



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE METZ



MATERIAUX OPTIQUES PHOTONIQUE ET SYSTEMES
CNRS - FRE 2304

Supélec

THÈSE

présentée à l'Université de Metz
Ecole Doctorale : EMMA

par

Ali SOLTANI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20011015
Cote	S/M2 01/34
Loc	Magasin

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
en physique des matériaux et électronique
Spécialité : Plasma et Optoélectronique

**CROISSANCE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE HEXAGONAL ET
CUBIQUE PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA
CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUES**

Soutenance publique prévue le 8 novembre 2001 à l'amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

D. BOUCHIER
F. LEVY

Directeur de Recherches au CNRS, IEF-Orsay
Professeur à l'EPFL, Lausanne (Suisse)

Examineurs :

P. ALNOT
C. CARABATOS-NEDELEC
M.A. DJOUADI
P. THEVENIN
A. BATH

Professeur à l'Université Henri-Poincaré, Nancy I
Professeur à l'Université de Metz
Maître de Conférences à l'ENSAM de Cluny
Maître de Conférences à l'Université de Metz (co-directeur de thèse)
Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)



UNIVERSITE DE METZ



Supélec

MATERIAUX OPTIQUES PHOTONIQUE ET SYSTEMES
CNRS - FRE 2304

THÈSE

présentée à l'Université de Metz
Ecole Doctorale : EMMA

par

Ali SOLTANI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ
en physique des matériaux et électronique
Spécialité : Plasma et Optoélectronique

**CROISSANCE DE FILMS MINCES DE NITRURE DE BORE HEXAGONAL ET
CUBIQUE PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTE PAR PLASMA
CARACTERISATIONS OPTIQUES ET ELECTRIQUES**

Soutenance publique prévue le 8 novembre 2001 à l'amphithéâtre de Supélec, devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

D. BOUCHIER
F. LEVY

Directeur de Recherches au CNRS, IEF-Orsay
Professeur à l'EPFL, Lausanne (Suisse)

Examineurs :

P. ALNOT
C. CARABATOS-NEDELEC
M.A. DJOUADI
P. THEVENIN
A. BATH

Professeur à l'Université Henri-Poincaré, Nancy I
Professeur à l'Université de Metz
Maître de Conférences à l'ENSAM de Cluny
Maître de Conférences à l'Université de Metz (co-directeur de thèse)
Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université de Metz au laboratoire Matériaux Optique, Photonique et Systèmes (MOPS) dirigé par M. le Pr. Marc Fontana, au sein du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides (CLOES). Je lui exprime mes remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

La direction de ce travail a été assurée par M. Armand Bath et M. Philippe, Professeur et M. Philippe Thévenin, MCF à l'Université de Metz, auxquels j'exprime ma plus vive reconnaissance. Leur compétence scientifique, pédagogique et leur rigueur m'ont permis de mener à bien ce travail. Je leur adresse un remerciement tout particulier pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de cette thèse et la convivialité de nos rapports.

Messieurs Daniel Bouchier, Directeur de Recherche à l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF, Paris XI) et Francis Lévy, Professeur à L'Ecole Polytechnique de Lausanne (EPFL), m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'en être les rapporteurs. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à M. Mohamed Abdou Djouadi, MCF à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers de Cluny (ENSAM), qui a accepté d'examiner et de participer à la commission d'examen ainsi que pour son soutien et ses encouragements tout au long de ces deux dernières années. J'ai pu apprécier sa rigueur scientifique et ses qualités humaines.

J'exprime toute ma gratitude à M. Constantin Carabatos-Nédelec, Professeur à l'Université de Metz, pour nos discussions fructueuses, le plaisir de nos échanges, d'avoir accepté de juger ce mémoire et d'avoir participé au jury.

Je remercie également M. Patrick Alnot, Professeur à l'Université Henri Poincaré (NancyI) qui a accepté de juger ce travail et d'avoir présidé le Jury de soutenance.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à cette recherche, à l'équipe technique dirigée par M. Jean-Claude Petit et aux différents membres et ex-membres des laboratoires qui ont contribué à la bonne ambiance de travail.

Enfin un grand merci à tous ceux qui me sont chers et qui ont su être présents dans les moments les plus difficiles : M. Mohamed Lamine Madjet, A. Fakhrdine, P. Pounet, M. Corbic... ainsi que ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien constant sans quoi rien n'aurait pu être fait.

“La perfection n’est jamais dans les hommes mais parfois dans leur intention”

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur le nitrure de bore	
I - Introduction	4
II - Variétés allotropiques et propriétés du BN	7
II - 1. Les différentes variétés allotropiques	8
II - 1.1 Le nitrure de bore hexagonal (h-BN)	8
II - 1.2 Le nitrure de bore rhomboédrique (r-BN)	9
II - 1.3 Le nitrure de bore wurtzite (w-BN).....	10
II - 1.4 Le nitrure de bore cubique c-BN	10
II - 2. Principales propriétés du nitrure de bore	12
III - Applications potentielles et effectives du BN	13
III - 1. Applications du BN hexagonal	13
III - 2. Applications du BN cubique	14
IV - Les différents procédés de croissance de films minces	15
IV - 1. Le Dépôt Chimique en phase Vapeur CVD	17
IV – 1.1 Dépôt Chimique En Phase Vapeur Conventionnel.....	17
IV – 1.2 Dépôt Chimique En Phase Vapeur à Basse Pression.....	18
IV – 1.3 Dépôt Chimique En Phase Vapeur Assisté Par Plasma.....	18
IV – 1.4 Dépôt Chimique En Phase Vapeur Assisté Par Laser.....	19
IV – 1.5 Autres techniques CVD développées	19
IV – 1.6 Les précurseurs de bore pour les procédés	20
IV - 2. Le Dépôt Physique En Phase Vapeur (PVD)	21
IV - 3. Bilan des techniques CVD et PVD	24
V - Observations expérimentales relatives à la structure des couches de c-BN.....	28
VI - Mise en évidence des conditions de croissance de c-BN	30
VI - 1. Paramètres	30
VI - 1.1 Le bombardement ionique	30
VI - 1.2. Effet de la température	34

VI - 2. Faits expérimentaux : récapitulatif.....	38
VI - 3. Les modèles physiques de la synthèse du c-BN.....	42
VI - 3.1 Le modèle de subplantation “The Subplantation Model”.....	43
VI - 3.2 Le modèle des contraintes “The Stress Model”.....	44
VI - 3.3 Bilan des modèles les plus plausibles.....	46
VII - Mécanismes de nucléation du c-BN	47
VIII - Exemple de solutions proposées	54
IX - Synthèse des résultats	55
X - Conclusion.....	56
Références bibliographiques	

Chapitre II : Dispositif d'élaboration & techniques d'analyses des films élaborés

I – Introduction.....	65
II - Le banc de dépôt PECVD microonde	65
II - 1. La source micro-ondes	65
II - 2. Les porte-substrats	67
II - 2.1 Le porte substrat chauffant	67
II - 2.2 Le second porte échantillons	68
II - 3. Le sas d'introduction	68
II - 4. Le bâti de contrôle	69
II - 5. Le système de pompage	69
II - 6. Lignes à gaz et barboteur	69
II - 6.1 Description	69
II - 6.2 Choix de la température du barboteur	70
II - 6.3 Détermination et contrôle du flux de BDMA	71
II - 7. Le système d'autopolarisation RF	72
II - 8. Procédure expérimentale de dépôt	74
II - 8.1 Nettoyage du réacteur in-situ	74
II - 8.2 Pré-traitement des échantillons	75
II - 8.3 Mise en place des échantillons	75
II - 8.4 Procédure de dépôt.....	75
II - 9. Contrôle in-situ du dépôt : La réflectométrie laser.....	76

III - Techniques de caractérisation	77
III - 1. Mesure gravimétrique	78
III - 2. Détermination des contraintes dans les films minces	78
III - 3. Spectroscopie Micro-Raman (MR)	80
III - 4. Spectroscopie Infrarouge	81
III - 5. Ellipsométrie dans le visible	83
III - 6. Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	84
III - 7. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	85
III - 8. Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM).....	86
III - 9. Microscopie à Force Atomique (AFM)	86
III - 10. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	87
IV - Techniques électriques	90
IV - 1. Elaboration des structures de tests	90
IV - 2. Mesures Courant-Tension I(V)	91
IV - 3. Techniques de mesures C(V)	92
IV - 3.1 Capacité-Tension Haute-Fréquence (C(V)-HF)	92
IV - 3.2 Capacité-Tension Quasi-Statique (C(V)-QS)	93
IV - 3.3 Banc de mesures C(V)	94
IV - 4. Dispositif de mesure sous humidité contrôlée.....	95
IV - 4.1 Notions sur l'humidité.....	95
IV - 4.2 Présentation de l'expérimentation.....	95
IV - 4.3 Choix de la température de l'enceinte.....	99
V - Dispositif pour les recuits	99
Références bibliographiques.....	101

Chapitre III : Etude des paramètres de dépôts

I - Paramètres de dépôt	102
II - Etude des paramètres de dépôt pour l'obtention de la phase hexagonale	102
II - 1. Classification des échantillons.....	102
II - 2. Etude des paramètres de dépôts conduisant à des films instables.....	103
II - 3. Etude des paramètres de dépôt pour l'obtention de films stables.....	106
II - 3.1 Température.....	106
II - 3.2 Débit de BDMA.....	107
II - 3.3 Puissance plasma.....	108
II - 3.4 Pression dans le réacteur.....	110
III - Synthèse de la phase cubique	110
IV - "Diagramme de phase PECVD" : Puissance microondes/autopolarisation RF ...	111
V - Echantillons cités dans ce mémoire	112
VI - Conclusion	113
Références bibliographiques.....	114

Chapitre IV : Propriétés optiques de films minces de BN

I - Analyse par spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)	115
I - 1. Etude de l'échantillon A (sous stœchiométrie)	115
I - 2. Etude de l'échantillon B (porosité)	117
I - 3. Comparaisons des gaps optiques.....	119
I - 4. Essai d'interprétation.....	120
I - 5. Conclusion.....	120
II - Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR)	121
II - 1. Modes de vibration optique des différentes phases du nitrure de bore.....	121
II - 2. Etude de la phase cubique.....	123
II - 2.1 Présentation.....	123
II - 2.2 Paramètres optiques du c-BN.....	123
II - 2.3 Détermination quantitative des différentes phases mixées.....	126
II - 2.4 Mise en évidence des modes LO.....	127
II - 2.5 Evolution de certains films dans le temps.....	128

II - 3. Etude de la phase hexagonale.....	129
II - 3.1 Présentation.....	129
II - 3.2 Mesure de l'épaisseur et quelques caractéristiques des films.....	130
II - 3.3 Constantes optiques du h-BN massif.....	131
II - 3.4 Cas d'un film épais en transmission	133
II - 3.5 Détermination de l'orientation de l'axe optique.....	134
II - 3.6 Modélisation du film mince: fonction diélectrique effective.....	134
II - 3.7 Cas particuliers ($\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$).....	136
II - 3.8 Etude expérimentale des spectres en réflexion et transmission.....	140
II - 3.81 Axe optique dans le plan du substrat.....	140
II - 3.82 Axe optique perpendiculaire au substrat.....	142
II - 3.83 Orientation quelconque de l'axe optique.....	143
II - 3.9 Modèle de Schubert.....	146
III - Spectroscopie des lignes noires (m-lines)	147
IV - Spectroscopie Micro-Raman (MR)	148
IV - 1. Analyse du nitrure de bore hexagonal.....	148
IV - 2. Effet du recuit sur les films minces de h-BN.....	149
IV - 3. Etude du c-BN par spectroscopie MR.....	150
IV - 3.1 Spectre Raman du c-BN massif HPHT.....	151
IV - 3.2 Spectres MR d'une couche épaisse de c-BN HPHT.....	151
IV - 3.3 Spectres MR de films minces de c-BN.....	152
IV - 3.4 Etude théorique.....	154
IV - 3.41 Rappel du modèle de corrélation spatial: Analyse Raman du désordre.....	154
IV - 3.42 Confinement du mode LO.....	156
IV - 3.43 Application aux films épais (BN-HPHT) et minces	158
V - Analyse par ellipsométrie spectroscopique dans le visible.....	160
VI - Analyse de surface.....	161
VI - 1. Analyse AFM de la surface d'un film de nitrure de bore cubique.....	161
VI - 2. Analyse AFM de la surface d'un film de nitrure de bore hexagonal	161
VII - Analyse physico-chimique: XPS appliqué à h-BN et à c-BN.....	162
VIII - Conclusion.....	164
Références bibliographiques.....	166

Chapitre V : Propriétés électriques des films minces de BN

Introduction.....	168
I - Mesures capacité-tension C(V)	168
I - 1. Film mince de h-BN.....	170
I - 2. Films minces de c-BN.....	172
I - 3. Calcul de la densité d'états d'interfaces.....	173
II - Mesures courant-tension I(V).....	174
II - 1. Résistivités des films minces de h-BN.....	174
II - 2. Résistivités des films de c-BN.....	176
II - 3. Conductivité électrique en fonction de la température.....	176
III - Etude de l'influence du taux d'humidité sur le BN.....	179
III - 1. Résultats expérimentaux.....	180
III - 1.1 Films de h-BN sous humidité contrôlée.....	180
III - 1.2 Commutation de seuil observée dans les structures test h-BN.....	181
III - 1.3 Dépendance suivant la polarité des caractéristiques en commutation..	184
III - 1.4 Influence de la nature du substrat.....	185
III - 1.5 Discussion.....	185
III - 2. Propriétés électriques des films de BN cubique.....	188
IV - Conclusion.....	190
Références bibliographiques.....	191
 Conclusion générale.....	 193

Introduction générale

Il est possible de distinguer deux formes structurales du BN que sont ses formes hexagonale et cubique, respectivement analogue au graphite et au diamant. La maîtrise de l'élaboration de ces deux formes constituent l'axe de recherche dans notre groupe, en vue de leurs applications en tant que guide d'ondes pour l'optique, dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface ("SAW: Surface Acoustic Waves") et en tant que détecteur nucléaire. En effet, les propriétés exceptionnelles du c-BN offrent indiscutablement des potentialités d'applications industrielles relevant de la mécanique, de l'optique ou encore de l'électronique, pour peu que sa synthèse puisse être contrôlée et se faire à grande échelle. Parmi ces propriétés remarquables, une résistivité et une vitesse de propagation élevées des ondes acoustiques de surface se révèlent être capitales pour la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface. Ces dispositifs sont utilisés en tant que résonateurs, filtres pour les télécommunications hautes fréquence ($>1\text{GHz}$) ou encore comme capteurs. L'élaboration des films de c-BN destinés à des applications dans les filtres à ondes acoustiques de surface doit donc être l'objet d'un soin particulier et nécessite une bonne maîtrise du procédé de croissance CVD.

Durant une dizaine d'années environ, notre équipe s'était intéressée à l'élaboration et à l'étude des films mince de h-BN comme isolant de grille, en vue de la réalisation de transistors à effet de champ à grille isolée (MISFET) sur des substrats fragiles tel que InP. Ceci nécessitait un dispositif de dépôt doux de diélectriques, d'où la mise en œuvre de notre technique PECVD. Bien qu'ayant obtenu des résultats encourageants, les propriétés électriques de l'interface h-BN/InP n'ont pas satisfait les conditions permettant d'atteindre les objectifs visés (dernières thèses soutenues sur ce sujet en 1997).

Par ailleurs, plusieurs équipes françaises se sont penchées sur l'élaboration de films minces de c-BN. Ces équipes (l'IEF de Paris XI et le LABOMAP de l'ENSAM de Cluny) ont réussi à synthétiser du nitrure de bore cubique (c-BN) par différentes méthodes PVD. Leurs travaux ont contribué à une meilleure compréhension de la croissance du c-BN. Ils ont d'une part établi l'influence de la distribution de contrainte et de la densité des films sur le changement de phase h-BN $\rightarrow$ c-BN et d'autre part, étudié de manière fine la surface, le volume et l'interface des films.

Au vu de ces travaux, le challenge était d'élaborer des films de c-BN par CVD bien que jusqu'alors, cette méthode ait donné de moins bons résultats. Pour ce faire, il nous a été nécessaire d'adapter notre bâti de dépôt pour se rapprocher au mieux des conditions expérimentales établies par PVD.

Dans un premier temps, nous avons répertorié les paramètres de dépôt permettant de s'affranchir du problème des contaminations et d'adhérence des couches, et précisé les domaines d'obtention de film de h-BN et c-BN.

La spectroscopie infrarouge en incidence normale et la méthode la plus couramment utilisées pour identifier les phases présentes dans un film de BN. Cependant, elle ne donne accès qu'aux modes TO. Pour accéder aux modes LO qui permet une analyse plus fine des films, l'ellipsométrie infrarouge s'est avérée être une excellente méthode. Dans l'impossibilité de l'utiliser et afin d'obtenir les mêmes informations en IRTF, nous avons mis au point un dispositif permettant de travailler en incidence oblique sous lumière naturelle ou polarisée.

De plus, pour confirmer et compléter ces mesures optiques, nous avons aussi effectué des mesures en spectroscopie Raman, nous avons pu simuler les spectres obtenus au moyen du modèle de corrélation spatiale. En plus de ces analyses, nous avons utilisé la spectroscopie et UV-Visible pour remonter au gap optique et avoir une idée de la porosité des couches.

Du fait de la mauvaise adhérence et de la mauvaise qualité électrique des films de c-BN obtenus par PVD, la caractérisation électrique a été une voie très peu explorée. Etant un large champ d'investigation, nous nous y sommes investi.

Très vite, il s'est posé un problème de reproductibilité des mesures. En effet, nous avons constaté que le taux d'humidité et la nature des électrodes métalliques, perturbaient de manière significative les mesures électriques. Pour éviter ces fluctuations, il nous a été nécessaire de mettre au point un dispositif et une procédure permettant un contrôle strict des conditions de mesures (taux d'humidité, température, fréquences de mesures...).

Nous avons divisé ce travail en cinq parties. Dans un premier chapitre, nous présentons l'état des recherches sur la synthèse de l'élément BN sous forme de couches minces et des mécanismes responsables de sa formation. Un second chapitre est consacré à la description des techniques utilisées et/ou mises en œuvres afin d'élaborer les films minces, puis de les caractériser. Nous décrivons les améliorations techniques qui ont permis de maîtriser les conditions de dépôt favorables à la réalisation de films de nitrure de bore hexagonal de bonne qualité, reproductibles, homogènes et d'épaisseur notable, et à élaborer la

phase cubique. Dans un troisième chapitre, nous exposerons l'influence des paramètres de dépôt sur les couches élaborées pour alors en ressortir les paramètres pertinents permettant la croissance des différentes phases du BN. Le chapitre IV traite des propriétés optiques des films minces de nitrure de bore élaborés en relation avec les propriétés du matériau massif. L'UV-Visible nous permettra d'apprécier la qualité optique de nos couches h-BN. Nous présenterons des méthodes originales avec la technique infrarouge quant à la description structurale du BN. En complément à ces résultats, l'utilisation de la spectroscopie MicroRaman nous permettra une exploitation plus large des spectres en intégrant la taille des cristallites et l'effet des contraintes intrinsèques dans les films. Enfin, un dernier chapitre décrira les propriétés électriques des films de h-BN et c-BN et démontrera l'influence non-négligeable de l'humidité sur les couches déposées.

Chapitre I

*Généralités sur le
Nitrure de Bore*

I - Introduction

La clé de la technologie moderne réside dans la maîtrise de la production de matériaux nouveaux applicables à la microélectronique ou aux micro-systèmes. Aujourd'hui, les techniques de caractérisation permettent une meilleure compréhension de la physique des surfaces et par conséquent de choisir les matériaux les plus prometteurs en fonction des propriétés désirées. Ainsi, l'ensemble des phénomènes bidimensionnels peut être optimisé par traitement chimique ou physique (oxydation plasma, nitruration plasma, implantation ionique) ou par dépôt de films minces.

Parmi toutes les propriétés demandées à un matériau comme la stabilité chimique, la résistance à la corrosion, la résistance électrique etc.... la dureté est aujourd'hui une préoccupation première pour toutes les sciences des matériaux notamment pour tout ce qui concerne l'intrusion de corps étrangers (ou autres phénomènes encore) et par voie de conséquence, participe à toutes les propriétés mécaniques ou non du matériau.

C'est à partir de résultats théoriques⁰ que la communauté scientifique s'est orientée vers les matériaux *super durs** (figure I.1). Ces derniers résideraient dans le système B/C/N et devraient donner des résultats aussi bons que ceux du diamant voire meilleurs encore. En plus du diamant, nous pouvons disposer, dans cette classe de matériaux super durs, du carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et du nitrure de bore cubique (c-BN). Cependant, un effort a aussi été entrepris pour synthétiser de nouveaux type de matériaux dérivés tels les nitrures de carbone ou des composés ternaires de type $B_xC_yN_z$ (figure I.2).

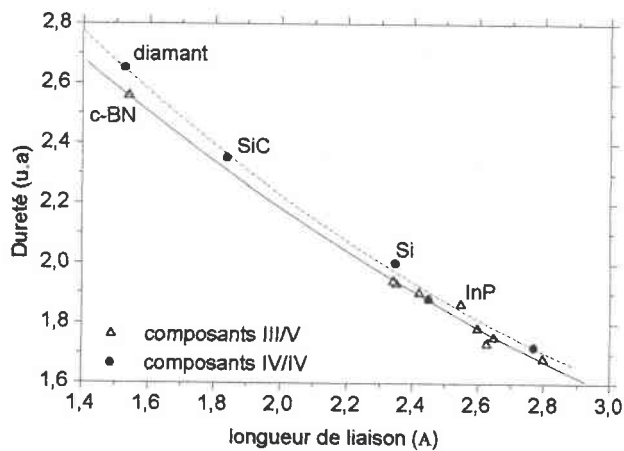


Figure I.1: Dépendance de "la dureté" en fonction de la longueur de la liaison pour les matériaux IV/IV et III/IV⁰.

