VALEUR MINIMALE DE L'ADHÉRENCE : TEST DE LA RAYURE

#### 4.3.1 PRÉSENTATION

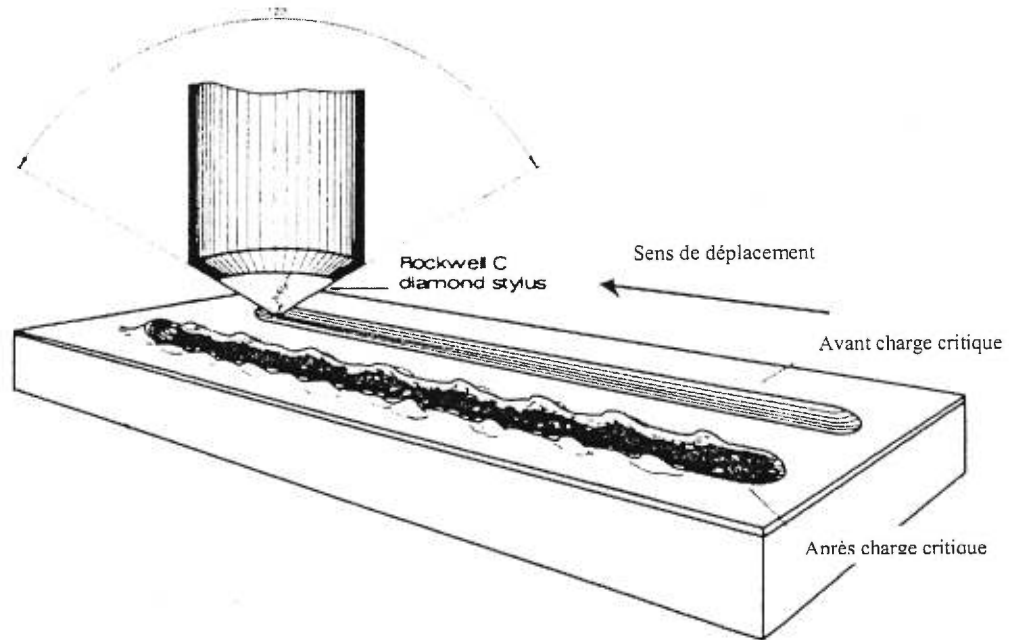
La méthode de la rayure a été présentée pour la première fois par Heavens en 1950. Elle consiste à appliquer une charge verticale croissante sur une pointe (indenteur) de diamant (préféré à l'acier dans notre cas) de diamètre connu en contact avec la couche et de faire glisser l'échantillon sous cette pointe (Réf. 49). Ce dispositif permet de mesurer deux paramètres :

1) la variation de la force tangentielle produite en réponse à la force appliquée à l'échantillon : le rapport entre la force tangentielle mesurée et la charge appliquée nous donne le coefficient de frottement du substrat,

2) les ondes acoustiques émises lors de l'endommagement de la couche enregistrées grâce à un capteur piézo-électrique : on détermine la charge critique ( $F_c$ ) à partir de laquelle la couche s'arrache.

La forme des pointes utilisées est de type Rockwell C à extrémité sphérique (cône de  $120^\circ$ , rayon de  $200 \mu\text{m}$ ). Les couches doivent avoir une épaisseur minimale ( $2-8 \mu\text{m}$  pour des couches de diamant sur métaux et  $1-3 \mu\text{m}$  pour TiC sur métaux) pour que la pointe ne traverse pas la couche. Par contre, au-delà d'une certaine épaisseur, la couche est le siège de contraintes de croissance intrinsèques élevées pouvant nuire à l'adhérence.

Par ailleurs, il existe une épaisseur, suivant les paramètres du dépôt, pour laquelle les contraintes en compression lors de la redescente en température et les contraintes en tension lors de la croissance, s'annulent. Pour cette épaisseur, l'interface ne subit pas de contraintes, ce qui permet une meilleure adhérence.