Il n'existe pas de corrélation directe, applicable à tous les matériaux, entre la dureté et le paramètre de maille, mais il est trouvé empiriquement, sans raison physique apparente, que pour les matériaux libres de défauts et isotropes, que ces deux paramètres sont proportionnels.

* "Super dur" est bien entendu un terme arbitraire. Est considéré comme tel, tous les matériaux dont la dureté, selon l'échelle de Mohs, est supérieure à 9 (9,5 pour c-BN et 10 pour le diamant).

C'est pourquoi, la dureté reliée à la longueur de la liaison entre les atomes, permet de donner une excellente idée de la qualité d'un matériau.

Le nitrure de bore (BN) est un composé binaire formé par les premiers éléments des colonnes IIIB et VB du tableau périodique des éléments qui encadrent le carbone. Il est isoélectronique du carbone et est le composé le plus léger du groupe III-V. Cet aspect lui confère des structures cristallines similaires à celles du carbone et par conséquent, des propriétés très semblables. Le carbone diamant et le nitrure de bore cubique ont un paramètre de maille très similaire, loin devant celui du SiC et bien plus encore que les composés tels que le Si, ZnS ou encore InP. Les groupes B-N et B=N ont des propriétés chimiques similaires voir meilleures que celles de leurs analogues carbonés, respectivement C-C et C=C. Dans ce contexte, les matériaux covalents ayant une dureté élevée, sont caractérisés par une petite longueur de liaison et une faible ionicité. Dans l'état de nos connaissances, parmi les matériaux les plus durs, on trouve en particulier ceux combinant l'un ou plusieurs de ces trois éléments : le bore (B), le carbone (C) et l'azote (N). Dans un premier temps, seuls le diamant et le nitrure de bore cubique (c-BN) ont été considéré comme super durs mais depuis 1989, Liu et Cohen¹ ont proposé, à partir de considérations théoriques, d'autres phases mixées tout aussi prometteuses (figure I.2) tels que le carbure de bore (B_4C), le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) ou l'hypothétique β - C_3N_4 .

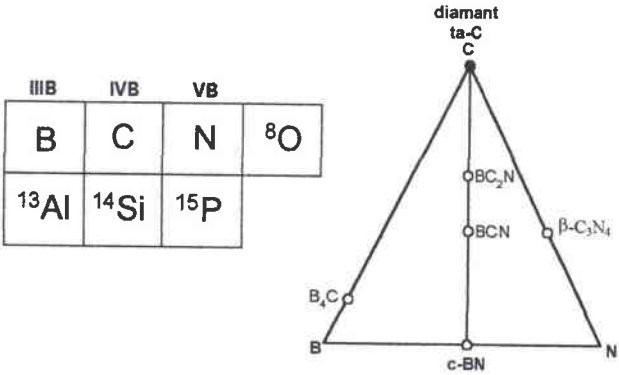


Figure I.2: Extrait du tableau périodique et matériaux super durs dans le système B/C/N (à droite).

Cependant de nombreuses difficultés subsistent quant à l'élaboration des deux matériaux les plus prometteurs sous forme de films minces: le carbone diamant et le BN cubique (c-BN). De nombreux efforts se sont portés depuis plus de 20 ans pour essayer d'en maîtriser l'élaboration en vue d'applications industrielles. Les différentes techniques utilisées pour leurs synthèses ont de nombreux points communs et la connaissance des processus responsables de leur formation pourrait être utilisé pour fabriquer de nouveaux matériaux super-durs (B/C/N). Cependant, actuellement la fabrication de ces deux matériaux a un degré d'avancement différent. En effet, on ne maîtrise pas l'élaboration des films de c-BN comme

celui des films de diamant. L'objet de ce chapitre est de donner le point de la recherche sur le c-BN et des mécanismes responsables de sa formation.

L'un des points différents le plus marquant entre c-BN et le diamant, est la nature partiellement ionique de la liaison azote-bore. L'ionicité du BN est aussi corrélée à une dureté plus faible que celle du carbone diamant.

Le graphite est thermodynamiquement stable sous les conditions normales de température et de pression (CNTP), alors qu'il est métastable pour le carbone diamant. Ce comportement semble être le même pour le nitrure de bore avec ses phases analogues, mais reste toutefois encore sujet à discussion.

Le vaste champ d'applications auquel se prêtent les différentes variétés allotropiques du BN a motivé de nombreuses recherches pour les synthétiser.

En dépit des progrès obtenus au cours de ces dernières années, une barrière technologique significative reste à surmonter pour parvenir à la commercialisation de films minces de c-BN. Néanmoins, des films de BN ayant plus de 90% de la phase cubique se font maintenant beaucoup plus fréquemment par différentes techniques et notre compréhension des paramètres qui contrôlent la sélection des phases du système B-N a considérablement évolué, particulièrement par l'énorme contribution des méthodes de dépôt physique (PVD). Cependant, notons au passage les difficultés majeures rencontrées pour déposer des films épais adhérents de bonne qualité. Sur ce point, des phases non-cubique ont tendance à se former avant la nucléation du c-BN provoquant ainsi l'appauvrissement de la cristallinité et d'autres problèmes que l'on détaillera par la suite. Pour l'exemple, expliquer la raison pour laquelle de temps à autre et pour les mêmes conditions de dépôt, une adhérence (donc la longévité du film) satisfaisante n'est pas toujours observée. Trouver des "subterfuges" afin de pallier aux problèmes de contraintes croissant avec l'épaisseur du film et les problèmes de nucléation du c-BN^{2,3}. En effet, la pauvre cristallinité et les faibles vitesses de croissance empêchent pour l'instant la réalisation de tout type d'applications. Ceci a motivé des recherches avec une multitude de techniques de dépôt différentes pour tenter de parvenir à l'objectif recherché.

II - Variétés allotropiques et propriétés du BN

Tout comme le diamant, les propriétés physico-chimiques du BN sont fortement corrélées à sa structure cristalline.

Deux voies de synthèse sont actuellement développées pour élaborer le nitrure de bore cubique. Celle qui met en jeu des hautes pressions et hautes températures (HPHT), principalement utilisée pour préparer des grains de taille moyenne (50-100 μm)⁴ ou des monocristaux pouvant atteindre 3 mm. On peut retrouver dans la **figure I.3** quelques résultats que nous avons regroupé sur la synthèse des différentes phases du BN en fonction de la pression et de la température.

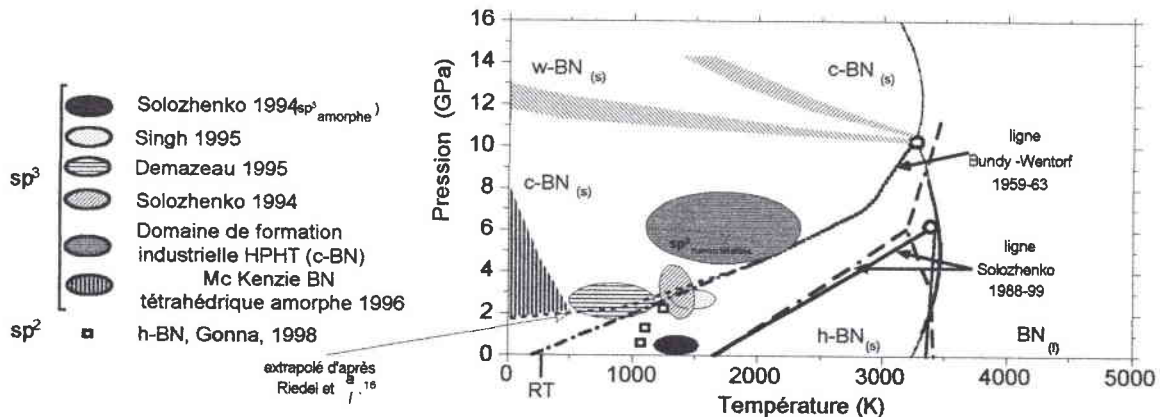


Figure I.3 : Diagramme de phase du nitrure de bore : - - - Courbe d'équilibre de Bundy & Wentorf, Courbe d'équilibre de R. Riedel⁵.

Le diagramme de phase où l'on a regroupé plusieurs résultats d'auteurs différents reste aujourd'hui encore sujet à discussion. Effectivement, les premiers diagrammes indiquaient que la phase hexagonale est thermodynamiquement stable à pression et température ambiante, tandis que le c-BN était stable uniquement dans la zone des hautes pressions. Dans cette zone, la nucléation du c-BN serait spontanée. Cette représentation est remise en cause car des expérimentations et des calculs numériques suggèrent que la courbe d'équilibre soit décalée vers les basses pressions. La phase cubique pourrait ainsi être la phase stable à température et pression ambiantes.

Le second type de synthèse correspond à utiliser des techniques de dépôt physique ou chimique assisté par faisceaux d'ions afin de l'élaborer sous forme de films minces.

Tout comme le carbone, le BN présente deux états d'hybridation, à partir desquels on peut les classer en deux catégories selon leur dureté respective :

- Les phases douces du nitrure de bore, dont la cohésion se fait par des liaisons d'hybridation de type sp^2 , sont peu denses. On y distingue la forme hexagonale (h-BN) qui est isotype du graphite, ainsi que la forme rhomboédrique (r-BN) qui est très peu étudiée, donc peu connue. Selon les défauts cristallins, on y trouve aussi les structures turbostratique et amorphe.
- Les phases dures du nitrure de bore, formées par des liaisons d'hybridation sp^3 , constituent les structures denses du BN. Ces structures peuvent être décrites comme un empilement de tétraèdres dont les liaisons entre chaque atome sont de type sp^3 . Elles se composent de la

forme de type wurtzite (w-BN), très peu décrite dans la littérature, ainsi que celle de type zinc-blende (c-BN) qui est l’analogue par excellence du carbone diamant.

		a (nm)	c (nm)	Groupe d'espace
Phases douces	h-BN	0,2504	0,6789	P6 ₃ /mmc
	r-BN	0,2507	1	R3m
Phases dures	w-BN	0,2556	0,4175	P6 ₃ mc
	c-BN	0,3615	0,3605	F43m

Table I.1: Paramètres de mailles du réseau cristallin de nitrure de bore hexagonal, rhomboédrique, wurtzite et cubique.

II - 1. Les différentes variétés allotropiques

II - 1.1 Le nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Parmi les structures douces du BN se trouve la phase hexagonale dont la séquence des plans cristallins suit le schéma ABAB... La maille hexagonale du nitrure de bore est constituée d’un empilement de plans d’hexagone B₃N₃ suivant l’axe c (0001) où chaque atome de bore est lié, dans le même plan, à trois atomes d’azote et réciproquement. Le plan B étant déduit du plan A par une rotation de 60°.

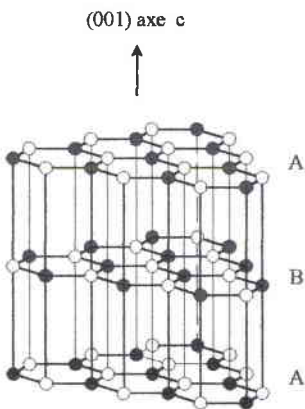


Figure I.4: Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal.

Le nitrure de bore hexagonal (dit graphite blanc) noté h-BN (ou α-BN), est un composé lamellaire très anisotrope de structure cristallographique voisine de celle du graphite; alors que ce dernier est un semi-métal, h-BN est un isolant électrique.

A l’intérieur de chaque plan, l’hybridation entre les orbitales atomiques est de type sp^2 , ce qui assure un lien fort entre les atomes d’un même feuillet (liaisons covalentes). Par contre, entre les feuillets, les liaisons sont de type Van der Waals et donc très faibles, ce qui explique la plus grande compressibilité de ces structures selon l’axe optique “c” ainsi que son caractère lubrifiant.

Une des conséquences de la nature partiellement ionique de la liaison azote-bore est que dans le cas du graphite, les électrons π sont délocalisés avec les 4 atomes avoisinants, alors que

dans le cas de h-BN, ils sont plus localisés autour des atomes d'azote. C'est pourquoi, le graphite est conducteur électrique, pas le BN.

Notons qu'il est possible d'obtenir suivant les conditions de synthèse, du nitrure de bore amorphe avec des caractéristiques turbostratiques proches de celles du h-BN parfois appelé "BN-like" (puisque calqué des films de "diamond-like"): le BN turbostratique est caractérisé par un certain désordre dans la couche hexagonale le long de l'axe "c"¹⁹⁰.

h-BN peut être produit à haute température ($T \geq 1000\text{K}$) et basse pression ($P \leq 1000\text{ kPa}$) (figure 1.3). Dans l'industrie, il est préparé par pressage à chaud de poudre de nitrure de bore obtenu par synthèse métallurgique classique aux hautes températures (par exemple: acide borique et urée à 1000°C) ou par croissance CVD. Ce même matériau, moulé à chaud est appelé BN pressé à chaud (Hot-Pressed BN). Celui obtenu par croissance CVD est appelé PBN (Pyrolytic BN). Les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux sont souvent différentes. En général les propriétés physiques et chimiques du PBN sont considérées comme les plus représentatives de la qualité du nitrure de bore, en raison de l'absence de ligands et d'une meilleure cristallinité. La couleur blanche opaque obtenue pour des échantillons macroscopiques est généralement due à des impuretés et des défauts.

II - 1.2 Le nitrure de bore rhomboédrique (r-BN)

La structure rhomboédrique est proche de la structure hexagonale. Beaucoup moins connue, elle est constituée également de plans B_3N_3 identiques à ceux du h-BN avec un empilement le long de l'axe c de type ABCABC... où les passages $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow C$ sont obtenus par translation de vecteur $(1, 1, 1/3)$ suivant l'axe c.

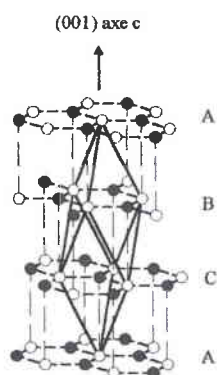


Figure 1.5: Structure cristalline du nitrure de bore rhomboédrique.

Cette structure a été obtenue sous forme de petits cristaux à hautes pressions et hautes températures (HTHP) ou encore sous forme de couche mince (CVD assisté par ions).

Malgré les différences significatives dans leurs structures cristallines, la structure électronique du r-BN est très similaire à celle du h-BN⁶.

II - 1.3 Le nitrure de bore wurtzite (w-BN)

La phase wurtzite peut être décrite comme un empilement de tétraèdres dont les liaisons entre chaque atome sont de type sp^3 , tout comme le nitrure de bore cubique.

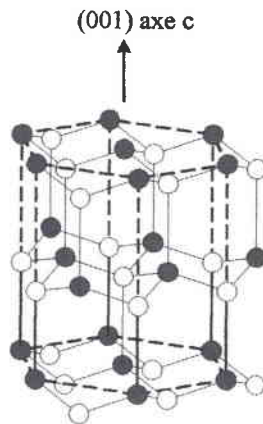


Figure I.6: Structure cristalline du nitrure de bore wurtzite.

Il provient d'une déformation de la maille hexagonale. En effet, l'espace entre les plans dans le h-BN peut être réduit par une compression sous haute pression avec une déformation des hexagones, ce qui conduit à un changement d'hybridation $sp^2 \rightarrow sp^3$. Lorsque du h-BN est soumis à une série de chocs compressifs, la phase wurtzitique a toujours été observée avant l'apparition de la phase cubique.

Dans l'industrie, le nitrure de bore wurtzite (noté w-BN ou γ -BN) synthétisé, est composé généralement de cristallites de très petites tailles. Il est métastable dans les conditions normales de température et de pression (CNTP). Sa densité théorique est de $3,48 \text{ g.cm}^{-3}$ ⁷.

II - 1.4 Le nitrure de bore cubique c-BN

Le nitrure de bore cubique (noté c-BN ou β -BN) cristallise dans la structure zinc-blende. Les atomes d'azote constituent un réseau cubique à faces centrées et les atomes de bore se logent dans les sites tétraédriques. Chaque atome de bore est situé au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'azote, et inversement. Théoriquement, sa densité est de $3,45 \text{ g.cm}^{-3}$. Le composé BN n'existe pas à l'état naturel, contrairement aux éléments carbonés, c'est un pur produit synthétique.

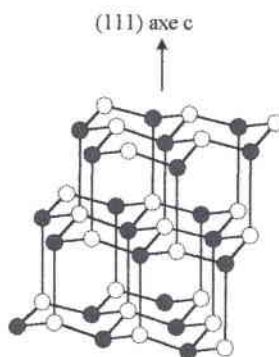


Figure I.7: Structure cristalline du nitrure de bore cubique.

La transition de la phase sp^2 à sp^3 nécessite le franchissement d'une barrière d'énergie non négligeable. Les phases cristallines w-BN et c-BN sont obtenues par transition de phase, dans des conditions haute température et haute pression, à partir des structures h-BN et r-BN (h-BN $\rightarrow$ w-BN et r-BN $\rightarrow$ c-BN).

Ajoutons que tout comme le diamant, on peut obtenir la phase cubique, en soumettant du h-BN mélangé à un solvant et à un catalyseur adéquat sous forte pression ($P > 4$ GPa) à haute température ($T > 1800$ K). C'est ainsi en 1957 que fut réalisé la première synthèse de nitrure de bore cubique massif par Bundy & Wentorf à partir de la phase hexagonale par traitement HPHT ($P \sim 10$ GPa et $T \sim 2000$ K)⁸ (figure I.3).

Cependant la phase qui se forme lors de l'application d'une pression à basse température dépend pour beaucoup du matériau initial. Ainsi, de part la similitude d'ordonnement des feuillets, du h-BN bien ordonné se transforme sous l'action d'une forte pression en w-BN alors que le r-BN se transforme en c-BN. Dans ces deux cas, les transitions de phase s'opèrent à température ambiante par simple application de pressions situées bien au-dessus de la courbe d'équilibre de Bundy & Wentorf^{9,10}.

Aujourd'hui, ce matériau est produit industriellement sous formes de grains ou de composites (c-BN polycristallin-PCBN). Les grains sont composés de monocristaux de tailles inférieures à 3 millimètres.

Les premières tentatives de dépôt de films minces de c-BN ont été réalisées par Basche et Schiff en 1964¹¹. L'essentiel des phases dures élaborées sous forme de films minces a révélé avoir une structure de type nanocristalline voir amorphe ($a-sp^3$).

Pour les films minces, la phase cubique pure est rarement obtenue et contient généralement aussi des hybridations sp^2 . Par commodité, mais c'est un abus de langage, nous mettons dans la suite de tels films sous la rubrique "c-BN".

II - 2. Principales propriétés du nitrure de bore

Les publications décrivant les propriétés du nitrure de bore sont nombreuses. Les propriétés les plus importantes sont regroupées dans le **tableau I.2** ainsi que, pour comparaison, celles du carbone diamant.

		a-BN	h-BN	w-BN	c-BN	Carbone diamant
Structure cristalline		amorphe	hexagonal	wurtzite	cubique	
Propriétés physico-chimiques						
Paramètres de maille a (Å)/c (Å)		-	2,494/6,66	2,536/4,199	3,615	3,567
Longueur de liaison (nm)		-	0,145		0,157	0,154
Masse volumique (g/cm ³)		2,03	2,271	3,485	3,45	3,52
Ionicité		-	0,25 (1)	-	0,25 (1)	0
Stabilité chimique		-	inerte	-	inerte	
Propriétés thermiques						
Conductivité thermique (W.cm ⁻¹ .K ⁻¹)		-	0,625/0,017	-/0,60	9 à 13	10-20
Coefficient de dilatation thermique (×10 ⁻⁶ °C ⁻¹ , à 400 °C)		-	2,7/3,7		4,8	0,8
Point de fusion (K)		-	2800		> 2975	3800
Stabilité à l'oxydation (°C)		-	>1000°C		1200	600
Graphitisation (°C)		-			≥ 1500	1400
Propriétés optiques						
Transparence		Opaque	Vis-IR	-	UV-Vis-IR	-
Indice de réfraction (5893 Å)		1,7	2,13/1,65	-	2 - 2,12	2,4
Bande Interdite	Transition	-	Indirecte	Indirecte	Indirecte	Indirecte
	Gap (eV)		3,2-5,9	5,8	6,1 – 6,6	5,45
Propriétés électriques						
Résistivité (à 20 °C) (Ω.cm)		10 ⁵ - 10 ⁶	10 ¹³	-	10 ¹⁰	10 ¹⁶
Constante diélectrique (à 1 MHz)		4 - 8	2,7 - 7,7	-	5,6 - 7	-
Tension de rupture (×10 ⁶ V.cm ⁻¹)		8 – 15	5 - 7	-	1	-
SC Dopants	n				Si, S, K ,C	S ?
	p				Be, Mg	N, B, Be
Propriétés mécaniques						
Vitesse acoustique (10 ³ m.s ⁻¹)		-	~ 3 - 6	-	~ 4 - 15	~ 11 - 18
Dureté (kg mm ⁻²)		-	1000	-	4000 – 5000	9000
Module de Young (GPa)		-	34/87	-	712	1140

Tableau I.2: Récapitulatif de quelques propriétés physiques importantes du BN ; (notation pour les orientations: direction selon “a”/direction selon “c”).

III - Applications potentielles et effectives du BN

Les propriétés physico-chimiques du BN, tant du point de vue mécanique, thermique, optique, électrique, etc... montrent que ce matériau apparaît comme un candidat de choix pour de multiples applications industrielles.

III - 1. Applications du BN hexagonal

Sous sa forme hexagonale (au sens large du terme*), il est incolore, isolant de faible densité et ses principales qualités sont sa conductivité thermique élevée, sa grande inertie chimique, son haut point de fusion (température de fusion, $T_f \approx 2800$ °C), sa faible constante diélectrique, sa haute résistance à l'oxydation¹².

Des revêtements en nitrure de bore hexagonal d'éléments chauffants, peuvent ainsi résister à l'oxygène jusqu'à des températures supérieures à 1000 °C. Cette céramique, de faible résistance mécanique, dispose d'une structure cristalline bidimensionnelle, lui conférant des applications lubrifiantes à hautes températures concurrençant le graphite¹³.