*Figure 30 : Représentation de la trace laissée par la pointe du système de la micro-rayure avant et après application de la charge critique (Réf. 44).*

L'appareil utilisé a été mis au point par le Centre Suisse d'Électronique et de Microtechnique (CSEM) de Neuchâtel. Cet appareil éprouve l'adhérence de la couche sur un intervalle de force allant de 0 à 30 N (sensibilité de 10 mN). Une carte d'acquisition enregistre les spectres des ondes acoustiques émises et ceux de la variation autour de la force tangentielle appliquée, et un microscope optique permet d'observer la couche après le test.

Le test de la rayure s'applique bien aux revêtements durs, mais ne conduit à des mesures quantitatives que si le système (l'indenteur) ne se détériore pas trop en cours d'analyse. Lorsque la pointe s'écrase, il est plus prudent de consigner la valeur de la force limite (charge limite  $F_c$ ) plutôt que d'exprimer le résultat sous la forme d'une contrainte de rupture (qui dépend de la surface de contact).

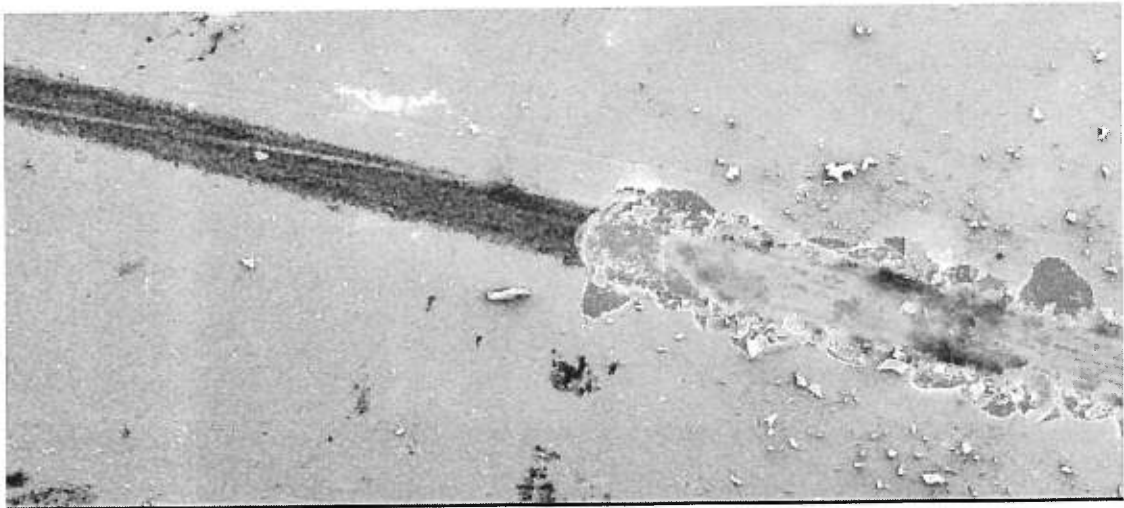
Une attention particulière doit être apportée à l'allure de la rayure après le test. En effet, deux phénomènes très différents, la décohésion et le délaminage, peuvent s'être produits, donnant lieu au même type de réponse acoustique. Dans le premier cas, les forces de cohésion de la couche ou du substrat sont plus faibles que l'adhérence. La pointe va donc arracher des parties entières du matériau, laissant une trace régulière

caractéristique. C'est généralement le substrat qui cède, à proximité de l'interface, et la charge mesurée correspond plutôt à la résistance du substrat. Dans le second cas, le délaminage, qui correspond à la rupture adhésive de la couche, se caractérise au microscope par une trace moins régulière. Le test d'adhérence sera valide s'il y a délaminage de la couche, ce qui nous renverra à une valeur de la charge critique  $F_c$  que peut supporter cette couche. Le test est beaucoup moins parlant s'il y a décohésion.

Pour exploiter avec confiance la valeur de charge critique obtenue, il est nécessaire de confirmer par différentes méthodes d'observation qu'il y a bien eu délaminage.

#### 4.3.1.1 Observation au MEB

Pour distinguer entre décohésion et délaminage, on procède à un examen au microscope à balayage électronique de la trace laissée par la pointe. Si on observe de nombreux îlots de diamant au fond de la trace, c'est que la cohésion de la couche est faible et que la pointe a arraché le diamant localement. Si on observe un arrachement par plaques, généralement autour de la trace, la couche a été arrachée du substrat : il y a eu délaminage (voir figure 31).



*Figure 31 : Image au MEB de la trace à la charge critique (mouvement de gauche à droite) dans le cas du délaminage.*

La figure 31 montre l'allure de la trace laissée par la pointe à la charge critique au moment du délaminage. On distingue clairement le point où la couche cède sous la charge critique. L'allure de la trace laissée après la rupture de la couche montre des



éclats en marge de la trace, indiquant qu'il y a eu délaminage. Noter la progression initiale du phénomène de délaminage sur une zone dite de transition.

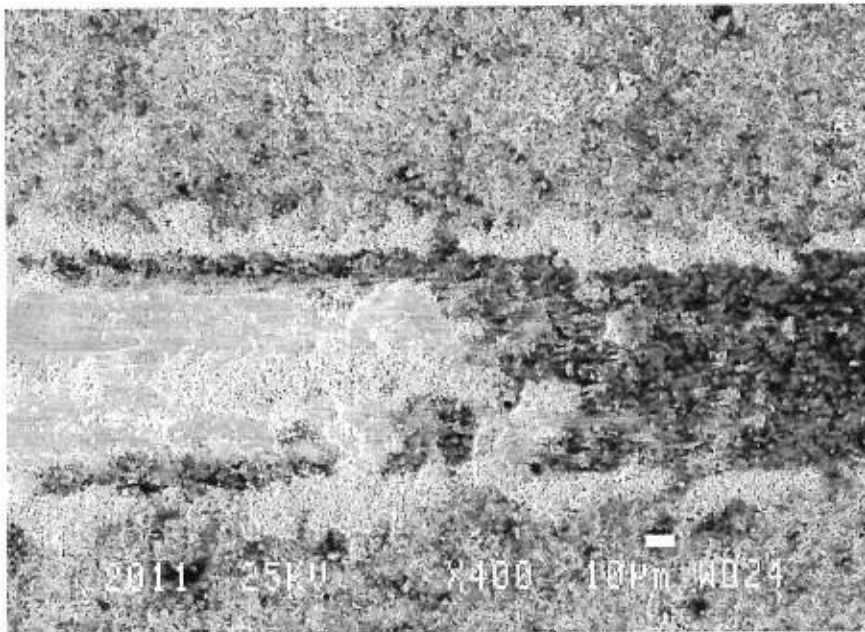
#### **4.3.1.2 Variation de la force tangentielle**

La détermination de la charge critique se fait aussi par l'observation de la variation de la force tangentielle, i.e. du coefficient de frottement (égal à la pente de la force tangentielle en fonction de  $F_c$ ) au début de la zone de transition, qui indique que la pointe est passée du contact avec la couche au contact avec le substrat.

#### **4.3.1.3 Observation des ondes acoustiques**

Les ondes acoustiques produites lorsque la couche (ou le substrat) s'endommage ou s'arrache sont, elles aussi, enregistrées et fournissent une indication complémentaire sur la valeur de la charge critique. Les échantillons de WC-Co sur lesquels nous avons déposé du diamant sont des échantillons rugueux, ce qui complique l'analyse acoustique du test de la rayure. En effet, dans notre cas, nous faisons un test diamant sur diamant et il est fort probable que la pointe de l'indenteur est elle-même détruite pendant le test et que ses débris s'incorporent à la trace. On parle alors de transfert de diamant (voir figure 32). Les données fournies par l'émission des ondes acoustiques ont été abandonnées aux fortes valeurs de  $F_c$  à cause du "bruit" causé par l'écrasement de la pointe de diamant de l'indenteur sur la couche.

Nous avons retenu les valeurs de  $F_c$  données par le changement du coefficient de frottement dans la mesure où les traces analysées au MEB confirment le délaminage.