Une autre application importante du h-BN concerne les techniques de lithographie. Etant transparent aux rayons X et dans le visible, il peut être utilisé comme masque dans les procédés de gravure. Il peut constituer une source de diffusion d'atomes de bore pour la réalisation de jonction p-n sur silicium dopé n. Des études récentes montrent également la possibilité d'obtenir des cathodes froides émettrices d'électrons, en dopant ce matériau avec du carbone.

Sa propriété d'être le premier des semi-conducteurs III-V à grand gap, en fait un isolant de qualité (avec une résistivité maximum de l'ordre de 10^{17} Ω.cm à la température ambiante et de 10^{14} Ω.cm à 200°C) et pourrait ainsi être utilisé en tant qu'isolant de grille pour des applications MISFET (transistor à effet de champ)¹⁹⁰. Sa large bande interdite permet d'espérer des développements comme détecteur des UV lointains. Pour cela, différents semi-conducteurs tels que le silicium (Si)¹⁴, l'arséniure de gallium (GaAs)¹⁵ ou le phosphore d'indium (InP)¹⁶ ont été employés en tant que substrat. En tant que films très minces, il pourrait servir dans les structures tunnel MIM (Métal/Isolant/Métal) et à la réalisation de capacitances¹⁷.

Les films de BN sont utilisés dans la fabrication de diodes planars, de couche protectrice et d'isolant pour les transformateurs de puissance¹⁸.

* Dans la littérature, les matériaux présentant uniquement des hybridations de type sp^2 (r-BN, t-BN ou h-BN) sont souvent notées par abus de langage, comme étant simplement du h-BN. Nous nous conformerons, dans la suite, à cet usage.

L'application la plus importante impliquant des poudres de h-BN est l'usage de creusets à hautes températures et d'évaporateurs employés dans l'industrie des semi-conducteurs pour contenir le Si et GaAs fondus¹⁹. Il participe en tant que revêtement de protection dans beaucoup d'applications commercialisées. Aussi, de part sa haute conductivité thermique, il pourrait être utilisé comme radiateur en microélectronique.

Notons que le nitrure de bore PBN est actuellement utilisé dans divers appareils ou dispositifs qui font intervenir sa grande stabilité aux chocs thermiques, sa grande conductivité thermique anisotrope, sa résistance électrique et ses propriétés mécaniques.

Il est partiellement transparent aux radiations infrarouges et microondes. Cette propriété a permis au BN d'être utilisé pour la fabrication de radars et fenêtres infrarouges.

Il est utilisé en tant que matériau de pièces d'ajustage, de liant pour les polymères organiques ou en tant que résine.

Le nitrure de bore rhomboédrique a, quant à lui, comme principale propriété, d'être isolant et luminophore (substance luminescente) à haute température. C'est pourquoi, il a été testé comme tel et pourrait servir en tant que pyroélément et détecteur de radiations²⁰.

III - 2. Applications du BN cubique

Sous sa forme cubique, il conserve des propriétés comparables à celles citées précédemment et a l'avantage d'être le matériau le plus dur juste derrière le carbone diamant²¹. Etant transparent dans le visible et l'infrarouge, il pourrait servir de revêtement de protection dur pour les éléments optiques. Il est plus résistant à l'usure que les céramiques ou les carbures cimentés. En ajoutant jusqu'à 2,5% en masse de métaux de transition à du c-BN fritté, on augmente sa dureté, en formant un borure métallique. Sur l'échelle comparative de Mohs, le c-BN a une dureté de 9,5 (10 pour le diamant), alors qu'elle n'est que de 1,5 pour le h-BN²². Pour ce qui concerne la résistance aux chocs thermiques, il n'est pas aussi bon que le diamant et se compare aux céramiques non oxydés et aux carbures cimentés. Sa conductivité thermique est de $13 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K, alors que celle du cuivre est seulement de $4 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Par contre, contrairement au diamant, il ne réagit pas avec les alliages ferreux et est thermiquement stable jusqu'à 1400 °C dans l'air, sans oxydation ni transformation en h-BN (sp²)²³. Il est donc utilisé dans l'industrie pour usiner des alliages que le diamant ne peut pas, tels les aciers à outils, les fontes trempées, les superalliages à base de nickel (Ni) ou de cobalt (Co). C'est pourquoi, ce composé, bien que moins performant mécaniquement que le diamant, a principalement été préféré pour la réalisation d'outils de coupe et d'usinage de métaux ferreux²⁴.

Pour résumer, les principales propriétés du c-BN sont sa large bande interdite ($E_g \sim 6,4$ eV contre 5,4 eV pour le diamant)²⁵, son extrême dureté, sa haute température de fusion et sa haute conductivité thermique. Ces différents aspects rendent donc ce composé particulièrement prometteur pour de nombreuses applications technologiques notamment pour la photonique, l'électronique de puissance, etc.... Contrairement au diamant dont le dopage usuel n'est que de type p (le dopage de type n n'en est qu'à ses balbutiements), le nitrure de bore peut être dopé indifféremment n ou p, avec respectivement du silicium ou du béryllium par exemple²⁶. Sa forte conductivité thermique lui permet de s'intégrer dans des systèmes électroniques tels que les lasers à semi-conducteurs, les dispositifs de puissance ou haute fréquence, nécessitant une dissipation importante de chaleur. La première jonction p-n avec du BN monocristallin a été réalisée par Mishima et *al.*²⁷ en 1987.

Le c-BN étant un isolant électrique de bonne qualité, il permet d'espérer des développements comme détecteur très sensible des UV lointains.

Etant également un faible absorbant des rayons X mous et des radiations visibles, il peut être employé, tout comme h-BN, comme masque pour la lithographie X²⁸.

Il est aussi étudié dans le cadre de développement de piles à combustibles²⁹ en concurrence avec le diamant.

De part son inertie chimique, le c-BN pourraient également être développé pour augmenter la stabilité de plusieurs types de structures (ex.: Pd-BN-Si₃N₄-SiO₂-Si pour des détecteurs d'hydrogène)³⁰.

Depuis peu, notre équipe s'est intéressée à appliquer des couches de BN dans des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) et en tant que détecteur nucléaire :

Le filtrage fréquentiel à l'aide de filtres SAW est basé sur la conversion de signaux radiofréquence en ondes mécaniques et vice versa par l'intermédiaire de transducteurs à électrodes interdigitées (IDTs pour Inter-Digital Transducers), formés de deux électrodes métalliques en forme de peigne et reposant sur un substrat piézoélectrique permettant à l'onde de surface d'être excitée et détectée.

Les dispositifs SAW conventionnels utilisent des substrats piézoélectriques en quartz, LiTaO₃ et LiNbO₃ qui offrent des vitesses de phase de 2500 à 4500 m.s⁻¹. Il existe également des structures à 2 couches constituées d'un film mince piézoélectrique et d'un substrat. Dans ce cas la vitesse de phase de la structure dépend des constantes élastiques des 2 matériaux. En particulier, des films minces de diamant ont été étudiés dans des structures du type : (IDTs/(ZnO ou AlN)/Diamant/Silicium). La vitesse de phase de l'onde acoustique de surface dépend alors des constantes élastiques du matériau piézoélectrique et du film de diamant et

est de l'ordre 10^4 m.s^{-1} . C'est pourquoi, il est envisagé de réaliser un dispositif du même type comme (IDTs/BN/Si) ou (IDTs/BN/Diamant/Si).

Le fonctionnement correct des filtres SAW nécessite des propriétés spécifiques :

- Une grande résistivité électrique, afin d'établir une grande résistance entre deux doigts voisins des transducteurs interdigités, ce qui permet de minimiser les courants de fuite entre électrodes.
- Une surface très peu rugueuse ($<5 \text{ nm}$) afin d'assurer une génération et une propagation correctes des ondes acoustiques de surface ainsi que les conditions propices à la lithographie.
- Une épaisseur de la couche c-BN ou de diamant conséquente ($>15 \text{ }\mu\text{m}$) afin d'éliminer l'influence du substrat de silicium sur la vitesse de phase des ondes acoustiques de surfaces.
- Une épaisseur de la couche de c-BN ($>750 \text{ nm}$) afin de l'utiliser comme transducteur piézoélectrique.

L'élaboration des films de c-BN destinés à des applications dans les filtres à ondes acoustiques de surface doit donc être l'objet d'un soin particulier et nécessite une bonne maîtrise du procédé de croissance CVD.

De plus, en ce qui concerne les détecteurs nucléaires, des films de diamant dopés au bore sont actuellement utilisés pour réaliser des détecteurs de radiations nucléaires. Dans les cas concernés, le bore est utile dans le sens où il permet la détection de particules α ou γ ¹. Cependant, à l'exception de l'institut TRINITI (de Troitsk, Russie), la technologie est très mal maîtrisée et environ 40 % des particules sont seulement détectées. La technologie permettant d'élaborer la couche en question étant "mal" maîtrisée, le BN pourrait constituer un matériau de choix pour la substituer, puisque renfermant déjà pour la moitié de sa composition du bore, et ayant une grande résistivité électrique. Comme ce matériau possède également une remarquable résistance à l'irradiation, on peut espérer en faire un détecteur de particules nucléaires.

IV - Les différents procédés de croissance de films de BN

L'élaboration du nitrure de bore sous forme de films minces nécessite des techniques de dépôt permettant un gain d'énergie puisque travaillant dans des domaines en pression et en température largement en-dessous de ceux utilisés par les techniques HPHT. Depuis les années 1980, les besoins technologiques en miniaturisation ont nécessité la croissance de films toujours plus minces, c'est ainsi que les procédés de dépôt en phase vapeur basse

¹ P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Thomson, C. Mer, B. Guizard, R.D. Marshall, F. Foulon, supplément à la revue "Le Vide : Science, technique et Applications" 295 (2000) 82-85.

pression ont fait leur apparition. Ces nouvelles techniques sont à l’origine de la recherche sur les films de diamant. L’analogie c-BN ↔ diamant a inspiré là encore un développement de ce nouveau matériau.

PVD assisté par ions	CVD assisté par ions	CVD & autres techniques
<i>c-BN nanocristallin</i>		???
• Pulvérisation RF, magnétron, triode • Ion plating • IBAD • MSIBD	• ECR-CVD + polarisation • ICP-CVD + polarisation • RF-PECVD + polarisation • MW-PECVD + polarisation	• ICP + filament • Plasma jet • DC Plasma • MW-PECVD
• Mécanismes similaires • Résultats établis et démontrés • Premiers modèles existants		• Peu d’auteurs, parfois confus • Mécanismes mal connus • Analogie avec le diamant ?

Tableau I.3: Les deux principaux groupes de dépôt employés pour la synthèse de c-BN (colonnes de gauche). La dernière colonne (en gris) désigne les techniques assez peu développées et présentent parfois beaucoup d’ambiguïtés dans les résultats.

Beaucoup d’équipes se sont investies dans le dépôt de c-BN sous forme de couches minces ainsi qu’à la compréhension des mécanismes de croissance de ce matériau. De nombreuses publications ont été faites sur le sujet³¹: De ces travaux, il est formellement possible de scinder les méthodes utilisées en 3 types distincts de techniques de dépôt (**Tableau I.3**):

Les méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD: “Physical Vapor Deposition”) assisté par ions, les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (CVD: “Chemical Vapor Deposition”) assisté par ions et les méthodes CVD travaillant sans bombardement ionique (colonne en gris).

Pour ce qui concerne les méthodes de la troisième colonne, il est difficile de tirer des conclusions claires à partir des résultats avec des procédés toujours très particuliers. En effet, les mauvaises interprétations (ou les confusions) parfois relevées par les auteurs utilisant peu de techniques de caractérisation et pratiquement uniquement l’infrarouge, ne permettent pas d’attribuer à c-BN seul l’ensemble des comportements observés. Ces techniques sont souvent calqués sur les méthodologies pratiques utilisées dans la synthèse des films de diamant, c’est-à-dire travaillant avec des gaz à hauts débits, des hautes températures et des fortes concentrations d’hydrogène atomique dans la phase gazeuse. L’existence d’un chemin par voie chimique permettant l’obtention de la phase cubique n’est pas exclue, mais les procédés inspirés de l’élaboration des films de diamant ne semblent pas satisfaire à la croissance de la

phase cubique du nitrure de bore. En conséquence, nous ne discuterons plus de ces techniques dans la suite.

Il est à noter que la majorité des travaux concernant le c-BN repose sur l'emploi de méthodes PVD. Dans ce cas, la maîtrise des paramètres expérimentaux étant plus aisée, la compréhension des mécanismes mis en jeu lors des dépôts s'en est trouvée facilitée et par conséquent, ont permis de nombreuses modélisations théoriques (cf. chapitre I, partie VI). Cependant, il s'avère que le fruit de ces connaissances théoriques valable en PVD pourrait s'étendre aux techniques CVD, d'où l'utilité de rappeler les bases de ces techniques. La littérature étant très abondante, nous ne discuterons que de quelques résultats significatifs (cf. Tableaux I.5 A-B-C).

IV - 1. Le Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD)

La technique CVD est une méthode d'obtention, par apport d'énergie calorifique ou rayonnante, d'un matériau issu d'une ou plusieurs réactions chimiques, sous une pression contrôlée en phase gazeuse, à proximité de la surface du substrat. Tout autre produit de réaction doit être volatil pour pouvoir être transporté dans le réacteur. Dans le cas de la formation de films minces de BN, l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction nécessite généralement des températures comprises entre 500 et 1500 °C.

On peut distinguer plusieurs variantes dans la technique CVD qui sont: (i) la CVD conventionnelle; (ii) la CVD à basse pression (LPCVD: *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*); (iii) la CVD assistée par plasma (PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*); (iv) la CVD assistée par laser.

IV - 1.1 Dépôt Chimique en Phase Vapeur “ conventionnel ” (CVD)

Cette méthode consiste à utiliser la réaction en phase vapeur de précurseurs de bore comme BCl_3 , B_2H_6 ou $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ avec comme source d'azote l'ammoniac NH_3 en présence d'un substrat chauffé. L'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par circulation d'un mélange gazeux du ou des corps à déposer et d'un gaz vecteur (généralement l'azote ou l'argon) à des pressions proches de l'atmosphère. La quantité de gaz consommée est très importante. C'est une des techniques les mieux adaptées à la fabrication de films minces isolants de h-BN. Dans ces cas, la source contenant les éléments à déposer est extérieure à la chambre réactionnelle et est apportée sous forme de gaz.

IV - 1.2 Dépôt Chimique en Phase Vapeur à Basse Pression (LPCVD)

Le principe est identique à celui de la CVD conventionnelle mais avec des basses pressions allant de 2 à 10³ Pa. Ceci permet de diminuer la quantité de gaz consommée, mais aussi la température de chauffage et de réduire les défauts dans les couches.

IV - 1.3 Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma (PECVD)

L'activation de la réaction chimique par chauffage est remplacée par une activation par plasma. Dans ce cas, les températures de dépôt ont pu être considérablement réduites.

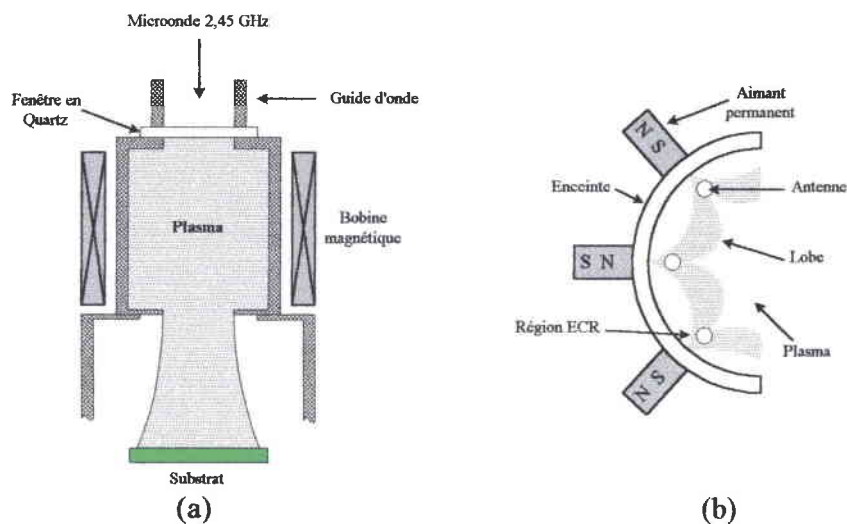


Figure 1.8: Exemple de schéma d'un réacteur micro-onde ECR (a) et DECR (b) ayant permis la synthèse de c-BN.

Lors du dépôt de BN, la CVD assistée par plasma suppose la décomposition ou la dissociation de borane ou de composés organiques ou inorganiques dans un plasma obtenu par diverses sources d'excitations (DC, RF ou micro-ondes). Un exemple est donné à la figure 1.8 avec un dispositif à résonance cyclotronique électronique répartie (DECR), où le couplage est réalisé par l'association d'une cage multipolaire et d'antennes microondes.

Pour la synthèse de la phase cubique, la réaction est souvent renforcée par un champ magnétique afin d'augmenter la densité électronique du plasma, ou encore par polarisation RF du substrat pour augmenter le bombardement ionique.

Dans les procédés PECVD, on estime l'énergie des particules incidentes entre 1 et 30 eV. Elle peut être augmentée facilement jusqu'à 200 eV en ajoutant au dispositif une polarisation RF ou DC et peut atteindre les 500 eV dans certains cas (tableau 1.4).

Energie des particules incidentes	Effet sur la croissance
$E < 1\text{ eV}$	Activation de l'adsorption
$1\text{ eV} < E < 10\text{ eV}$ h-BN	Activation de la désorption et de la diffusion des espèces adsorbées
$E > 30\text{ eV}$ h-BN	Création de sites d'adsorption et dissociation de molécules adsorbées ⇒ Phénomène primordial pour la nucléation du c-BN
$170\text{ eV} < E < 280\text{ eV}$ c-BN + h-BN	Pulvérisation possible du matériau en croissance
$280\text{ eV} < E < 350\text{ eV}$ c-BN	Pénétration des espèces de forte énergie dans le substrat ou la couche en croissance, avec éventuellement déplacement des atomes du réseau.

Tableau I.4: Effet du bombardement sur la croissance en fonction de l'énergie des particules incidentes.

IV - 1.4 Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Laser

L'activation de la réaction chimique est produite au moyen d'un faisceau laser dont le principal avantage par rapport aux autres méthodes, est que la chaleur et/ou la source lumineuse est localisée au niveau du substrat. La vitesse de croissance et la morphologie des dépôts sont améliorées par rapport aux techniques conventionnelles de CVD³². Les contaminations, dues aux parois de la chambre et pouvant se produire dans le cas d'une activation par plasma, sont fortement réduites voir inexistantes. L'usage de lasers à impulsions très brèves permet de garder le substrat à des températures relativement faibles et diminue ainsi les dommages causés au substrat. Ainsi, certains auteurs ont annoncé avoir élaboré avec succès des films minces de c-BN^{33,34}.

IV - 1.5 Les précurseurs de bore pour les procédés CVD

Pour les procédés CVD, les choix du précurseur de bore sont multiples et la sélection du produit peut se faire selon de nombreux critères: le coût, la facilité d'utilisation, la composition, la toxicité...

Le plus utilisé est le diborane (B_2H_6) associé à N_2 ou NH_3 . Ce gaz permet la croissance de films de bonne qualité mais nécessite d'importantes précautions d'utilisation et de manipulation en raison de sa forte toxicité.

De ce point de vue, les produits organiques tels que $BH_3HN(CH_3)_2$, $BH_3N(C_2H_5)_3$, ou le borane ammonia (BH_3-NH_3), le décaborane ($B_{10}H_{14}$), donnent une certaine souplesse d'utilisation. Ces produits sont en effet solides ou liquides à température ambiante et possèdent un seuil de liquéfaction ou de sublimation relativement bas.

D'autres produits cycliques, tels que le borazole $B_3N_3H_6$ ou le N-triméthylborazole ($B_3N_3H_3(CH_3)_3$), possèdent l'avantage de contenir du bore et de l'azote dans des proportions stœchiométriques, et d'intégrer dans leur composition des liaisons B-N. La synthèse de film de nitrure de bore à partir de tels matériaux ne nécessite donc qu'une réorganisation et non pas une création de liaisons B-N. On rencontre avec ces précurseurs composés de carbone, des problèmes liés à l'incorporation dans le film d'impuretés de types carbone et hydrogène.

Les halogénures tels que des fluorures (BF_3) ou des chlorures (BCl_3) peuvent être également utilisés. Mais lorsqu'ils sont employés avec NH_3 , l'injection doit se faire séparément pour éviter la formation intempestive de produits solides tels que BF_3NH_3 , BF_4NH_4 , ou $H_3N:BCl_3$, NH_4Cl , qui risquent de colmater les lignes à gaz.

Cette liste de précurseurs de bore est loin d'être exhaustive, et on pourrait encore citer des produits tels que les polymères $(CNBH_2)_n$ (où $n=4-9$), le triéthylbore ($B(C_2H_5)_3$), ou encore $NaBH_4$. Mais quels que soient les matériaux utilisés, l'examen des différents résultats ne nous permet pas de privilégier l'un ou l'autre de ces précurseurs, chacun d'eux pouvant produire des films de qualité satisfaisante.

IV - 2. Le Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD)

Les différentes techniques de dépôt physique en phase vapeur diffèrent principalement par les types de sources des éléments B et N et de la façon dont ils sont transportés jusqu'au substrat. Après le bore et le carbure de bore B_4C , le matériau massif le plus couramment utilisé est le nitrure de bore hexagonal pyrolytique.