*Figure 32 : Image MEB d'un transfert de diamant. Déplacement de la pointe de droite à gauche.*

La figure 32 montre le transfert du diamant de l'indenteur sur le sillon. L'indenteur se déplace sur l'échantillon de droite à gauche, le diamant provenant du transfert est en blanc alors que le sillon est sombre. Les pointes ont été régulièrement contrôlées de façon à ce que les différents tests soient effectués avec des pointes de forme identique, après une courte étape d'accommodation de quelques tests, tel qu'observé sur place au microscope optique.

#### **4.3.2 MESURES**

Dans le but d'examiner l'effet du traitement sur l'état d'adhérence, des couches de diamant de 2 à 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur des substrats de WC-Co ayant subi différents pré-traitements (voir le tableau X). Ces couches ont été réalisées à l'aide du réacteur à 915 MHz à une température de 800°C, à une puissance de 4 kW et une pression de 12 torr.

WC-Co 1	Polissage, sans gravure acide.
WC-Co 2	Substrat de faible rugosité : polissage, gravure et sursaturation.
WC-Co 3	Polissage, gravure et sursaturation.

Tableau X: Les trois types de pré-traitement de nos substrats de WC-Co avant dépôt de diamant.

De nombreux tests de rayure ont été réalisés sur ces couches dans le but d'obtenir des résultats avec une statistique suffisante. La figure 33 montre l'évolution de la force tangentielle en fonction de la charge appliquée pour les trois pré-traitements du tableau X. On remarque que la pente du spectre dans le cas du contact diamant sur diamant renvoie à une valeur de frottement plus faible que le contact diamant sur métal (WC-Co), comme on peut s'y attendre compte tenu de la faible rugosité du diamant (voir tableau XII). Le bruit autour de la valeur moyenne des spectres de la figure 33 correspond au transfert de diamant de la pointe vers la couche (voir fig. 32).

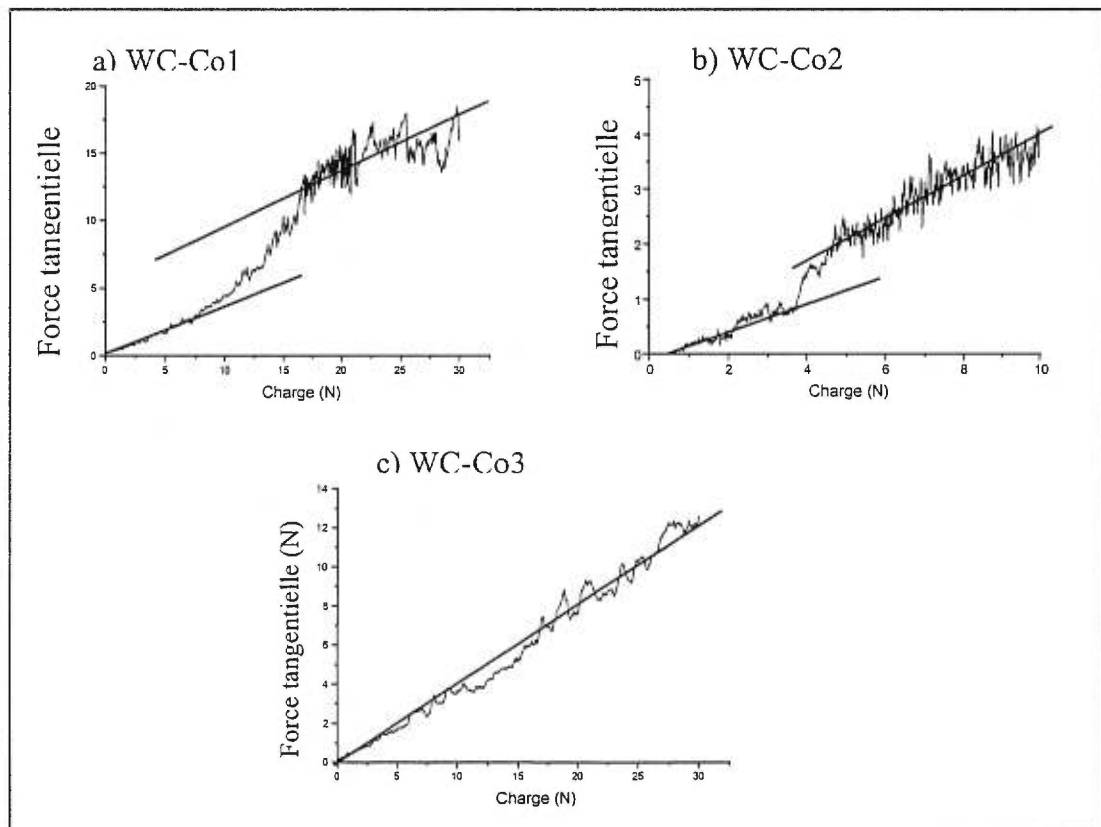


Figure 33 a) b) et c) : Force tangentielle en fonction de la charge appliquée lors du test de la rayure.

Dans le premier cas (WC-Co 1), on observe une rupture d'adhérence à 11.75 N ( $\pm 0.5$  N) pour un dépôt fait sur un substrat de WC-Co de rugosité moyenne, poli manuellement. Dans le deuxième cas (WC-Co 2), on observe le même type de rupture d'adhérence mais à 4.55 N ( $\pm 0.5$  N) cette fois, pour un substrat de WC-Co à faible rugosité, poli lui aussi mais gravé à l'acide et ayant subi la sursaturation. On observe dans les deux cas deux zones, la première moins bruyante que la seconde, qui correspondent respectivement au contact avec la couche puis avec le substrat. La limite d'adhérence se situe au début de la zone de transition entre ces deux états. On peut conclure que c'est la rugosité du substrat, autrement dit l'accrochage mécanique de la couche au substrat, qui est en grande partie à l'origine d'une meilleure adhérence.

La valeur de l'adhérence croît donc avec la rugosité macroscopique initiale du substrat. On notera que les substrats faiblement rugueux (WC-Co 2) sont beaucoup plus difficiles à graver. On remarque, comme attendu, une pente plus faible sur le spectre b) par rapport au spectre a), correspondant à une plus faible valeur du coefficient de frottement, avant et après délaminage, indicatif d'une plus faible rugosité du substrat (voir tableau XI).

Le spectre c) de la figure 33 montre le résultat obtenu pour une couche réalisée avec le pré-traitement au complet et dans les mêmes conditions de dépôt que les couches précédentes (4000 W, 800°C, 12 torr) sur un substrat de rugosité moyenne. Cette couche ne présente aucune altération sur toute la gamme de force de notre appareillage (0-30N).

Les trois dépôts ont été réalisés à des températures de substrat élevées (800°C), et les contraintes thermiques présentes dans la couches sont donc importantes. Malgré cela, les dépôts de type 3 (tableau X) sont bien adhérents sur les substrats de carbure de tungstène cimenté au cobalt qui ont été pré-traités, ceci sans couche intermédiaire et sans altérer les propriétés massives du substrat. C'est le réacteur fonctionnant à 915 MHz qui a permis de réaliser ces couches, démontrant ainsi que même à densité de puissance relativement faible (voir le chapitre 2) par rapport au réacteur à 2450 MHz, les couches présentent une très bonne gamme d'adhérence.

#### 4.3.2.1 Analyses réalisées sur du WC-Co

La figure 34 montre un ensemble de spectres micro-Raman enregistrées au fond de la trace laissée par la pointe à différentes positions sur substrat de WC-Co. On mesure la

position de la pointe en millimètre à partir du début du test<sup>20</sup>. On distingue clairement la présence de diamant jusqu'à 87 mm (pic à 1332  $\text{cm}^{-1}$ ). Au-delà de 95 mm, les spectres ne présentent plus la signature diamant, ce qui donne une valeur de charge critique de 9.5 N. La spectroscopie micro-Raman au fond de la rayure permet donc de vérifier la cohérence des résultats obtenus par l'émission des ondes acoustiques, par la mesure de la force tangentielle du test de la rayure et par les images MEB.