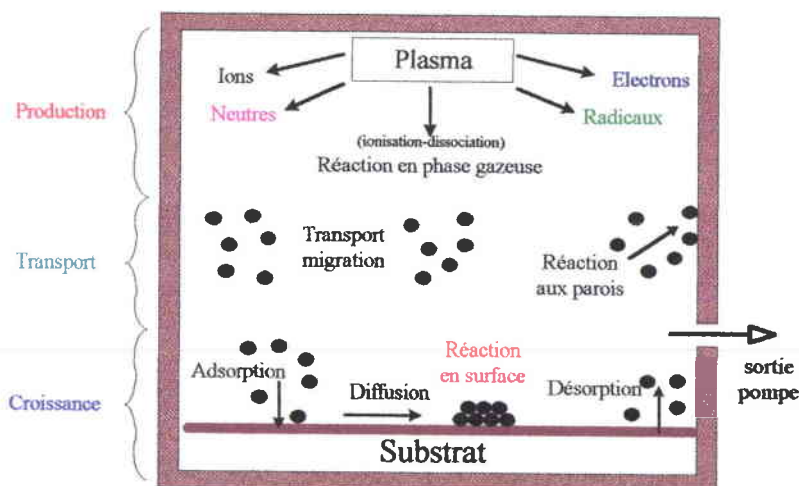


Figure 1.9: Schéma de principe des mécanismes lors d'un dépôt PVD.

Les méthodes PVD peuvent être schématiquement décomposées en trois étapes (figure 1.9):

- Mise en phase vapeur des espèces à déposer (espèces actives, ions, neutres, électrons).
- Transport des espèces, sous une forme neutre ou ionisée, jusqu'au substrat.

- Interaction et thermalisation des espèces sur le substrat (éventuellement polarisé).

(adsorption, chimisorption, diffusion, désorption des espèces par la surface puis croissance par diffusion et réorganisation réactive chimique des espèces adsorbées ou par d'autres processus physiques relatifs au bombardement).

Le composé à déposer est évaporé, sublimé ou pulvérisé dans une chambre réactionnelle à des pressions généralement inférieures à 10^{-2} mbar.

Plusieurs techniques citées ci-dessous ont permis la synthèse de films de c-BN.

- Pulvérisation Cathodique

Le principe de la pulvérisation assistée par radiofréquence consiste à créer un plasma entre une cible du matériau à déposer qui est polarisée négativement (cathode) et un porte substrat qui est polarisé positivement (anode) (figure I.10).

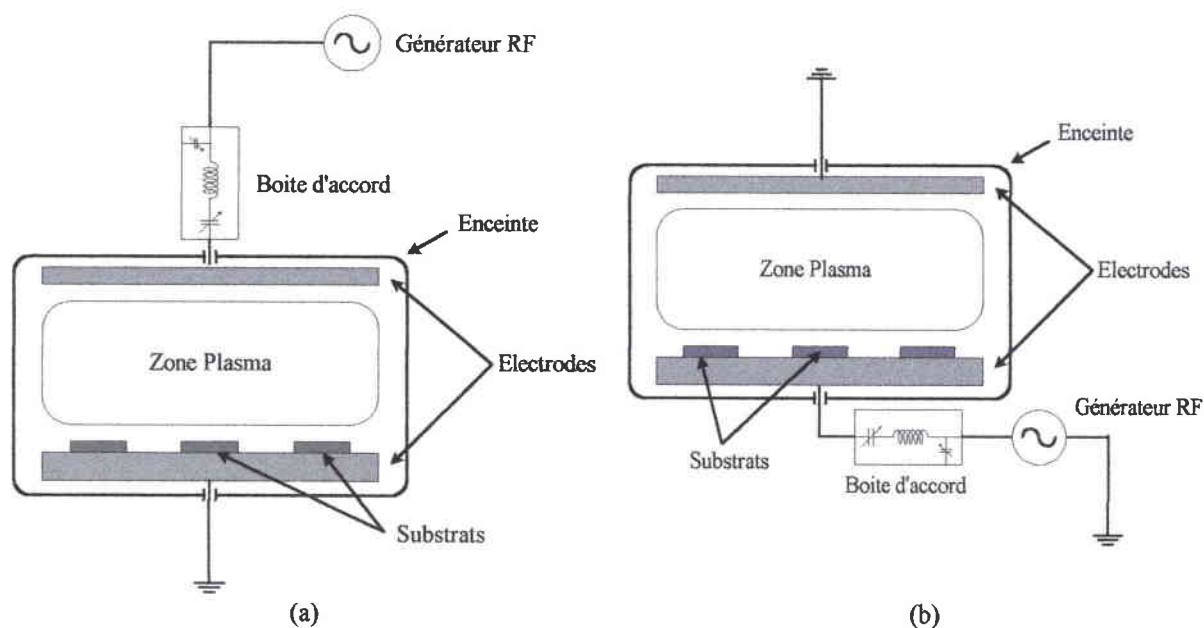


Figure I.10: (a) Exemple de schéma type diode, d'un réacteur à décharge capacitive plan RF à polarisation positive; (b) réacteur à décharge capacitive plan à polarisation négative.

Les ions présents dans le plasma sont accélérés vers la cathode et vont entraîner la pulvérisation de la cible, une partie des atomes pulvérisés va alors se condenser sur le substrat situé en regard. Ce substrat peut être polarisé en radiofréquence ou en continu (DC) ce qui permet un bombardement ionique pendant la croissance de la couche. La pulvérisation magnétron, qui est une variante de cette méthode, consiste à augmenter la densité du plasma, donc la vitesse de dépôt ou sa densification, par confinement électromagnétique.

De nombreuses études ont montré que de hautes proportions de c-BN pouvaient être synthétisées par cette méthode.

Cette méthode présente l'intérêt d'être facilement industrialisable, car elle est simple de mise en œuvre, reproductible et contrôlable. Cependant, elle présente l'inconvénient dans le cadre d'une application de recherche, de ne pas permettre le découplage des paramètres de dépôts tels le flux ionique et le flux atomique.

- Dépôt assisté par faisceau d'ions

La principale technique relatée est le dépôt assisté par faisceau d'ions (IBAD: "Ion Beam Assisted Deposition") où le faisceau ionique est issu d'une source, souvent de type Kauffmann pour le bore et pour l'azote.

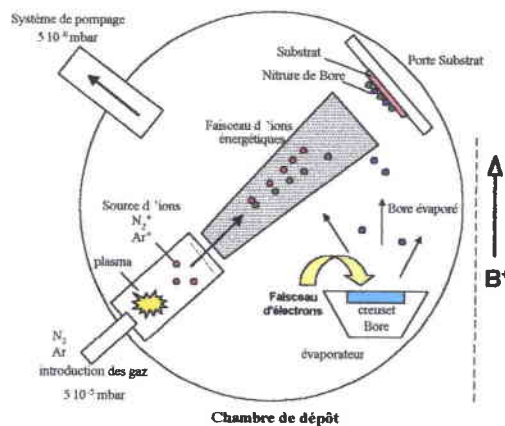


Figure I.11: Représentation schématique d'un bâti de dépôt par IBAD, soit par évaporation du bore soit par faisceau d'ions de bore.

Ce faisceau bombarde la couche en croissance avec ou sans polarisation du substrat. Son intérêt est de permettre une bonne mesure des flux d'ions et d'atomes ainsi que le contrôle de l'angle d'incidence des ions sur le substrat. Par cette méthode de nombreux auteurs ont obtenu des films de c-BN et déterminé des gammes de travail en faisant varier différents paramètres. Cette technique est un bon outil pour mener des travaux de recherche car elle permet de découpler des paramètres (flux d'ions, flux d'atomes déposés).

- Autres méthodes de type PVD

Des variantes des méthodes précédentes ont été mises en œuvre: i) L'"ion plating" dont le principe est d'évaporer le bore (dans un milieu gazeux ionisé composé soit d'azote ou d'ammoniac, soit d'un mélange des deux) grâce à un canon à électrons (0,1 et 3 keV) en présence d'une décharge amorcée en polarisant le substrat en RF ; ii) Les dépôts par faisceau direct (IBD: "direct ion beam deposition") constitué de borazine ou d'autres composés volatils comme source de bore (MSIBD: "Mass Selected Ion Beam Deposition") ou encore iii) dans certaines variantes où des cibles de BN ou de bore sont vaporisées dans un flux ionique d'azote, ou par canon à électron.

Quelques bons résultats ont été annoncés avec les techniques suivantes:

- L'ablation laser : elle consiste à vaporiser localement une cible avec un rayonnement laser de forte intensité, matière qui se redépose ensuite sur le substrat disposé en regard. La couche en croissance peut en plus être bombardée par des ions, créés soit dans un canon à ion soit dans une décharge électrique (DC ou RF) amorcée entre la cible et le substrat³⁴.
- En 1997, Hofsäss et al.³⁵ ont utilisé une nouvelle technique de dépôt nommée MSIBD ("Mass Selected Ion Beam Deposition") qui leur permet de contrôler leurs flux séparément et de s'affranchir de la contrainte d'introduire un gaz noble dans le mélange gazeux. En effet le faisceau ionique est composé alternativement d'ions $^{11}\text{B}^+$ et $^{14}\text{N}^+$, par une sélection en masse des espèces.
- On peut relater d'autres techniques comme les dépôts à faisceau d'électrons³⁶, les méthodes de type épitaxie par jet moléculaire "molecular beam epitaxy" obtenues avec un plasma à résonance cyclotronique électronique (ECR: "Electron Cyclotron Resonance")³⁷.

IV - 3. Bilan des techniques CVD et PVD

Les techniques PVD sont connues pour permettre un contrôle aisé des paramètres de dépôt. Du fait que ces mêmes paramètres présentent l'avantage d'être indépendants, cela a permis de comprendre leur influence sur la formation du c-BN. Malgré les problèmes très fréquents que constituent la mauvaise adhérence et les contraintes élevées au sein du film, il n'est pas possible synthétiser des couches ayant plus de 90 % de c-BN.

Les résultats obtenus par les systèmes CVD conventionnels, assistés ou non par ions, fournissent des films plus ou moins pauvre en c-BN (< 70%) présentant un certain degré de contamination.

En définitive, il s'avère nécessaire d'avoir des espèces énergétiques pour pouvoir synthétiser la phase cubique. En effet, les paramètres pertinents mis en exergue par les techniques PVD sont le rapport des flux atomes/ions et leurs énergies correspondantes.

Pour se rapprocher des conditions expérimentales permettant la croissance de c-BN, au vue de toutes ces constatations, nous avons modifié, pour l'adapter, notre bâti de dépôt.

Les **tableaux 4 A-B-C** résument les travaux significatifs concernant la croissance des films de BN en fonction de la méthode de synthèse.

Techniques	Produits de départ	Remarques	Références
Méthodes PVD			
Pulvérisation	B, BN, N ₂ (Ar)	Les films peuvent être déposés sans chauffage du substrat	190,38
		Adhésion fonction de T _{substrat} et de la polarisation	39
Evaporation réactive activée (ion plating)	H ₃ BO ₃ , NH ₃ , N ₂	B évaporé par faisceau d'électrons 75% c-BN avec des alliages Al, Co, Ni, Mn	40,41,42,43,44
Evaporation par faisceau d'électrons	BN	Sur substrat NaCl ou Si couches stables semiconductrice dopé p	45,46,47,48
Evaporation par faisceau d'ions (IBAD, MSIBD)	B, N ₂ , NH ₃ (Ar)	B évaporé par faisceau d'électrons	49,50,51,52,53,54
	B, N ₂	B évaporé par faisceau d'électrons	49,188,55,56,57,58,59
	B ₃ N ₃ H ₆ (Ar)	Avec plasma d'arc ou aimants permanents	60
	B, N ₂ ¹¹ B ⁺ , ¹⁴ N ⁺	Implantation de 100 keV N ₂ ⁺ sur du bore évaporé par faisceau d'électrons	61,62,59,54
Plasma pulsé	B ₂ H ₆ , B, N ₂ , H ₂	Dépôt avec une structure sp ³	63,64
Plasma jet	N ₂ , BCl ₃ (Ar)	Dépôt avec une structure sp ³ et sp ²	65,66,67,68
Ablation laser	Eventuellement Ar ⁺ , N ₂ ⁺ cible h-BN	Laser CO ₂ , KrF, Nd-Yag, Rubis	33,34,69
Méthodes CVD			
CVD classique	B ₂ H ₆ , NH ₃ , N ₂ , H ₂ (Ar)	Dépôts vitreux et transparents 400°C < T _{dépôt} < 1250°C vitesse de dépôt max. à 800°C	70,71
	BCl ₃ , NH ₃ , H ₂ (Ar)	250°C < T _{dépôt} < 1250°C Films déposés à T < 450°C : pas stables en atmosphère humide 1000°C < T _{dépôt} < 1250°C : dépôt transparent et tendre	72,73,74,75
	BF ₃ , NH ₃		76
	hexachloroborazine	900°C < T _{dépôt} < 950°C : Bonne adhésion du film sur silice mais craquelure sur le substrat de silicium	77
MFCVD	B ₁₀ H ₁₄ , NH ₃	Films de BN stoechiométriques à T # 850 °C	78,79,80,81
LPCVD	μ-trichloroborazine	T = 700°C Bonne propriété isolante du film	82
	BCl ₃ , NH ₃	T # 900°C	83
	B ₁₀ H ₁₄		84
	B ₂ H ₆ , NH ₃	300°C < T _{dépôt} < 400°C : Propriétés optiques et physiques inchangées après une longue période à l'air ambiant. Films inertes vis à vis de l'eau et des solutions aqueuses	85,28,86
	Borazine	Films formés entre 300 et 400°C, réagissent à l'humidité	85
	B ₃ N ₃ Cl ₆ , NH ₃ , BF ₃	Structures de type amorphe hydrogénés (a:BN-H), ou hexagonal	87
	B ₂ H ₆ , PH ₃ , NH ₃	Structure hexagonale basses températures et excellente interface	88,37
PECVD	B ₂ H ₆ , NH ₃	T # 1000°C, structure polycristalline	15
	B ₂ H ₆ , NH ₃ (Ar)	T # 300°C, amorphe, bonnes propriétés isolantes	89,90
		Structure cubique	91
	BCl ₃ , NH ₃	550°C < T _{dépôt} < 620°C, amorphe, présence de chlore dans le dépôt	92
	BBr ₃ , NH ₃		
	BH ₃ N(C ₂ H ₅) ₃ , NH ₃ BH ₃ NH ₂ (CH ₃) ₂ , B ₂ N ₃ H ₃ (CH ₃) ₂	200°C < T _{dépôt} < 350°C, amorphe. Bonnes propriétés électriques	93,94,14,95,96
	B ₂ H ₆ , BH ₃ NH ₃ N ₂ , H ₂		37,97

MFCVD: molecular flow CVD, LPCVD: low pressure CVD, PECVD: plasma enhanced CVD, MSIBD: Mass Selected Ion Beam Deposition.

Tableau 1.5A: Principales méthodes de synthèse du nitrure de bore.

Techniques	Indice de réfraction	Gap (eV)	Constante diélectrique	Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Tension de rupture ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Structure annoncée	Références
Méthodes PVD							
Pulvérisation magnétron	*	4,9 – 5,6	3,8	*	*	hexagonale	38
	1,6 – 1,9	3,3 – 5,6	*	*	*	turbostratique	
	*	4,4 – 6,2	4,0 – 8,0	*	*	amorphe	182
	2,12	> 6	4,5 – 7,1	$> 10^{16}$	10^6	cubique	
Evaporation réactive activée	*	3,67	*	*	*	cubique	41
Evaporation par faisceau d'ions	*	*	*	*	*	cubique	49,50,51
	*	*	*	$4,10^{14} - 1,7 \cdot 10^{10}$	*	cubique	98
Plasma pulsé	1,5 – 1,6	5,0	5,6 – 7,0	10^{16}	10^6	cubique	64
Plasma jet	*	*	4,5 – 7,1	*	*	cubique	65
Méthodes CVD							
CVD	1,7 – 1,8	3,8	3,7	10^{14}	5×10^6	hexagonale	70
	1,7 – 2,8	*	*	*	*	*	
	*	3,3 – 3,5	3,3 – 3,5	$10^9 - 10^{10}$	$(0,8-1,5) \times 10^7$	amorphe ($< 1000^\circ\text{C}$) hexagonale ($> 1000^\circ\text{C}$)	18
	1,9 – 2,0	*	*	*	*	*	72
	*	*	*	*	*	*	99
	*	*	*	*	*	hexagonale	100
	1,65	*	*	10^{14}	*	hexagonale	73
	*	*	*	*	*	hexagonale	76
MFCVD	*	5,9	*	*	*	amorphe	101,102,103,104
LPCVD	*	4,4	4,4	$10^{16} - 10^{17}$	$(3-20) \times 10^6$	h-BN+c-BN	37,88
PECVD	*	2,7 – 7,7	2,7 – 7,7	10^9	*	hexagonale	15
	*	6,5	6,5	*	3×10^6	amorphe	89
	1,7	4,0 – 4,8	4,0 – 4,8	*	*	amorphe	90
	*	3,5	3,5	*	7×10^6	amorphe	93,94,14
	1,75	5,8	3,2	10^{13}	*	turbostratique	16
	2,1	*	5,1	10^{15}	6×10^6	cubique	
	*	6,2	*	10^{14}	8×10^5	cubique	

Tableau 1.5B: Principales propriétés des films élaborés en fonction de la méthode de synthèse

Techniques	Types et qualité du film	Avantages	Limitations	Références
Techniques PVD				
Pulvérisation assistée par RF magnétron	h-BN avec une polarisation négative du substrat Dépôt de c-BN annoncée	Basse température de substrat Très bon contrôle des paramètres	Faible dureté, non isolant, faible vitesse de croissance, structure du film dépendant énormément des conditions de dépôt Contraintes élevées pour c-BN	84 38,105,39
Dépôt assisté par ions	Dépôt lisse, transparent, dur c-BN annoncée (+90%)	Basse température du substrat Procédé relativement simple à mettre en œuvre Bonne adhérence Très bon contrôle des paramètres	C et O dans le film Petite surface de substrat Structure dépendante du rapport B/N (0,7-2,7)	49, 52,53 60,106
Evaporation réactive activée	Films transparents Films de c-BN annoncés	Méthode simple et peu onéreuse, Vitesse de dépôt raisonnable	Température de dépôt # 450°C Seulement de petite surface Présence d'impuretés C, O ₂	40,45,32,44
Epitaxie par jet moléculaire	Dépôt amorphe, peu de données disponibles	-	Haute température, faible vitesse de croissance, contient du C et O	107
MSIBD	Films de c-BN annoncé	Basse température de substrat Très bon contrôle des paramètres	Dureté équivalente au volume Contraintes élevées pour c-BN	182
Ablation laser	Structure c-BN avec induction RF par filament tungstène Dépôt amorphe Cristallites de c-BN	Bonne adhérence	Faible potentiel industriel Incorporation de particules dans le film	33,34,32
Techniques CVD				
CVD thermique	Dépôts transparents, vitreux, Films lisses Structure amorphe ou h-BN	Méthode peu onéreuse Facile de mise en œuvre	Source de départ toxique, haute température de dépôt, qualité et nature du film dépendant du substrat et de la température	11,108,77
CVD basse pression	Dépôts de type h-BN	Valable uniquement pour les petites surfaces	Très bonne interface sur silicium avec 10^{10} pièges $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$	37,88
	BN amorphe hydrogéné, Couches rugueuses	Bonne propriété isolante du film	Haute température de dépôt	107,109,75,110,86
CVD assisté par électron	Films de c-BN annoncés Structure dopé p	Méthode peu onéreuse, simple et facile d'utilisation	Hautes températures de dépôt	111,112,113
CVD par plasma	Obtention de films transparents, Structure amorphe ou h-BN c-BN annoncé lors d'une polarisation du substrat RF (ou couplage inductif)	Paramètres expérimentaux faciles à contrôler et à optimiser Bonnes propriétés isolantes et diélectriques du film	Hautes températures Nécessité de polarisation pour des films durs, Difficile à mettre en œuvre, Propriété des films à étudier	84,97 73,68
CVD plasma pulsé	Film de c-BN très dur et isolant Film transparent	Possibilité de basse température pour le substrat, Bonne adhérence des films	Difficile de mettre en œuvre pour de grandes surfaces, Pureté des films insuffisante	63,114

Tableau 1.5C: Principales propriétés des films élaborés en fonction de la méthode de synthèse.

VI - Observations expérimentales relatives à la structure des couches de c-BN

Avant 1993, les études portant sur la nucléation et la croissance du c-BN sont rarissimes. Kester et *al.*² ont été parmi les premiers à publier une image à haute résolution (HRTEM) de l'interface entre un substrat de silicium et un film de c-BN laquelle mettait clairement en évidence que la couche de c-BN ne se forme pas directement sur le substrat, mais qu'il existe un ordre bien défini de diverses couches constituant le film. En effet, d'autres travaux^{115,116} ont aussi montré qu'on obtient généralement une succession de couches (figure I.12 a,b,c):

Si → a-BN → t-BN texturé (avec l'axe c $\parallel$ substrat) → c-BN... → t-BN

La première couche est amorphe et n'est que de quelques nanomètres d'épaisseur. Jusqu'à présent, nous n'en connaissons pas la véritable composition. La couche qui suit, de type t-BN, possède une texture avec l'axe optique "c" parallèle au substrat.