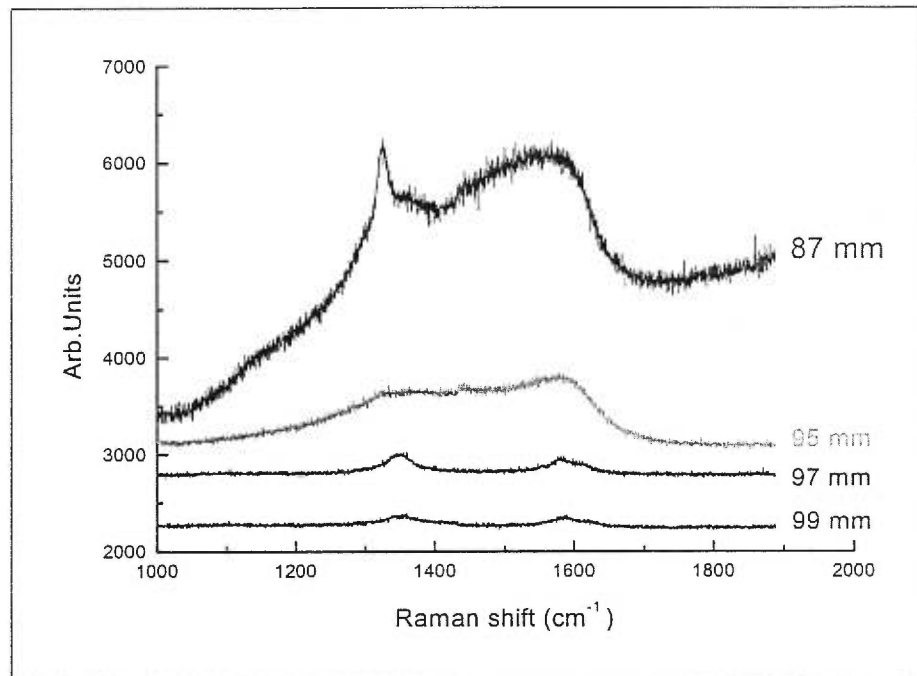


Figure 34 : Spectroscopie micro-Raman de l'intérieur de la trace laissée par le test de la rayure.

La pente en différentes parties du graphe de la force tangentielle (avant et après délaminage) permet d'obtenir les valeurs du coefficient de frottement de la pointe sur la couche. Dans le cas des substrats de faible rugosité macroscopique initiale, on retrouve bien une valeur du coefficient de frottement plus faible (0.42) alors qu'il est plus important (0.7) dans le cas des substrats de plus forte rugosité (voir tableau XI). Il est clair que le coefficient de frottement correspond au couple couche-plus-substrat et non au diamant massif qui a un coefficient de frottement proche de celui du téflon<sup>®</sup> (0.2).

<sup>20</sup> Dans le cas de cet échantillon, la charge croissante appliquée était de 10 N par cm.

Substrats	Coef. de frottement avant délamination	Coef. de frottement après délamination
WC-Co 1	0.4 ( $\pm 0.05$ )	0.7 ( $\pm 0.1$ )
WC-Co 2	0.3 ( $\pm 0.05$ )	0.42 ( $\pm 0.05$ )
WC-Co 3	0.4 ( $\pm 0.05$ )	

Tableau XI: Coefficient de frottement sur des échantillons de WC-Co ayant subi différents pré-traitements (voir tableau X), et dépôt.

#### 4.3.2.2 Analyses réalisées sur du molybdène

La rugosité d'origine des substrats de WC-Co industriels (rugosité moyenne) rend difficile l'évaluation de la densité de nucléation sur ce matériau. Par contre, sur les dépôts réalisés sur des substrats de même nature mais de plus faible rugosité (WC-Co 2), on observe un délamination presque spontané de la couche (4 N au mieux), ne permettant pas de relier l'adhérence à la densité de nucléation par exemple. Il a donc fallu procéder à l'étude de la densité de nucléation sur un matériau différent, de préférence métallique à cause du phénomène d'attraction de la boule de plasma par les métaux chauffés, et en l'occurrence, nous avons choisi le molybdène. Celui-ci présente moins de difficultés au dépôt que le WC-Co parce qu'il ne catalyse pas la phase non-diamant. En outre, son adhérence au diamant est faible, rendant possible l'évaluation de la force critique pour le délamination dans une gamme accessible à notre micro-rayeur. En effet, les valeurs de charge critique ne dépassent pas 25 N en moyenne, ce que l'on peut expliquer par les densités de nucléation mesurées (voir le tableau XII).

Température de dépôt :	Densité de nucléation : $N_D$	Adhérence :
800°C	$3.6 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$	25 N <sup>21</sup>
600°C	$9.0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$	2 N

Tableau XII : Densité de nucléation et adhérence en fonction de la température sur Mo.

<sup>21</sup> La valeur critique correspond au délamination de la couche obtenue avec le test de la rayure.

Les substrats de molybdène possèdent une faible densité de nucléation. En effet, il se forme un carbure dans les premiers instants du dépôt, suivi d'une forte diffusion du carbone du dépôt dans le carbure de molybdène (coefficient de diffusion :  $D = 10^{-11}$  cm/h contre  $D = 10^{-13}$  cm/h pour le carbure de tungstène (Réf.50)), conduisant à une faible densité de nucléation, de l'ordre de  $10^5/\text{cm}^2$  pour des substrats non traités et de l'ordre de  $10^9/\text{cm}^2$  à  $800^\circ\text{C}$ , dans notre réacteur (voir le tableau XII). À  $600^\circ\text{C}$ , la diffusion du carbone est plus faible qu'à  $800^\circ\text{C}$  mais la mobilité de surface des adatoms est aussi réduite, limitant fortement la nucléation. L'influence d'une plus grande densité de nucléation sur l'adhérence se fait bien sentir, qui passe de 2 N à  $600^\circ\text{C}$  à 25 N à  $800^\circ\text{C}$ . Alors qu'on s'attend à augmenter l'adhérence en déposant à basse température puisqu'on élimine les contraintes thermiques, il est en fait difficile d'obtenir des couches adhérentes à cause de la faible densité de nucléation et donc d'un plus faible accrochage de la couche au substrat. C'est pourquoi, en plus des pré-traitements habituels (poudres de diamant, sursaturation), il semble intéressant d'adapter notre traitement de sursaturation du WC-Co au molybdène pour limiter la diffusion du carbone pendant la période de nucléation. On pourrait aussi polariser le substrat comme le suggère nos observations. En effet, c'est peut être ce qui se produit naturellement dans notre réacteur où l'on observe des rugosités faibles de la couche diamant, mais des densités de nucléation en général supérieures à la moyenne. L'influence de la force pondéromotrice créée par l'hémisphère de plasma, qui accélère les ions en surface, est à rapprocher du procédé d'irradiation ionique qui conduit à une augmentation de l'adhérence (Réf. 52, 53).

## Références du chapitre 4

44. P.A. Steinmann, H.E. Hintermann, J. Vac. Sci. Technol. Vol. A7, 3 (1989) p 2267.
45. J.L. Vossen, in Adhesion measurements of thin films, and bulk coatings, Ed. K.L. Mittal, Philadelphie, ASTM, 1978.
46. P. Demarecaux, D. Chicot, J. Lessage, Journal of material science letters, Vol. 15 (1996) p 1377.
47. N. Nesládek, K. Vandierendonck, C. Quayehaegens, M. Kerhofs, L.M. Stals, Thin Solid Films, 270 (1995) p 184.
48. A novel technique for evaluating the integrity of diamond coating : substrate interfaces C.A. Brookes, E.J. Brookes, D.A. Tossel and L.Y. Zhang, 2<sup>nd</sup> International conference on the applications of diamond films and related materials. Ed. M. Yoshikawa & Co.
49. P. A. Steinmann and H. E. Hintermann, J. Vac. Sci. Technol, Vol. 7, 3 (1989).
50. *Nucleation and growth of low-pressure diamond*, B. Lux and R. Haubner, in Diamond and diamond-like films and coatings, Ed. R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, NATO, New York, 1991.
51. A.J. Perry, Scratch adhesion testing of hard coatings, Thin Solid Films, Metallurgical and protective coatings, 107 (1983) p 167.
52. E. Bloyet, P. Leprince, M. Llamas Blasco and J. Marec, Physics Letters, Vol. 83A, (1981) p 391.
53. N. Dilawar, R. Kapil, Brahamprakash, V.D. Vankar, D.K. Avasthi, D. Kabiraj, G.K. Mehta, Thin Solid Films, 323 (1998) p163.