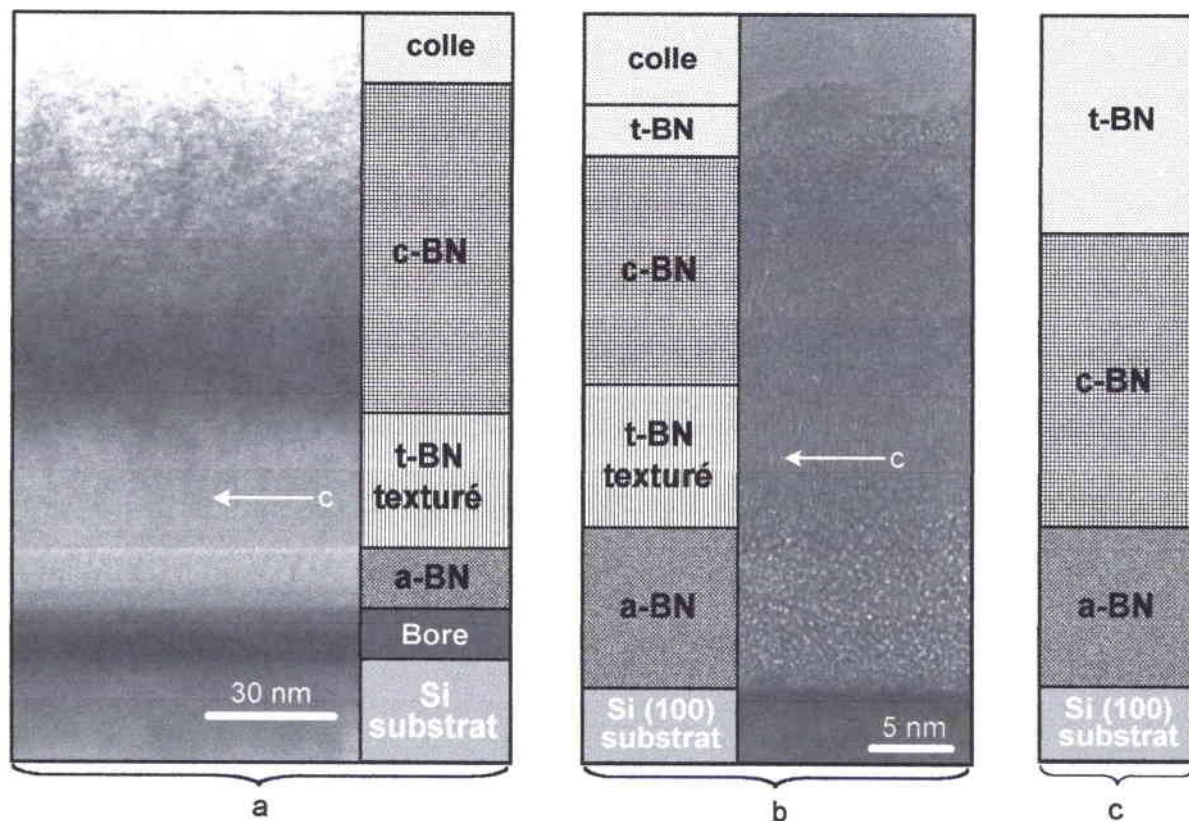


Figure I.12: Image HRTEM des 2 configurations les plus couramment observées lors de la croissance de films minces de c-BN: (a) par IBAD¹¹⁷; (b) par pulvérisation triode¹¹⁸; (c) annoncée par Yamashita et *al.*¹⁷⁴.

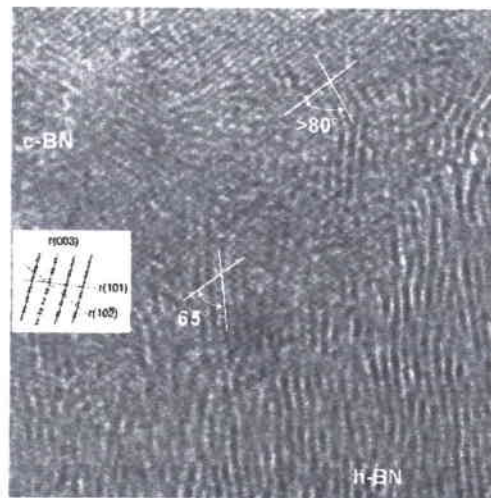


Figure I.13: Image HRTEM de l'interface t-BN/c-BN où il apparaît une phase rhomboédrique.

Vient ensuite une couche de c-BN nanocristalline séparée de la sous-couche enterrée de t-BN par du BN rhomboédrique¹¹⁸ (figure I.13).

Dans la majorité des cas, les auteurs ont observé en surface une sur-couche de t-BN de quelques nanomètres qui elle aussi est séparée de la couche de c-BN par du r-BN¹¹⁸.

Cet empilement particulier des films de nitrure de bore cubique met en évidence une croissance non homogène en épaisseur certainement liée aux espèces énergétiques nécessaires à la synthèse du c-BN.

L'épaisseur des sous-couches successives varie selon les auteurs mais reste dans la même gamme. Ainsi Kester et al.⁵⁴ ont rapporté une épaisseur de couche amorphe de 4 nm suivi de 5 nm de t-BN, Pascallon a obtenu 15 nm pour la sous-couche de t-BN¹⁸⁶, par IBAD. Medlin et al.^{119,120,121} ont obtenu des épaisseurs approximatives de 3 nm de a-BN et de 30 nm de t-BN sur des films déposés par PLD.

Ces séquences pour la nucléation et la croissance ont ensuite été confirmées à plusieurs reprises, indépendamment des méthodes utilisées (PVD ou CVD, toutes deux assistés par ions). En outre, cette structure de couches a été observée non seulement sur le silicium, mais également sur d'autres substrats tels que SiC¹²², diamant^{123,115}, Si avec t-BN texturé avec l'axe "c" perpendiculaire au substrat¹²⁴ et sur des substrats de silicium ayant différente adhérence (exemple: sous-couche de bore)^{125,53}. Plus rarement, des films de c-BN ont été obtenus avec une couche peu texturée mais ayant une certaine rugosité¹²⁶, ou directement sur le substrat sans sous-couche de t-BN (figure I.12c)¹²⁷.

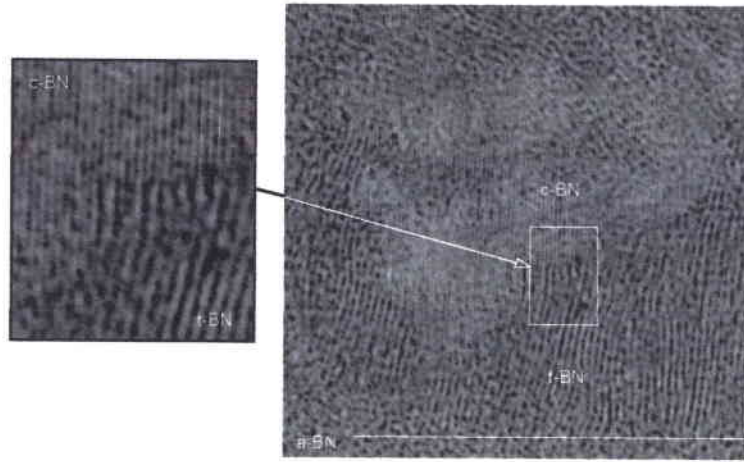


Figure I.14: Micrographie HRTEM d'un film mince de c-BN obtenu par pulvérisation triode¹¹⁸. On peut observer la succession des couches a-BN/t-BN suivie d'un cristallite de c-BN, ainsi que la relation cristallographique (2:3) entre t-BN et c-BN¹¹⁸.

Comme le montre la **figure I.14**, on peut observer l'alignement des plans (0002) du h-BN avec le plan (111) du c-BN avec une relation d'épitaxie $2 \times (002)_{\text{h-BN}} : 3 \times (111)_{\text{c-BN}}$ ¹²⁸.

En plus d'une orientation préférentielle de l'axe optique parallèle à la surface du substrat (**figure I.15a**), de la sous-couche enterrée de h-BN, les grains de c-BN ont également une orientation préférentielle, telle que les plans (111) du c-BN sont perpendiculaires à la surface du substrat.

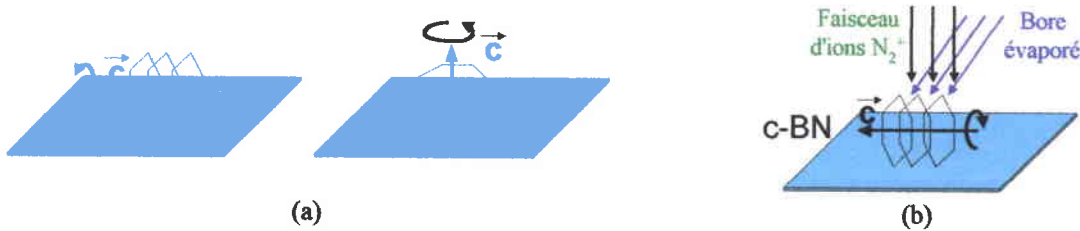


Figure I.15: (a) Orientations possibles de l'axe optique "c" de la phase turbostratique permettant une éventuelle croissance de la phase cubique. On peut percevoir les possibilités d'orientations différentes des plans des hexagones de la phase hexagonale; b) orientation des cristallites de c-BN lors de la croissance.

En effet, sur la **figure I.15b** présente une orientation préférentielle (111) perpendiculaire à la surface du substrat formant ainsi une structure de c-BN colonnaire. Les plans denses du c-BN (111) et du h-BN (0002) sont donc parallèles et on peut également observer une relation d'épitaxie $2 \times (0002)_{\text{h-BN}} : 3 \times (111)_{\text{c-BN}}$ (**figure I.14**).

VI - Mise en évidence des conditions de croissance du c-BN

VI - 1. Paramètres

De toutes les causes responsables de l'obtention du c-BN, le bombardement ionique s'avère être l'essentiel. Ce dernier fait appel à des processus d'interaction particules énergétiques/surface et est caractérisé par les paramètres expérimentaux suivants:

- Flux ionique (F_i): Il est généralement normalisé au flux d'atomes (F_a) arrivant sur le substrat.
- Energie des ions (E_i).
- Nature des ions: La présence de gaz rare tel que l'argon dans le flux d'ion facilite l'obtention de la phase cubique (représentée par leur masse m_i).
- Angle d'incidence des ions (θ): Sené et *al.*¹⁴³ ont observé que le rapport F_i/F_a nécessaire à la formation du c-BN diminue lorsque l'angle d'incidence augmente. Il observe également une repulvérisation plus importante aux grands angles d'incidence.

Pour plus de clarté, nous reportons ci-dessous les notations utilisées par les différents auteurs, qui diffèrent en fonction de la technique de dépôt utilisée.

PVD		Energie des espèces ioniques	Masse des espèces ioniques	Coefficient	Flux ionique	Flux de bore déposé	Angle d'incidence
Faisceau d'ions	IBAD (a)	E _i	m _i	γ _i	J _i	a	θ _i
	MSIBD (b)			-	F _i	F _a	
plasma	pulvérisation magnétron (c)			-	F _i		0°

Tableau I.6: Pour une température du substrat posée, on a : (a) Notations utilisées pour les dépôts par IBAD; (b) Notations utilisées pour les dépôts par MSIBD ; (c) Notations utilisées pour les dépôts par pulvérisation magnétron.

- D'autres paramètres intervenant indirectement dans la croissance de c-BN sont les suivants:
- La température du substrat.
 - La nature du substrat: Des dépôts sur des substrats de diverses natures (Si, SiC, C_d , Fe, Cr, Nb, Mo, Ta, Cu, Au, Ag, Al) ont été réalisés et ont montré que les supports les plus durs tels que le diamant, le silicium et le carbure de silicium permettent d'obtenir les taux de c-BN les plus élevés et non pas les matériaux ayant un meilleur accord de maille comme le nickel ou le cuivre.

Les causes-clé responsables de la formation de la phase cubique sont essentiellement le bombardement ionique et la température du substrat bien que celle-ci soit directement influencée par le bombardement ionique. La **figure I.16** établit un lien entre ces causes et les processus physiques qu'elles induisent.

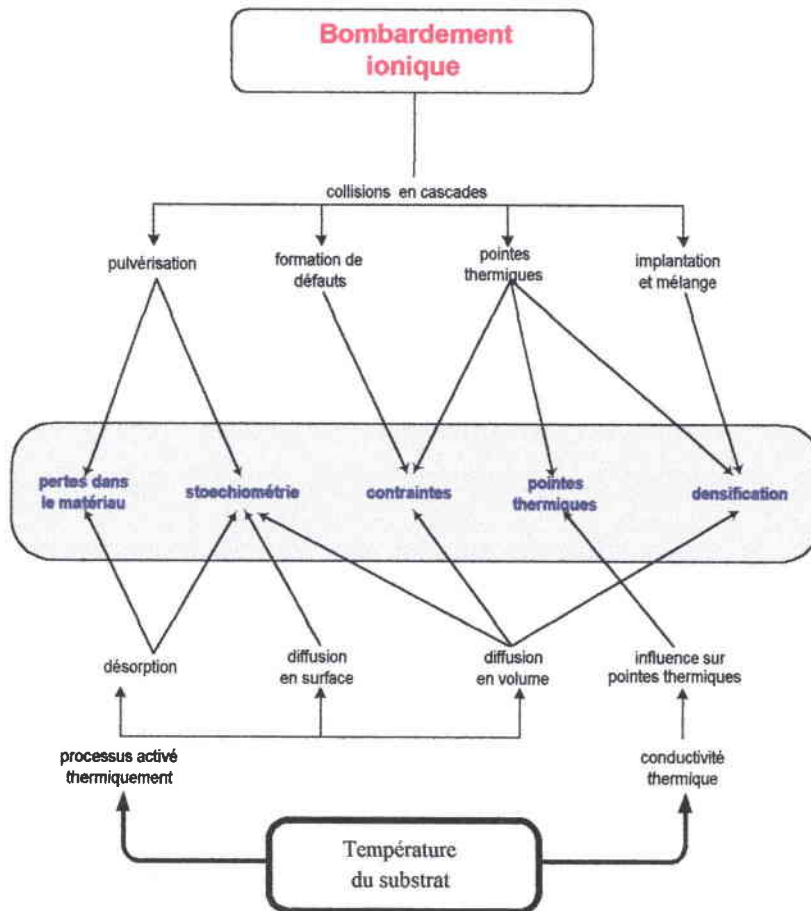


Figure I.16: Schéma illustrant l'influence du bombardement ionique et de la température sur les processus élémentaires au cours d'un dépôt de film de c-BN.

VI - 1.1 Le bombardement ionique

La synthèse de la phase cubique sous forme de film mince s'avère beaucoup plus difficile que son analogue carboné le diamant, du fait d'un ensemble de conditions très précises qui doivent impérativement être respectées quant à sa synthèse (figure I.17). Les récents succès dans la synthèse de films de c-BN sont attribués pour une très large partie au bombardement de particules énergétiques (ions) pendant la croissance. Elle a été réalisée pour la première fois par Inagawa et *al.*⁴¹ en 1987 dans un domaine bien spécifique d'un courant ionique (*flux ionique*) et d'une polarisation du substrat (*énergie des ions*). Ils observèrent que le taux de c-BN est fonction du taux d'ions Ar^+ et N_2^+ (c'est-à-dire de la masse des ions).

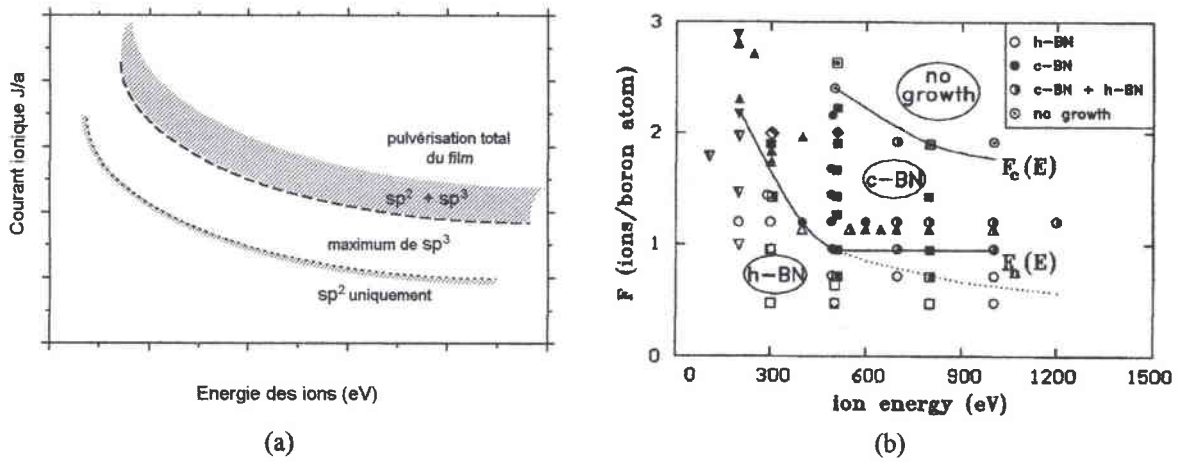


Figure I.17: (a) Représentation schématisée des domaines d'obtention des phases du BN avec d'une part le courant des ions et d'autre part leur énergie associée. Notons que cela n'est valable que pour une vitesse de dépôt constante et une masse ionique fixée⁴¹; (b) Résultats des différentes phases de BN élaborées par IBAD en reportant le flux d'ions par atome de bore déposés en fonction de leur énergie. Tout comme le graphe I.11a, il met en évidence la fenêtre très étroite d'obtention de la phase cubique^{31,54,129}.

Différents auteurs, Kester et Messier⁵⁴, Ikeda et al.¹³⁰, Tanabe et al.¹³¹ ont observé en 1992 que le c-BN se formait uniquement pour certaines valeurs d'énergie des ions et de rapports de flux d'ions/atome arrivant sur le substrat (noté J/a) (figures I.17). Ainsi, il existe un seuil étroit aigu de formation de c-BN qu'on peut préciser à l'aide d'un paramètre expérimental incluant (i) la masse des ions, (ii) l'énergie des ions, (iii) le flux ionique J (ions.cm⁻².s⁻¹), et (iv) le flux de dépôt atomique "a" (atomes.cm⁻².s⁻¹). Le flux de dépôt atomique est défini comme le flux total d'atomes de bore et d'azote arrivant sur le substrat. Le taux de c-BN formé est donc très sensible aux variations de ce rapport de flux J/a puisqu'une faible augmentation de ce dernier suffit à provoquer une augmentation très importante de la proportion de phase cubique dans la couche. J/a est communément admis comme étant le taux d'ions par atome de bore déposé.

Reinke et al.¹³² ont représenté la formation des phases du BN, avec le facteur F (flux ionique par atome de bore déposé) en fonction de l'énergie des ions (figure I.17b), obtenue par MSIBD. On constate que la formation d'un taux élevé de c-BN se produit à énergie faible si les rapports de flux sont élevés, et aux fortes énergies si les rapports de flux sont faibles. Par ailleurs, si l'on fixe l'un des deux paramètres (F ou E_i) en faisant varier le second, et que l'on observe les phases de BN formées dans la couche, on peut voir une suite de phases sp²/sp³/sp²+sp³/plus de croissance du film. Le taux de c-BN formé décrit donc une courbe en cloche, forme générale qui a été relevée par de nombreux auteurs. Ces différentes régions sont montrées sur la figure I.17a.

VI - 1.2 Effet de la température

D'une manière générale, on peut dire que l'augmentation de la température du substrat favorise la diffusion et la désorption des espèces à l'intérieur de la couche, pouvant ainsi permettre de meilleurs réarrangements atomiques et donc, par exemple, de diminuer la contrainte ou d'améliorer l'ordre cristallin. Cependant dans la mesure où la transition de phase s'effectuerait grâce à cette contrainte, on peut s'attendre à ce qu'elle joue un rôle important. Les études montrent qu'il existe un seuil en température de l'ordre de 100 à 300°C en dessous de laquelle il n'est pas possible de synthétiser la phase désirée (figure I.18).

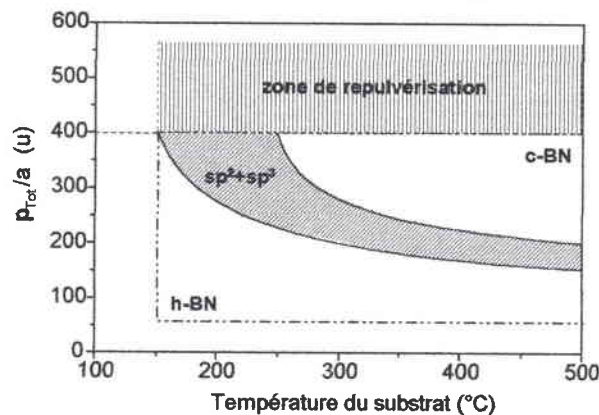


Figure I.18: Mise en évidence d'un seuil en température pour la formation de la phase cubique¹³³.

De la figure I.18, on peut déduire une température minimale nécessaire à la croissance de la phase cubique d'environ $T_{s,min} \sim 150$ °C. L'augmentation de la température entraîne un accroissement de l'épaisseur de la sous couche enterrée de h-BN⁵⁴ et de la taille des cristaux de c-BN¹³⁴. De plus, les plans de h-BN sont mieux ordonnés¹⁵⁹.

VI - 2. Domaine d'obtention du c-BN

Kester et Messier⁵⁴ donnèrent pour la première fois, un paramètre donnant le moment transféré à partir des ions aux atomes du film en ne tenant compte que de simples collisions élastiques entre un ion et un atome du film. Cependant, ils soulignèrent la difficulté d'obtenir du c-BN avec un bombardement ionique uniquement composé d'azote et l'expliquèrent par la différence de masse entre l'azote et l'argon. En effet l'obtention de la même valeur du paramètre établit, P/a avec uniquement de l'azote, nécessite un nombre plus important d'ions, donc une repulvérisation plus importante de la couche: la zone d'obtention du c-BN serait alors, dans cette interprétation, plus étroite. Ainsi, un apport d'argon favoriserait la formation de la phase cubique. C'est pourquoi Mirkarimi et al.¹³⁶ proposèrent de considérer la quantité de mouvement totale par atome de bore déposé, du fait que les interactions entre les ions et les atomes ne sont pas de simples collisions mais au contraire des cascades de collisions. Ils

proposèrent de décrire un seuil unique d'obtention de la phase cubique, observé avec J/a (densité de courant ionique normalisé aux flux d'atomes arrivants), une quantité de mouvement (P_{Tot}/a) transmise des ions aux atomes du film et par atome déposé, afin d'adjoindre à ce paramètre, d'autres variables importantes comme la microstructure, la stoechiométrie (figure I.19b) ou encore la contrainte intrinsèque.