## CONCLUSION

Nous avons étudié la synthèse du diamant polycristallin en couche mince en ayant présent à l'esprit les contraintes liées à son dépôt dans les conditions métastables du point de vue thermodynamique. Sur le plan pratique, nous nous sommes appuyés sur les trois réacteurs de dépôt de notre groupe. Notre manuscrit fait état des différentes méthodes d'analyse des couches diamant, en insistant sur la spectroscopie Raman qui s'avère être le diagnostic de choix, car elle nous renseigne sur la qualité cristalline, sur les contraintes, ainsi que sur la présence éventuelle d'impuretés dans ces couches. Nous avons souligné la limite quantitative de cette technique d'analyse quant à la pureté diamant des couches polycristallines.

Dans notre comparaison des réacteurs, nous avons insisté sur les paramètres opératoires comme la température de dépôt, le flux d'hydrogène, la densité de puissance, mais aussi sur le rôle de la densité de nucléation, en vue d'améliorer les conditions de dépôt ainsi que notre compréhension des phénomènes mis en jeu.

Les revêtements de diamant pour les applications mécaniques nécessitent l'utilisation de substrats durs comme le carbure de tungstène (WC-Co). Le problème principal est, dans ce cas, celui de l'adhérence. Nous avons consacré le chapitre 3 à cette question fondamentale. En premier lieu, nous y avons rappelé que l'adhérence microscopique dépend de la nature chimique des atomes mis en jeu. L'adhérence macroscopique dépend, quant à elle, de la qualité de la surface du substrat (absence d'impuretés, etc...), de la présence de l'hybridation  $sp^3$  du carbone à l'interface (qualité de l'interface), et de la quantité de points d'ancrage de la couche au substrat (densité de nucléation élevée). Un pré-traitement a été conçu par notre équipe pour empêcher la catalyse de la phase non diamant par le cobalt présent dans le substrat de carbure de tungstène (WC-Co). L'efficacité de ce pré-traitement par sursaturation de carbone a été validée par les analyses SPX avant traitement, après traitement, ainsi qu'après chauffage en conditions de dépôt pour deux températures du substrat (600°C et 800°C). La

migration du cobalt volumique vers la surface et la limitation de cette migration avec le pré-traitement de sursaturation ont été mises en évidence.

Au cours du chapitre 4, nous avons considéré différents moyens d'investigation de l'adhérence en termes de détachement. Des trois méthodes retenues, seul le test de la rayure s'est avéré concluant. Ce test, effectué sur des couches de diamant déposées sur des substrats de WC-Co qui ont subi le pré-traitement, a montré une nette amélioration de l'adhérence (>30N) par rapport aux substrats non traités. Notre pré-traitement s'avère un moyen efficace pour augmenter la densité de nucléation en limitant la diffusion en volume du carbone destiné à la formation de la couche. Il s'agit d'une avancée déterminante en ce qui concerne l'adhérence de couches de diamant sur WC-Co.

La limite supérieure de mesure de notre appareillage (test de la rayure) et la difficulté à évaluer la densité de nucléation sur WC-Co nous ont conduit à utiliser un autre matériau comme substrat, en l'occurrence le molybdène. Le dépôt adhère peu sur ce type de substrat, rendant possible la mesure de la force critique avec notre test de la rayure limité à 30N. Nous avons pu ainsi étudier l'effet de la température de dépôt et de la densité de nucléation sur l'adhérence sur ce substrat. Ainsi, la diminution de la température de dépôt ne conduit pas nécessairement à une amélioration de l'adhérence bien que les contraintes thermiques soient plus faibles. Par contre, nous avons mis en évidence une corrélation étroite entre un accroissement de la densité de nucléation et l'amélioration de l'adhérence.

La polarisation du substrat, parce qu'elle permet aussi d'augmenter la densité de nucléation, nous semble une avenue intéressante pour améliorer l'adhérence.