L'équation obtenue a été adaptée pour des films obtenus par IBAD, MSIBD et pour les plasmas, la pulvérisation magnétron :

- Dans le cas de la technique IBAD, la fonction est donnée par:

$$P_{\text{Tot}}/a = \sum_i (J_i/a) (2m_i E_i \gamma_i)^{1/2} \quad [2]$$

“i” désigne l'espèce ionique; E_i , l'énergie des espèces ioniques ; m_i , la masse des espèces ioniques et γ_i , un coefficient tel que: $\gamma_i = 4m_i M_{\text{moy}} / [(m_i + M_{\text{moy}})^2]$ et $M_{\text{moy}} \equiv$ masse moyenne des atomes du film.

- Pour les techniques MSIBD et pulvérisation magnétron, on peut définir les deux paramètres F_i et F_a (“a” représente le flux d'atome de bore permettant la normalisation):

$$F_i = 0,6 n_i \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \quad F_a = \frac{v_c \text{ (m/s)} \rho \text{ (g/cm}^3\text{)}}{M \text{ (g/molécule)}} = \frac{2v_c \rho}{M} \text{ (atome/cm}^2\text{.s)}$$

Dans ces deux cas, $J_i/a = F_i/F_a$ et F_i , représentant le flux d'ions incident, est donnée par le critère de Bohm¹³⁵ et F_a , le flux d'atomes déposés sur le substrat est fonction de la vitesse de croissance du film (v_c), ρ la masse volumique du film élaboré et M , la masse moléculaire du BN.

Quelques précautions sont à prendre toutefois dans le cas des plasmas. En effet, pour la pulvérisation magnétron, nous ne disposons plus d'un flux monoénergétique mais d'une distribution en énergie des ions arrivant sur le substrat, c'est pourquoi, il est nécessaire d'en faire une moyenne, ainsi: $E_i \rightarrow \langle E_i \rangle$. De plus, l'énergie des ions peut être déterminé à partir de la tension de polarisation appliquée V_B (Bias) et du potentiel plasma V_P , tel que $E_i = ke (V_B + V_P)$ où k est un paramètre dépendant de la pression au cours du dépôt, décrivant le type de collisions prédominants dans la gaine ($V_P < 0$).

Ainsi, la fonction est donné par:

$$\langle P_{\text{Tot}} \rangle / a = \sum_i F_i / F_a (2m_i \langle E_i \rangle)^{1/2} \quad [3]$$

Bien entendu, toutes ces approximations introduisent des erreurs dans la détermination du seuil d'obtention du c-BN pour les techniques plasmas (figure I.19a). C'est pourquoi, il existe un décalage entre V_{th1} (valeur obtenue par IBAD) et V_{th2} (valeur obtenue par pulvérisation magnétron) (figure I.19b). Ainsi, dans le cas de la pulvérisation, les ions ont une distribution

en énergie et tous ne participent pas forcément à la croissance de la phase cubique. Ceci engendre donc un décalage de la valeur seuil de p_{Tot}/a vers les hautes énergies.

En outre, les conclusions déduites des techniques PVD comme IBAD ou MSIBD peuvent aussi être appliquées aux procédés de croissance par plasmas. Il faut donc tenir compte de la vitesse de croissance, de la densité des films et de la densité électronique pendant le processus de croissance pour quantifier le seuil d'apparition de la phase cubique : elle constitue la nouvelle paramétrisation (équation 3).

La valeur seuil de ce coefficient (obtenue par IBAD) pour l'apparition de la phase cubique est très proche de celle précédemment trouvée pour P/a, et on obtient des pourcentages maximaux de c-BN autour de $250 \text{ (eV.amu)}^{1/2}$. Cette valeur est depuis considérée comme seuil universel.

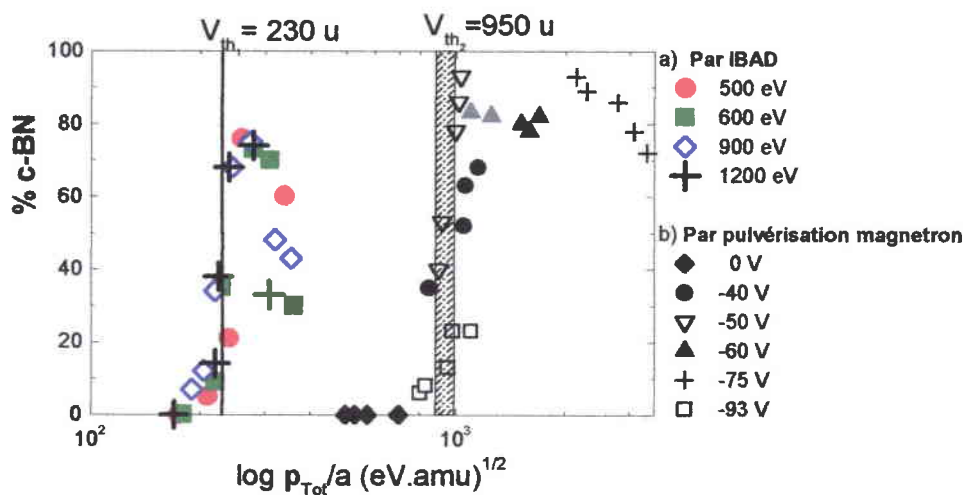


Figure 1.19a: Contenu en c-BN (a) en fonction du moment ionique par atome (P_{Tot}/a) pour différentes énergies des ions et masse des ions constants, en utilisant l'équation [2] à partir de 60% N_2 et 40% Kr ¹³⁶, ($V_{th1}=230 \text{ u}$); (b) ¹³⁷ par pulvérisation magnétron pour différentes tensions d'autopolarisation ($V_{th2}=950 \text{ u}$), en utilisant l'équation [3].

Par convention: $1u = 1 \text{ (eV.amu)}^{1/2}$.

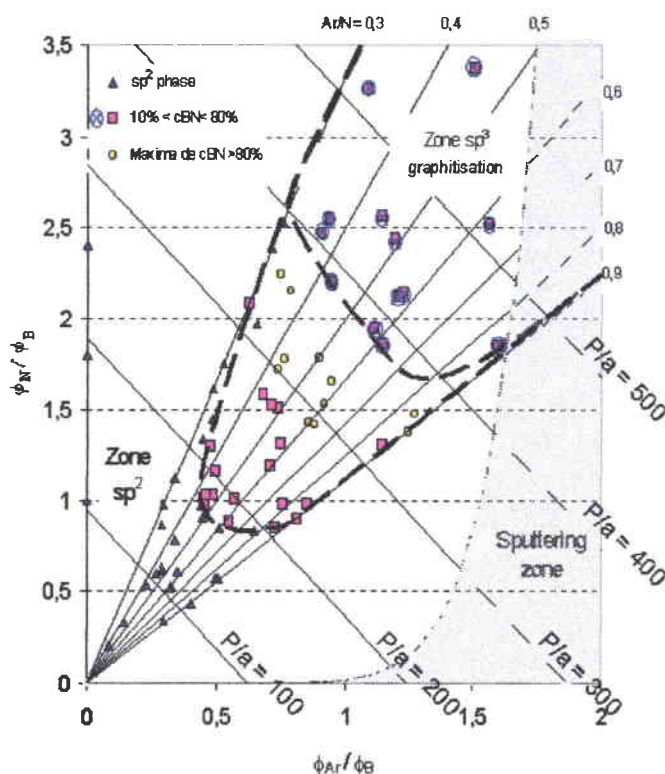


Figure I.19b: Détermination des zones de croissance du BN par la méthode IBAD¹³⁸.

Les figures I.19 montrent trois régions : i) un faible bombardement ionique où seule la phase hexagonale est obtenue, ii) en augmentant le bombardement ionique, on obtient du c-BN, iii) pour de plus amples bombardements, aucun film ne peut croître (gravure).

L'utilisation des ions azote, mais aussi argon (figure I.19b), krypton ou xénon, a montré que l'apparition du c-BN a lieu autour d'une valeur critique seuil P/a autour de $200 \text{ (eV.amu)}^{1/2}$ ^{129,139,140} et que la formation du c-BN est bien liée à $E^{1/2}$.

Cependant il apparaît que ces deux coefficients (J/a et E_i), s'ils décrivent correctement, du moins dans certaines gammes de travail, l'apparition de la phase cubique, s'avèrent inadaptés pour les basses énergies ioniques.

Ainsi pour des énergies inférieures à 500 eV, Reinke et al.¹⁴¹ combinent les résultats des techniques PVD et CVD et définissent la formation du c-BN comme ayant une dépendance en énergie en E^1 . Séné et al.^{142,143} ont suggéré que cette dépendance est de la forme $(E-E_0)^{1/2}$, où E_0 est une constante comprise entre 100 et 200 eV. Cette dépendance est conforme avec la dépendance en $E^{1/2}$ proposée par Kester et Messier pour les hautes énergies et la dépendance avec le taux de pulvérisation proposée par Reinke et al. à basse énergie.

De plus, Séné et al.¹⁴³ ont effectué dans un premier temps des simulations de spectres d'énergies de déplacements transférées aux atomes déposés en corrélation aux contenus en c-BN pour différentes énergies primaires des ions. Ces simulations, réalisées sur code TRIDYN (code de type Monte Carlo), soulignèrent que ces coefficients représentent plutôt

une bonne approximation de la variation du pouvoir d'arrêt nucléaire du nitrure de bore pour les ions azote et argon, qu'une réelle quantité de mouvement communiquée au bore.

Sené et al.¹⁴³ ont montré que la contrainte est proportionnelle au nombre d'interstices qui correspond à un équilibre entre le taux de création et de recombinaisons au cours de cascades de collisions. Ce taux de création est lui-même proportionnel à l'énergie des ions déposés en surface lors du bombardement ionique.

En conséquence, la surface des films est le siège de collisions primaires où s'opère un transfert maximal de l'énergie. En revanche, le volume et le siège de collisions secondaires, ce qui pourrait conforter l'idée d'une densification sous la surface.

Soulignons que certains auteurs ont obtenu du c-BN¹⁴⁴ avec des énergies inférieures à 100 eV.

VI - 3. Faits expérimentaux : récapitulatif

Il s'agit de rappeler des considérations générales déduites à partir d'un grand nombre de dépôts. Dans la figure I.20, le rapport du flux ionique par atome de bore déposé dans le film, en fonction de l'énergie des ions, a été reporté pour plusieurs techniques de dépôts PVD ou CVD assistées par ions. On peut observer une limite assez nette entre les régions hexagonale et cubique qui est à peu près indépendante de la méthode appliquée. La phase dense est obtenue dans un domaine énergétique allant de 50 à 1200 eV approximativement et pour des énergies aussi basse que 50 eV, cette faible énergie devront être compensée par un courant ionique élevé.

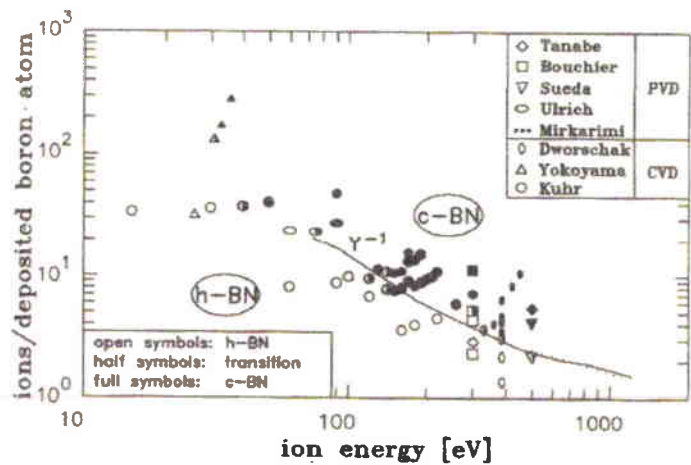


Figure I.20: Mise en évidence d'une frontière entre c-BN et h-BN pour différentes techniques de dépôt^{31,145}.

Dans la figure I.20, tous les résultats de la nouvelle paramétrisation ont été reportés. On peut en déduire les informations suivantes:

- Il existe une frontière "invariable" entre les régions h-BN et c-BN laquelle est indépendante de la méthode appliquée.
- L'obtention de la phase cubique est déjà possible à partir de 50 eV à 1200 eV.

- Pour les énergies ioniques les plus faibles (autour de 50 eV), un courant ionique important est nécessaire.
- Il n'y a pas de différence entre les techniques PVD et CVD pour expliquer la transition de phase h-BN à c-BN : les mécanismes primaire de croissance sont les mêmes. En effet, ils sont tout deux, dominés par le bombardement ionique et la température du substrat. Les effets chimiques ne jouent pas de rôle important.

Aux mécanismes primaires de croissance, il faut ajouter les quelques effets secondaires qui influencent les mécanismes de croissance du c-BN. Ces contributions n'agissent pas de façon active sur la croissance de la phase BN comme le bombardement ou la température, mais informe les possibilités d'obtenir la phase cubique ou encore d'expliquer la qualité du film. D'autres conditions expérimentales de moindre importance, doivent néanmoins être satisfaites pour l'obtention de la phase cubique:

- Stœchiométrie, condition impérative sans laquelle la formation du c-BN n'est pas possible: on doit avoir $0,9 \leq B/N \leq 1,1$.
- Incorporation d'impuretés : La formation de la phase cubique n'est possible que si la contamination en oxygène est basse ($< 4\%$)¹⁴⁶. Pour de fortes valeurs d'O₂, la formation de c-BN n'est pas possible, alors que des valeurs élevées de carbone (~15%) peuvent être observées, avec un fort contenu en BN cubique.
- Présence d'hydrogène dans la phase gazeuse : la présence d'hydrogène réduit la possibilité d'avoir un pourcentage élevé de la phase cubique. Pour de très fortes valeurs en hydrogène, la formation de la phase cubique peut même être complètement empêchée¹⁹⁵.

Ces derniers points peuvent expliquer les différences observées entre les films obtenus par PVD ou CVD assistés par ions. La différence majeure est le contenu en c-BN qui excède rarement les 80 % dans le cas des techniques CVD assistés par ions¹⁴⁷ et peut atteindre les 100 % (c-BN pur) dans le cas des techniques PVD assistées par ions^{58,148}.

Pour expliquer cette différence, des travaux ont reportés l'influence des contaminant dans la phase gazeuse. Il en sort que l'hydrogène atomique est inévitable dans les procédés à plasma CVD. En effet, dans tous les cas où sont reportés la formation de la phase de c-BN, l'hydrogène atomique est présent dans les précurseurs de bore (B₂H₆, BHN(CH₃))₃). Certains ont recherché des voies possibles pour résoudre ce problème^{124,195}.

Les processus de transport dans la phase gazeuse ne jouent pas de rôle pendant le dépôt de c-BN assisté par ions. On sait que la forme sous laquelle le bore ou les espèces le contenant, lorsqu'ils atteignent la surface du substrat, n'est pas importante. Dans les dépôts assistés par faisceau d'ions (MSIBD), les ions énergétiques B^+ ont la même énergie E_i que ceux de l'azote, c'est-à-dire de 100 à 500 eV. Dans les techniques PVD comme IBAD ou pulvérisation, l'énergie des atomes de bore qui atteignent la surface du substrat dépend de la méthode de leur création (ablation laser -10eV-, sputtering -3 eV-, évaporation -0,1 eV-). Bouchier et al.¹⁵⁰ ont précisé que l'apparition de la phase cubique n'était possible que lorsqu'une valeur critique de la proportion d'argon et de la tension d'accélération étaient atteintes. Dans les techniques CVD, les espèces $BN_xC_yH_z$ non-définies, dépendent de la source du composé utilisée; leur température de fusion n'est que très légèrement au-dessus de l'ambiante. Pour toutes ces méthodes, qu'elles soient physiques ou chimiques assistées par ions, indépendamment de la charge et de l'énergie des espèces de bore, le même domaine de croissance de c-BN existe (figure I.19). Exception faite pour ceux formés par MSIBD ou pulvérisation magnétron comme il a déjà été mentionné. Cependant, cette exception concerne l'interaction ion/solide et non-pas la phase gazeuse ou au cours du processus de transport. En effet, les plasmas traitent du transport des ions dans la gaine, couplant le courant ionique à la température électronique du plasma. De même, les collisions dans la gaine, fonction de la pression de travail, influencent l'énergie moyenne des ions. Néanmoins, ces processus participent peu aux mécanismes de croissance du c-BN.

Finalement, nous rappelons quelques observations expérimentales valables en gros pour les techniques décrites dans ce chapitre:

- La vitesse de croissance est de l'ordre de 5 à 10 nm/min. Dans l'état actuel de la technologie, le problème réside dans la limitation du courant ionique. Pour les techniques plasma pouvant avoir des hautes densités électroniques, les vitesses peuvent atteindre 50 nm/min¹⁴⁹.
- Les films minces sont nanocristallins. Les tailles des cristallites sont de l'ordre de 5-20 nm; quelquefois des cristallites de 100 nm ont été observés.
- Les films de c-BN possèdent une contrainte biaxiale élevée^{118,150,151}, laquelle est typiquement de l'ordre de 5 à 10 GPa, cependant des valeurs maximales ont été trouvées autour de 28 GPa¹⁵².
- A cause de ces fortes contraintes et la faible force d'adhésion à l'interface matériau/substrat, l'adhérence du c-BN est généralement pauvre.

C'est bien évidemment cette faible adhérence et ces fortes contraintes qui limitent aujourd'hui au c-BN son plein essor dans des applications industrielles.

En conséquence, des efforts ont été entrepris pour expliquer par des modèles théoriques i) dans un premier temps, les mécanismes responsables de l'apparition de cette contrainte et de la perte d'adhérence, ii) dans un deuxième temps, des voies envisageables pour résoudre ces problèmes^{31,141}.

Pour plus de clarté, seuls les mécanismes responsables de la contrainte sont discutés dans la suite (partie VI.5).

VI - 4. Processus de croissance dans les films de BN

L'ensemble des processus couramment mentionné dans la littérature responsable de la croissance de la phase cubique est schématisé dans la figure I.16 et figure I.21.

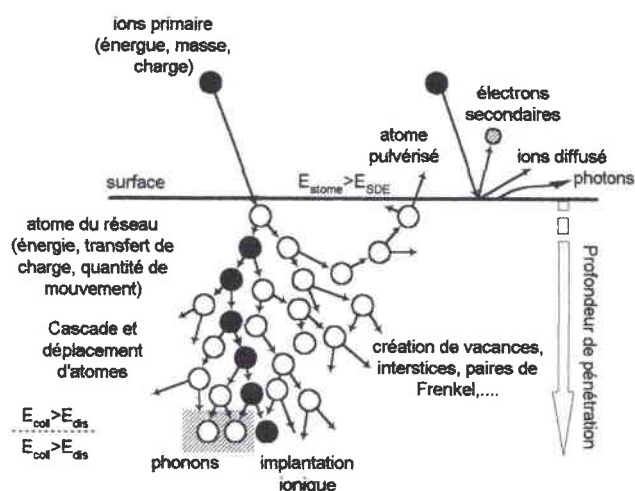


Figure I.21: Les différents processus possibles au cours d'un bombardement ionique.

La croissance de c-BN n'inclut pas seulement la couche extérieure d'atomes mais aussi la zone en profondeur où pénètrent les ions. L'interaction ion-surface fait donc appel à un grand nombre de processus (figure I.21), dont certains induisent un effet sur la température pouvant favoriser la formation de la phase cubique.

Les ions arrivant de l'extérieur sont diffusés dans le volume afin d'y être incorporé dans le solide (implantation), ou encore atteignent la surface toujours au moyen de la diffusion. Au cours de ces diffusions, des énergies considérables sont transférées aux atomes provoquant de la même une cascade de collisions avec un temps de corrélation (entre 2 collisions) approximativement 10^{-14} à 10^{-13} s. L'ion arrivant sur un solide transfère l'énergie aux électrons et aux noyaux atomiques du solide au moyen de collisions. Aux basses énergies, les collisions inélastiques se font préférentiellement avec le nuage électronique, alors qu'aux hautes

énergies, elles se font avec le noyau. Dans le domaine d'énergie correspondant aux dépôts de c-BN ($E_i < 1,5$ keV), seuls les déperditions d'énergie nucléaire sont importantes après la pénétration des ions favorisant le déplacement des atomes du solide de leur sites originel, ce qui aboutit à former des défauts (de type lacunes...) ou encore la diffusion énergétique vers la surface (repulvérisation).

L'origine physique de la formation du c-BN réside dans ce qui est communément appelé "thermal spike" où pointe thermique après collision d'un atome étranger sur la surface ($E_{th} \sim 300$ eV), il règne dans un rayon de 1 nm pendant 10^{-11} s une pointe thermique d'au moins 1000 K: c'est le processus de relaxation thermique. Il faut distinguer les processus primaires comme la pulvérisation ou la création de défauts d'une part et les effets secondaires comme les pertes du matériau ou la densification d'autre part. C'est pourquoi on a été amené à parler de température comme paramètre supplémentaire à ajouter au bombardement ionique pour expliquer la formation de c-BN.

Dans la littérature, une variété de modèles existe pour décrire la croissance des films minces de c-BN. Ils peuvent se différencier par les mécanismes de formation des liaisons sp^3 autant que par le rôle joué par les procédés de relaxation pendant les dépôts de c-BN. On peut les classer selon deux groupes: l'un assurant que la formation de c-BN est reliée à la transition de phase $sp^2 \rightarrow sp^3$, l'autre s'attachant aux procédés nécessitant l'existence préalable de cristallites, décisif pour la croissance de c-BN. Pour chacun de ces modèles, on privilégie un aspect de l'interaction ion/solide (figure I.7). Une présentation plus complète des modèles peut être trouvée dans le rapport de Mirkarimi et al.¹⁹⁶.

VI - 5. Les modèles physiques de la synthèse du c-BN

Différents modèles ont été proposés pour expliquer la formation des films minces de c-BN. Ces modèles doivent prendre en compte les caractéristiques et les conditions seuils nécessaires à l'élaboration de c-BN. Cependant les modèles qui subsistent et qui ne sont pas remis en cause par les résultats expérimentaux sont le modèle des contraintes et de densification. Ils sont brièvement présentés ci-dessous.

Récapitulatif des deux types de relaxations possible lors de la croissance de c-BN selon le modèle considéré:

Modèles	Origine de la formation de la phase	Relaxations
Pointes thermiques	TS "quenching"	
Densification	CC martèlement ionique	TS → sp ²
Contrainte dynamique	CC formation interstices	T _s → sp ²

Tableau I.7: Les principaux modèles de croissance proposés dans la littérature reliés respectivement aux mécanismes responsables de la formation d’une variété du BN et à l’influence des processus de relaxation : TS Pointe Thermique; CC Collision en Cascade ; T_s Température du substrat.

Les modèles sont discernables par les mécanismes de formation des hybridations sp³ et par le rôle joué par les processus de relaxation pendant le dépôt de c-BN. De plus, ils peuvent être séparés en 2 groupes, l’un d’eux en supposant que la formation de c-BN est lié à une transition de phase sp² → sp³, l’autre requérant l’existence de cristallites sp³.

Tous ces modèles ont en commun que chacun d’eux décrit seulement un aspect de l’interaction ion/solide (figure I.21), tous autres paramètres n’étant pris en compte que de façon secondaire.

Cependant, le modèle des pointes thermiques “Thermal Spike ou Quenching Model” n’est pas un modèle à proprement parlé. En effet, le bombardement ionique provoque des cascades de collisions qui conduisent à des défauts et à un échauffement local sur près de 1 nm. En conséquence, ces phénomènes sont nécessaires quant à la formation de la phase cubique mais ne sont pas suffisants à eux seuls pour expliquer cette transition de phase. Le modèle de pulvérisation sélective ou “The Sputter Model” n’est plus à considérer puisqu’il a été mis en défaut par de nombreux résultats expérimentaux¹⁵³.

Par conséquent, les deux seuls modèles encore plausibles sont le modèle de densification et le modèle des contraintes.

VI - 5.1 Le modèle de densification “The Subplantation Model”

Au cours du dépôt, le martèlement ionique provoqué par des ions d’énergie de plusieurs centaines d’électrons-volts, permet à ces mêmes ions de pénétrer dans le film sur des distances de quelques nanomètres.

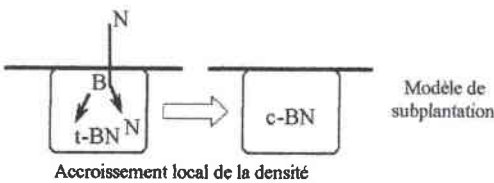


Figure I.22: Modèle de croissance de c-BN.

Les collisions en cascade qui s'en suivent provoquent un déplacement des atomes dans les sous-couches inférieures à la surface et par voie de conséquence, il s'en suit une densification locale du film et la formation de nombreux défauts interstitiels. La transition de phase de sp^2 à sp^3 se faisant de façon spontanée dès que cette densité dépasse un seuil critique. En fait, seul la "subplantation indirecte"^{154,155} ainsi nommée est importante, car dans la plupart des cas, seuls les ions azote et argon sont utilisés. Cependant, l'azote et l'argon ne peuvent causer une densification du film puisque l'excédant d'azote (comme l'argon) ne reste pas à l'intérieur du film mais est diffusé à nouveau vers la surface¹⁵⁶. A partir de simulations, on a pu estimer un taux de densification dont l'origine correspond à l'interconnexion d'atomes interstitiels mobiles (phénomène de condensation). Ceci a été pris en considération dans l'élaboration du modèle de subplantation de Robertson¹⁵⁵. Cela a permis d'expliquer l'existence de nanocrystallites de c-BN, puisqu'une densification par les seules pointes thermiques devrait seulement mener à la formation de grains sp^3 amorphe.

Dans ce modèle de Robertson, la densité serait augmentée si un ion pénètre dans le volume de la couche et se place temporairement en position interstitielle. Le taux de formation de liaisons sp^3 serait alors la conséquence d'une compétition entre deux phénomènes distincts: tout d'abord la pénétration des ions incidents dans la couche, liée à leur énergie, aurait pour effet d'augmenter la densité locale et la relaxation de cette même énergie par pointe thermique diminuerait cette densité. Par conséquent les optima d'énergie et de flux pour obtenir la densité maximale, et partant le taux le plus important de c-BN, résultent d'un compromis: si l'énergie des ions est trop faible, ils n'arrivent pas à pénétrer dans le volume de la couche et forment alors en surface des liaisons sp^2 . Si leur énergie est trop forte où si leur flux est trop intense, la dissipation de leur énergie cinétique relaxe la densité et empêche la formation des liaisons sp^3 .

VI - 5.2 Le modèle des contraintes "The Stress Model"

Le modèle de transition induite par la contrainte a pour principe que le bombardement ionique produit une densification des films par martèlement ionique et par conséquent participe à l'établissement d'une contrainte importante dans les films.

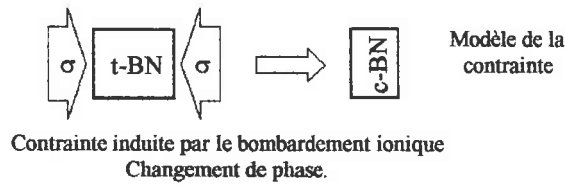


Figure I.23: Modèle de croissance de c-BN par les contraintes.

Le bombardement ionique provoque par martèlement ionique, une contrainte dans le matériau telle qu'elle place le nitrure de bore dans la région stable de la structure cubique du diagramme de phase. En utilisant les résultats sur le carbone de Bermon et Simon, McKenzie et *al.*¹⁵⁷ ont estimé la contrainte seuil nécessaire au changement de structure à 3 GPa. indépendamment des conditions de dépôt, en accord avec le diagramme de phase du BN de Bundy et Wentorf. Il suggèrent aussi qu'une valeur seuil de la contrainte dans les films de l'ordre de 4 à 5 GPa permet la formation d'un taux de c-BN le plus important.

Dans ce modèle, on suppose qu'un grand nombre de défauts de type interstitiels est à l'origine de la contrainte biaxiale. On aboutit ainsi à des pressions hydrostatiques suffisantes de façon à se retrouver dans les conditions HPHT favorables au passage à la phase cubique.

Dans la littérature, ils existe deux formulations de ce modèle. Dans le modèle de *la contrainte statique*, on considère que la contrainte est engendrée après le transitoire thermique de refroidissement (contrainte de refroidissement)¹⁵⁸, le changement de volume et la contrainte sont ainsi proportionnels au nombre d'interstitiels produits par martèlement ionique, d'autre part, les processus de relaxation mènent à la recombinaison des défauts. Ce modèle fait donc appel aux contraintes macroscopiques.

Cette approche fournit une explication à l'empilement des couches a-BN/h-BN/c-BN (figure I.12) à partir d'un film a-BN de contrainte initiale nulle, ainsi qu'à l'orientation préférentielle des plans denses de t-BN normale au substrat, par la minimisation de l'énergie de Gibbs^{157,159}. Cependant, comme pour tous ces modèles, ce dernier se trouve confronté à des objections. Cardinale et *al.*^{160,160}, Reinke et *al.*¹⁴¹ ainsi que Lousa et *al.*¹³⁷ ont montré que pour le même niveau de déformation, la contrainte du c-BN est plus importante que celle du h-BN, du fait de la différence du module d'Young. Par conséquent il est difficile de savoir si l'augmentation de la contrainte relevée par McKenzie est la cause ou la conséquence de l'apparition du c-BN dans le film.

Les relations quantitatives établies jusqu'alors, sont bâti sur l'idée que la déformation du matériau est proportionnelle à la quantité d'atomes déplacés de leur site d'équilibre par des

cascades de collisions, et sur l'hypothèse que les défauts ainsi générés ne sont pas "réparés" (disparition de défauts) à la suite des collisions suivantes.

Le modèle de la *contrainte dynamique* de Mirkarimi et al.¹³⁶ suppose que la contrainte est instantanée pendant la transition thermique elle-même. Il ne s'agit donc plus d'une contrainte macroscopique mais d'une contrainte transitoire, générée localement dans un tout petit volume donné (microscopique). Cette contrainte se modifie, dans ce modèle, au cours du processus de dépôt en passant par une valeur maximale. Il postule alors que le taux de c-BN maximum est obtenu pour cette valeur. Des simulations par TRIM ont montré que les défauts créés par bombardement ionique possèdent une distribution locale de type gaussien avec un maximum autour de 0,5-1 nm sous la surface. Ainsi, après une certaine durée, une fois le bombardement ionique commencé, il n'y a plus de défauts créés dans cette région du fait que seuls subsistent les recombinaisons induites thermiquement, les phénomènes de diffusion et de condensation. En conséquence, la contrainte instantanée est générée près de la surface, ce qui entraîne quantitativement des contraintes plus grande que celles obtenues par le modèle de contrainte statique. Finalement, ce modèle conclut à une relation de proportionnalité entre la contrainte et la racine de l'énergie, ce qui est en accord avec les observations de Mirkarimi et al.¹³⁶.

Néanmoins, on peut se poser la question si cette contrainte intrinsèque est la cause de la formation du c-BN ou seulement une conséquence inévitable du bombardement ionique¹⁶¹, ou même encore, une conséquence de la formation du c-BN lui-même. Toujours dans ce contexte de contradictions, d'autres aspects peuvent être mentionnés. Dans un premier temps, la première formulation de McKenzie¹⁵⁷ supposant de façon générale que sous les conditions standards, seul le c-BN métastable est obtenu et par voie de conséquence, les HPHT sont nécessaires à la formation de la phase cubique stable. Selon des résultats plus récents, la phase cubique stable peut être obtenue sous des conditions standard; ainsi, suivant l'argument original de McKenzie et al.¹⁵⁷, les hautes pressions, et par voie de conséquence, les hautes contraintes ne seraient pas nécessaires. D'autres part, le c-BN est, en comparaison avec h-BN, le matériau le plus dense, ainsi à des hautes pressions, sa formation est favorisée. Dans ce cas, la transition du h-BN→c-BN, avec une contrainte croissante, devrait être néanmoins graduelle et non pas abrupt comme observée expérimentalement^{125,142}.

VI - 5.3 Bilan des modèles les plus plausibles

Les modèles encore plausibles que sont la contrainte et la densification considèrent tout deux le martèlement ionique comme étant à l'origine de la formation du

c-BN. En effet, le premier suggère que la contrainte importante dans le film provoqué par le martèlement ionique soit à l'origine de la formation du c-BN alors que le second suggère que c'est l'augmentation de la densité locale suite au martèlement ionique qui en serait la cause.

Mortet¹¹⁸ a montré que le seuil de quantité de mouvement apporté au film par atomes déposés peut être interprété comme un seuil de contrainte pour la formation de c-BN.

En effet, Ilias et al.¹¹⁶ observèrent que la formation de la couche intermédiaire de h-BN est associée à l'augmentation de la contrainte au début de la croissance des films de c-BN et que la nucléation du c-BN est obtenue par transformation de phase lorsque la contrainte dans la couche de h-BN dépasse une contrainte seuil comme proposé dans le modèle de la contrainte. Cette contrainte seuil nécessaire à la fondation du c-BN est obtenu par un effet combiné de l'assistance ionique et de l'augmentation de la contrainte avec l'épaisseur.

Ainsi, la contrainte serait à l'origine de la nucléation du c-BN alors que la densification semblerait gouverner la croissance de c-BN, puisque cette croissance peut s'effectuer avec une assistance ionique plus faible. Ce type de croissance ajouté à la présence de la sur-couche de h-BN en surface indiquent que la croissance de c-BN est un phénomène de sub-surface nécessitant la pénétration des ions dans la couche en croissance. Il semble qu'après la nucléation la croissance s'effectue de façon *homo-épitaxiale* sur une couche de nitrure de bore cubique et nécessite un bombardement moins énergétique que la nucléation du c-BN. Ces résultats sont en accord avec des simulations numériques du bombardement ionique des films en croissance qui montrent qu'il se développe une diminution de la densité à proximité de la surface et une contrainte importante en profondeur à quelques nanomètres de la surface¹⁶².

VII - Mécanismes de nucléation du c-BN

Deux problèmes majeurs subsistent dans les films minces de c-BN. Le premier correspond à la contrainte intrinsèque au film, le second coïncide avec les problèmes d'adhésion du film avec le substrat. Tous deux empêchent la croissance de films épais et provoquent la plupart du temps le décollement des films.

Dans ces conditions, la résolutions des problèmes de nucléation est fondamentale pour la poursuite des travaux sur c-BN.

Les figures I.26 et I.27 sont des simulations¹⁶³ de l'interface t-BN texturé/c-BN qui fournissent quelques éléments d'explication sur la nucléation du c-BN. En effet, on peut observer une relation cristallographique entre le h-BN texturé et les cristallites de c-BN formé au-dessus : les plans (0002) de h-BN sont parallèles aux plans (111) de c-BN. Qu'à 3 plans

(111) de c-BN (espacés de 0,21 nm) correspondent 2 plans (0002) de h-BN (espacés de 0,31 nm).

Afin de vérifier la nucléation de type (2:3), Widany et *al.*¹⁶³ ont montré par un calcul de dynamique moléculaire que les distorsions du cristal sont limitées dans une région étroite de 0,35 nm d'épaisseur (figure I.24).

Ceci est similaire à l'interface carbone diamant/graphite avec une relation cristallographique de type (2:3)¹⁶⁴.

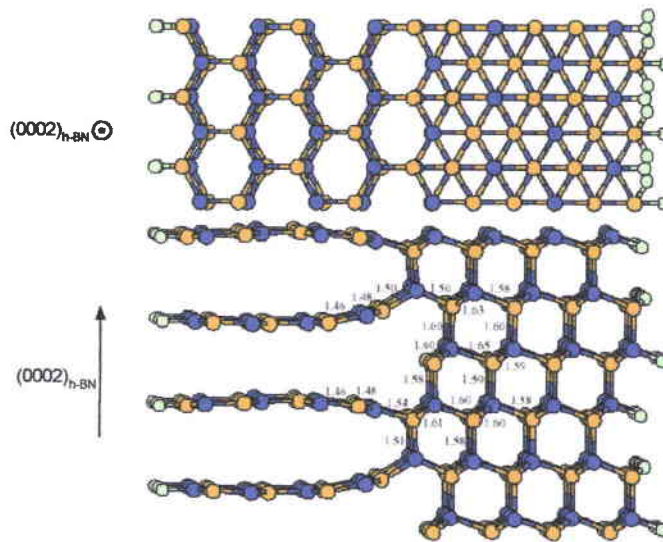


Figure I.24: Structure de l'interface entre une texture h-BN et c-BN calculée au moyen de simulations de dynamique moléculaire. Les ronds représentent les atomes de d'azote, en bleu, les atomes de bore et en vert, l'hydrogène¹⁶³. Les valeurs reportées correspondent à celles des longueurs des liaisons, en Å.

C. Collazo-Davilla et *al.*¹⁶⁵ ont effectué des calculs TRIM et ont trouvé qu'après la formation de cette phase hexagonale par le bombardement ionique de Ar^+ , il se forme aussi des nanoarches (figure I.25) en terminaison de cette structure. Ils ont aussi répertorié la formation de structures de type nanotubes, voir fullerènes. Ces structures pourraient être des sites de nucléation pour la phase cubique.

Le r-BN et le h-BN ayant des propriétés physiques très proches, nous pouvons raisonnablement supposer que les résultats théoriques trouvés par Widany et Collazo-Davilla avec h-BN pourraient aussi être obtenus avec du r-BN.

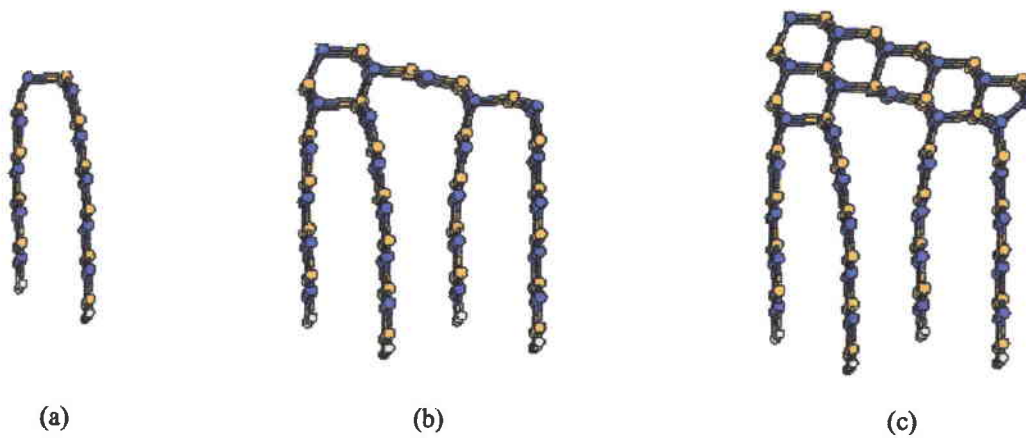


Figure I.25: Hypothèse de transition de nanoarches en nanocristallites de c-BN (a-b)¹⁶⁵. La structure (c) présentée par Widany et al.¹⁶⁶ est l'arrangement stable.

Cette relation d'épitaxie entre le h-BN et le c-BN implique une déformation, c'est-à-dire une contrainte en compression du nitrure de bore hexagonal au voisinage de la couche de c-BN compte-tenu de la différence de compressibilité des deux matériaux. De plus, les mesures de contraintes à partir de la courbure du substrat donnent des valeurs très importantes, de l'ordre de 10 à 12 GPa pour un film contenant 90 % de c-BN.

Les films de c-BN obtenus par HPHT ou PVD assistées par ions sont soit composés respectivement, de microcristaux ou de nanocristaux. Les joints de grains sont composés de 2 à 3 nm de t-BN connectés aux cristallites de c-BN avec des interfaces de type (2:3), comme montré précédemment¹⁶⁷.

Pour, C. Collazo-Davilla et al.¹⁶⁵, le bombardement ionique ayant permis la formation de t-BN, engendre de la même manière une contrainte compressive qui se répercute par un rapprochement des atomes de 5% et permet la formation de nanoarches, base de la formation des "germes" de c-BN qui coalescent entre eux donnant des nanocristallites de c-BN. Ils attribuent les problèmes de non-reproductibilité à une pression seuil nécessaire dans l'enceinte à la formation de ces nanoarches.

D'autres observations expérimentales méritent d'être mentionnées:

- 1) L'épaisseur de la couche texturée de h-BN change considérablement selon la méthode et les paramètres de dépôt : d'après la littérature, l'épaisseur peut varier de 10 à 100 nm. Des études sur ce point précis manquent toujours; néanmoins, il semble que l'épaisseur soit plus importante pour les méthodes CVD et PVD assistées par plasma, que pour les techniques à faisceaux d'ions^{31,168,195}.
- 2) L'interface entre la sous-couche h-BN texturée et c-BN est plutôt "rugueuse", de l'ordre du nanomètre (figure I.12a).

- 3) Boyen et al.¹⁶⁹ ont élaboré par implantation ionique, une série de séquence de couches hexagonales suivies de couches cubiques et ainsi la contrainte intrinsèque du film fut considérablement réduite. C'est structures montrent que la nucléation de h-BN et c-BN est intimement liée.
- 4) Röder et al.¹⁷⁰ montrent que la formation de plans (0002) texturés seuls n'est pas suffisante pour la nucléation du c-BN. Une image HRTEM a montré que la formation de la texture commence à se développer aux tensions d'autopolarisation loin en dessous des valeurs exigées pour la formation du c-BN.
- 5) Certains ont annoncé avoir obtenu une sous-couche de t-BN avec l'axe optique perpendiculaire au substrat¹⁷¹.
- 6) La sur-couche surfacique de type t-BN est estimée entre 0,6 et 2 nm selon les auteurs.
- 7) Reste quelques observations isolées: Mirkarimi al.^{172,173} signalent n'avoir observé la présence que d'une couche entre c-BN et le substrat (β -SiC) par méthode PLD (comme la figure I.12c). Il est possible que ce substrat joue un rôle dans ce résultat. De même, Yamashita et al.¹⁷⁴, sur des substrats de silicium, n'ont observé qu'une sous-couche de a-BN avant l'apparition de c-BN (figure I.12c). Leur méthode MSIBD qui a entraîné un début de dépôt très riche en bore, en est probablement la cause.

Sur la base des observations expérimentales présentées ci-dessus, il est possible de formuler un modèle de nucléation lequel pourrait expliquer de façon qualitative les résultats.

Il a été observé expérimentalement, et par simulation, une relation d'épitaxie du type $2 \times (002)_{\text{h-BN}} : 3 \times (111)_{\text{c-BN}}$ (figure I.25). Ces constatations mettent en évidence la similitude entre les plans hexagonaux de h-BN et les plans d'hexagones (111) du c-BN.

La distance entre les atomes de chacune des phases, projetée sur le même plan est pratiquement la même (figure I.26).

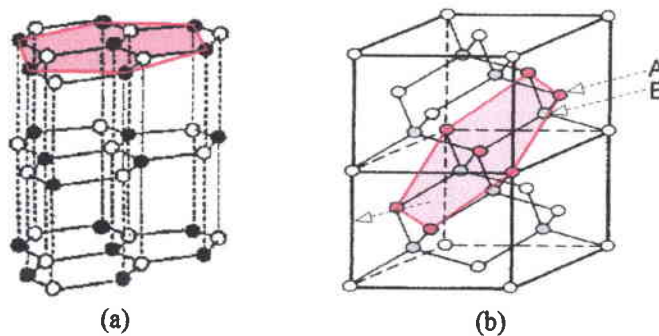


Figure I.26: Représentation des plans prismatiques (001) de la maille hexagonale du h-BN (a) et (111) de la maille cubique à face centrée du c-BN (b). "A" désigne un atome dans le plan prismatique et "B", l'autre type d'atome sous le plan prismatique.

Le plan (111) est constitué d'hexagones centrés de côté $2,55 \text{ \AA}$ ($a\sqrt{2}/2$), alors que le plan (001) de h-BN (ou quelques fois observé avec r-BN) est constitué d'hexagones centrés de côté $2,5 \text{ \AA}$, correspondant à un désaccord de l'ordre de 2%. Les hexagones en rouge de la [figure I.27](#) correspondent aux plans prismatiques de la [figure I.26](#).

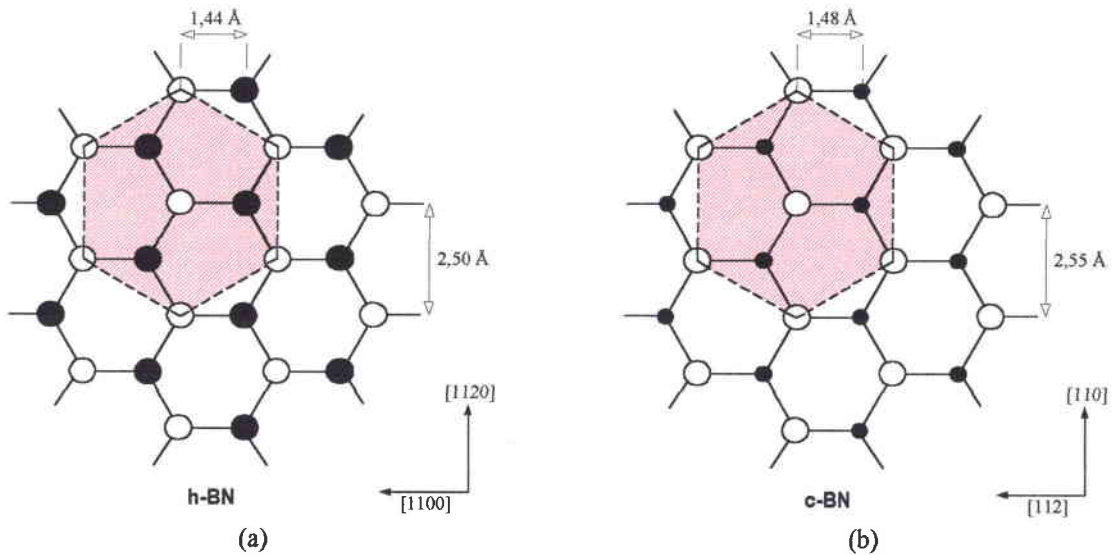


Figure I.27: Représentation schématique des plans (0001) de h-BN (a) et des plans (111) de c-BN (b). La figure (b) représente des atomes A dans le plan prismatique (111) du c-BN et les atomes B sous le plan projetés sur le plan prismatique sont représentés par de petits ronds.

Bien que cette relation cristallographique (2:3) soit la même pour l'interface graphite/diamant, la nucléation de cette dernière n'en reste pas moins complètement différente. En effet, dans le cas du c-BN, elle est basée sur le bombardement ionique, alors que dans le cas du diamant, elle est basée sur la pulvérisation sélective de la phase graphite par les atomes d'hydrogène.

Entre le substrat et la couche de c-BN, une couche rugueuse amorphe se forme inévitablement, due au bombardement ionique. Son épaisseur est voisine de la profondeur de pénétration des ions présents dans la couche et présente une composition du type $\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ dans le cas où le substrat est du silicium. Après la formation de cette couche "mixte d'atomes", une sous-couche de t-BN commence à croître, conséquence du manque de cristallites de c-BN ([figure I.28](#)).

Cependant, la formation des premiers cristallites de c-BN reste très controversée. Sur la base d'une multitude d'observations expérimentales concernant la nucléation du c-BN, il est évident que l'existence d'une diversité de couches de h-BN plus ou moins texturées n'est pas suffisante pour expliquer de façon satisfaisante la nucléation du c-BN. Le point commun à toutes ces expérimentations est la présence d'un bombardement suffisamment fort tel qu'il a été décrit auparavant.

La **figure I.28** donne une représentation schématique de la nucléation et de la croissance des films de c-BN sur un substrat de silicium. Son évolution la plus probable peut être décrite comme suit :

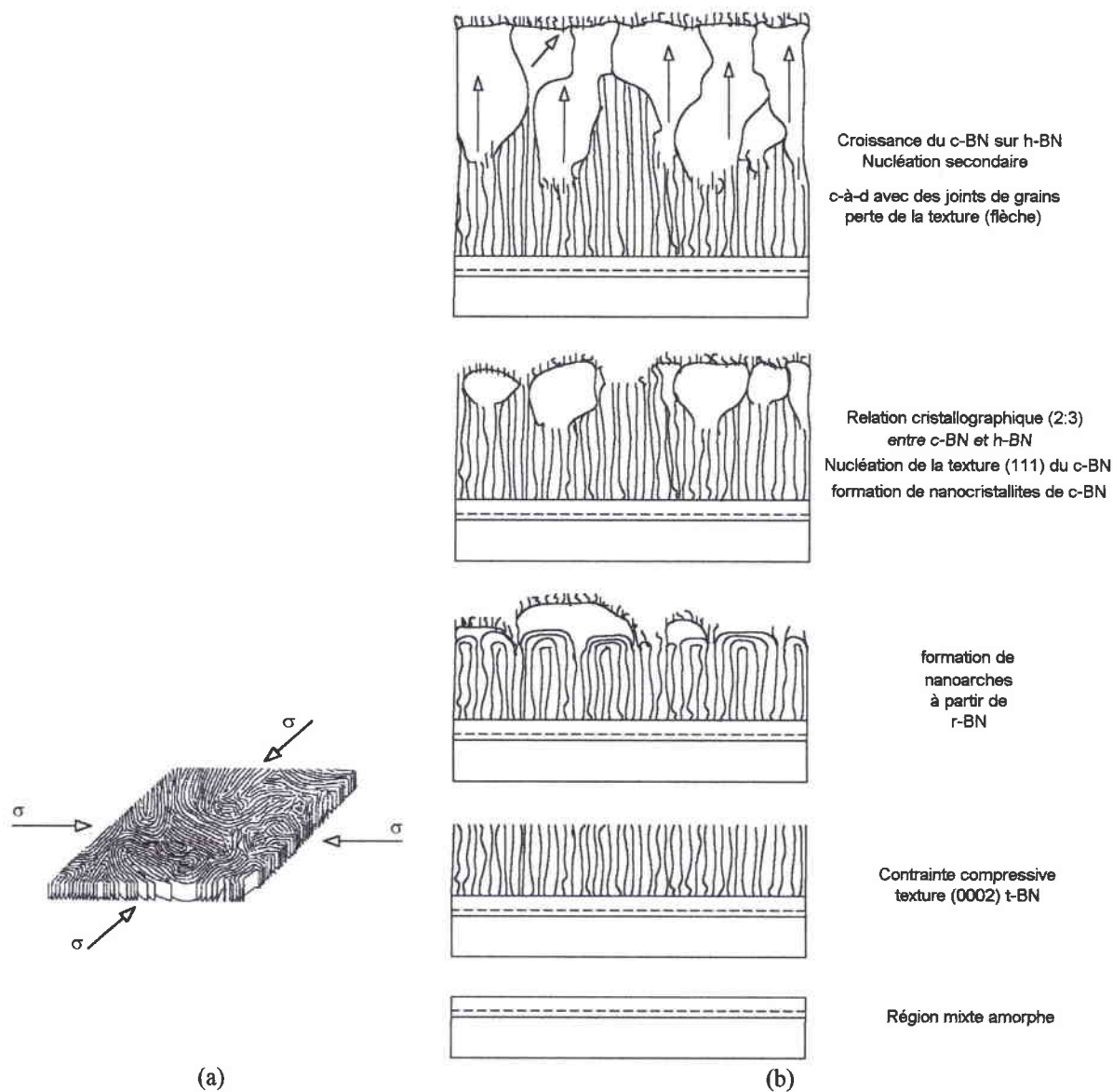


Figure I.28: (a) Orientation des plans graphitiques d'un film h-BN contraint en compression biaxiale¹⁷⁵. (b) Représentation schématique de la nucléation et de la croissance de film de c-BN. La représentation des ligne discontinues dans les premières couches indique un dépôt éventuel mais non-obligatoire d'une sous-couche permettant une meilleure adhérence de la structure (exemple : une couche de bore pour les technique IBAD).

Dans un premier temps, une couche mixte $\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$ se forme. Une fois que l'épaisseur de cette dernière est supérieure à la profondeur de pénétration des ions, a-BN puis t-BN commencent à croître (**figure I.28a**). Le fort bombardement ionique crée une grande contrainte biaxiale (15-20 GPa) laquelle mène à la formation d'une texture t-BN plus stable thermodynamiquement avec une orientation (0002) (**figure I.28b**). Puis, une densification locale prend forme et mène à la nucléation du c-BN avec une relation cristallographique de type (2:3), suivie d'une relaxation de la contrainte lors de l'apparition de la phase cubique. Le passage de la phase

hexagonale à la phase cubique s'effectue par la phase rhomboédrique certainement par déformation des liaisons sp^2 en compression et en rotation (la transformation de phase $h\text{-BN} \rightarrow r\text{-BN} \rightarrow c\text{-BN}$ nécessitant moins d'énergie que la transformation directe $h\text{-BN} \rightarrow c\text{-BN}$). La présence de cette sous-couche sp^2 étroite et fortement contrainte corrobore le modèle de la nucléation induite par la contrainte proposée par McKenzie. La structure des films de $h\text{-BN}$ ainsi contraints, permettrait donc une pénétration plus facile des ions énergétiques, favorisant l'apparition du $c\text{-BN}$. Cette densification se faisant sous les premières couches après les cascades de collisions, laisse donc cette phase rhomboédrique au dessus de la phase cubique et par conséquent des hybridations de type sp^2 en surface ($r\text{-BN}$ et $h\text{-BN}$). Par nucléation secondaire (prenant en compte les joints de grains) finalement l'origine de la texture (111) du $c\text{-BN}$ désorientée peut s'expliquer.

Il est clair qu'il faudra maîtriser les couches constituant l'interface entre le substrat et la couche de $c\text{-BN}$. Elle constitue le "talon d'Achille" pour la stabilité des films élaborés. La connaissance parfaite et la maîtrise des processus s'opérant au cours de la nucléation est donc la clé du succès pour l'élaboration de films minces de $c\text{-BN}$ à l'avenir.

VII - 2.3 Adhérence

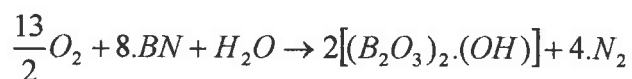
Nombreux sont les auteurs ayant évoqués le manque d'adhérence voir le décollement des films de $c\text{-BN}$. Son amélioration nécessite une meilleure compréhension de la nucléation et de la croissance de $c\text{-BN}$. Comme décrit précédemment, la source de ce problème réside : (i) dans la force de liaison à l'interface film/substrat et (ii) dans la contrainte intrinsèque du film.

Rappelons que la contrainte compressive des films de $c\text{-BN}$ augmente avec le taux de $c\text{-BN}$ présent dans le film et peut atteindre ~ 12 GPa pour des films de $c\text{-BN}$ presque purs. Le décollement est d'autant plus rapide que le taux de $c\text{-BN}$ dans le film est important.

L'origine de la perte d'adhérence provient d'une concentration de contrainte dans le film dont les origines sont diverses. Parmi ces dernières, la contrainte de croissance (fonction des conditions de croissance), est prédominante. L'effet de ces contraintes de cisaillement, est de provoquer une rupture spontanée du film et provoque son décollement dans le cas de contraintes compressives ou l'apparition de fissures dans le cas de contraintes extensives.

La mauvaise adhérence des films de $c\text{-BN}$ est souvent corrélée à la valeur très élevée de la contrainte et aussi à une oxydation du nitrure de bore en milieu humide. Différents auteurs ont

constaté un décollement des films plus rapide en atmosphère humide qu'en atmosphère sèche. Ce décollement est attribué à l'augmentation de la contrainte provoqué par l'augmentation du volume du film lors de son oxydation.



Cependant, le décollement des films de c-BN résultent pour l'essentiel de la contrainte et non pas de l'oxydation de la structure. Cela est en accord avec les observations de Pascallon¹⁸⁶ qui montre que cette corrosion est un processus à long terme qui affecte essentiellement la phase hexagonale constituant la sous-couche.

VIII - Exemples de solutions proposées

De nombreux auteurs ont essayé d'améliorer l'adhérence et la croissance de leurs films de nitrure de bore cubique par différents procédés :

- Insertion d'une sous-couche de bore (ou couche enterrée), de nitrure de bore épais (h-BN), de titane (Ti), de Si₃N₄, de Nickel (Ni) etc... , avant le dépôt de BN^{176,177}. Osaka et al.¹⁷⁸ et Murakawa et al.⁴⁵, ont réussi à maîtriser l'adhérence du film en provoquant la formation d'une interface par gradient de concentration: riche en bore près du substrat puis de plus en plus riche en azote jusqu'à la stœchiométrie.
- Augmentation de la rugosité des substrats¹⁷⁹.
- Richter¹⁸⁰ proposa d'introduire des atomes d'aluminium dans la structure cubique lors de la nucléation afin de diminuer la contrainte biaxiale et pouvoir faire croître des films plus épais. A. Kolisch et al.¹⁸¹ ont essayé d'incorporer l'aluminium et du titane dans la matrice du film, sans succès.
- Variation des conditions expérimentales pendant la nucléation ou pendant la croissance du c-BN^{124,182}. Boyen et al.¹⁶⁹ ont élaboré une structure constituée de plusieurs multicouches h-BN/c-BN. Ils obtinrent une diminution significative de la contrainte intrinsèque ce qui a permis de faire croître des couches de plus de 1,8 µm d'épaisseur. Amagi et al.¹⁸³ ont utilisé un procédé LPCVD à différentes tensions d'autopolarisation pendant le dépôt et ont obtenu des films de c-BN stables et adhérents (≈ 300 nm d'épaisseur).
- Recuits post-dépôt à hautes températures (T>700°C) afin de réduire les contraintes du c-BN.
- Implantation ionique post-dépôt suivie de recuits à hautes températures^{169,184}.
- Dépôts à hautes températures. En effet, comme on peut le voir sur les figures I.29 et I.30, la qualité des films obtenus est bien meilleures aux hautes températures avec une contrainte

diminuée de plus de 5 GPa¹⁸⁵. Des recuits jusqu'à 1000 °C ont été effectués mais n'ont pas permis une diminution importante de la contrainte (≤ 2 GPa).

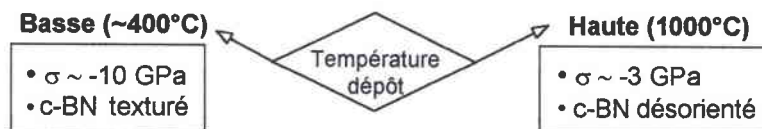


Figure I.29: Représentation schématique de l'effet de la température de dépôt sur les couches de c-BN¹⁸⁶.

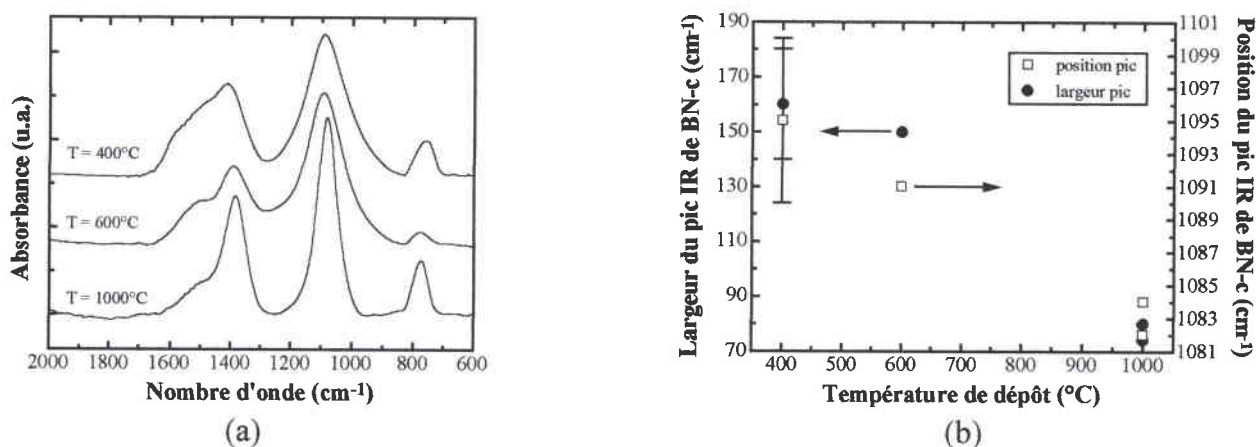


Figure I.30: (a) Spectre IR de films de c-BN, en fonction de la température de dépôt; (b) On peut observer l'amélioration de la cristallinité et la relaxation en contrainte dans le film avec la diminution de la largeur à mi-hauteur et le déplacement vers les basses fréquences du modes TO_{c-BN} à 1080 cm⁻¹¹⁸⁶ (cf. Chapitre IV, II.2).

- La phase cubique du BN possède une structure cristalline proche de celle du diamant, avec une différence de paramètre de maille de 1,4 %, des coefficients de dilatation thermique assez proches, et une énergie d'adhésion très forte. C'est pourquoi des films minces de diamant, comme d'autres substrats ayant cette même propriété, ont été utilisés pour la croissance de c-BN^{187,115}. Mais jusqu'à présent, les résultats obtenus n'ont pas été convaincants.

IX - Synthèse des résultats

Il apparaît une certaine complémentarité dans les modèles proposés. Si le modèle des pointes thermiques ne paraît pas à lui seul pouvoir décrire les phénomènes mis en jeu, il sert néanmoins de base pour les autres modèles. La synthèse du c-BN apparaît comme un phénomène complexe qui peut difficilement être modélisé et sur lequel beaucoup d'interrogations subsistent.

Par ailleurs, les modèles de transition de phases par l'augmentation de la contrainte locale ou de la densité locale sont manifestement dépendants, car les valeurs de densité et de contrainte sont liées aux mêmes causes, c'est à dire la production de défauts et les inclusions d'atomes interstitiels liés au bombardement ionique.

Des objections subsistent sur les modèles qui demeurent néanmoins encore plausibles. En effet, aucun d'entre eux ne prend totalement en compte l'influence de la température sur la production de c-BN, celle-ci jouant pourtant un rôle déterminant, que cela soit par la présence d'une température limite ou par l'existence d'une température optimale, fonction des conditions de dépôt. De plus, ils ne tiennent pas compte de l'azote dans la formation du c-BN, alors que la condition d'une composition N/B proche de la stœchiométrie semble indispensable. Enfin, ils ne peuvent prévoir d'augmentation aussi drastique dans la production de sites sp^3 que celle observée par les expérimentateurs. En effet, de faibles variations des conditions de dépôt peuvent entraîner des taux de c-BN très différents. L'ensemble des modèles intègrent des données uniquement qualitatives sur la formation de la phase cubique. Ils n'explicitent pas non plus, par exemple, qu'une valeur seuil de contrainte de 4 à 5 GPa permet la formation d'un maximum de c-BN.

Il est possible que ces modèles aient pour chacun d'entre eux des gammes d'énergies où leur validité soit effective. C'est pourquoi, il semblerait que la contrainte soit à l'origine de la nucléation du c-BN et que la croissance soit par contre gouvernée par une sorte de croissance épitaxiale sub-surfacique comme proposé par le modèle de densification.

Pour de plus amples détails, on peut consulter plusieurs articles de synthèse donnant une description des divers appareillages utilisés et une meilleure compréhension des processus mis en œuvre^{188,189}. Ajoutons que depuis les synthèses faites dans les années 90^{190,191,192}, de nouveaux articles de revue ont été publiés par Hackenberger et al.¹⁹³, Richter¹⁹⁴, Yoshida¹⁹⁵, et Mirkarimi et al.¹⁹⁶.

X - Conclusion

Ce chapitre donne la situation générale concernant la croissance de films minces de BN. Les mécanismes de nucléation et de croissance de c-BN ne sont pas encore bien compris, mais des pistes intéressantes ont été proposées.

Les méthodes PVD présentent pour l'instant les résultats les plus prometteurs. Les films sont nanocristallins avec des taux d'hybridations sp^3 très élevés. Des dépôts de c-BN ont été obtenus avec succès par IBAD, pulvérisation assistée par radiofréquence, évaporation réactive, plasma assisté par laser, plasma jet ou encore par PECVD assistés par ions. Pour cette dernière technique, il apparaît aussi qu'un apport d'énergie au dépôt sous forme

d'autopolarisation du substrat, est nécessaire. Des films, avec une grande dureté comprise entre 2000 et 4000 kg.mm⁻², peuvent ainsi être préparés.

Les tentatives de dépôt de c-BN par CVD conventionnel n'ont pas abouti, les films ne contenant que des sites d'hybridation sp². En conséquence, ces techniques sont désormais abandonnées.

Les méthodes PECVD ont été par contre, parmi les premières techniques utilisées qui ont permis de synthétiser de grandes fractions de c-BN. Le gaz le plus communément utilisé étant B₂H₆ dans de l'azote ou de l'ammoniac. Les techniques PECVD, peu coûteuses, peuvent recouvrir des surfaces irrégulières d'une façon plus homogène que les méthodes PVD. Elles présentent toutefois les inconvénients de favoriser une plus grande contamination des films et de ne pas permettre d'obtenir autant de phase cubique que les méthodes PVD. Cette limitation a été attribuée au taux d'incorporation d'hydrogène dans le film.

Vu les difficultés exposés, des applications pratiques de couches minces de c-BN ne semblent pas susceptibles d'être réalisées à court terme.

- (i) L'inaptitude des méthodes actuelles de mener à des dépôts avec une vitesse de croissance suffisante et présentant les propriétés souhaitées : grande dureté, transparence optique, faible rugosité...
- (ii) La présence d'importantes contraintes dans les films ;
- (iii) L'adhérence insuffisantes des couches.

Il apparaît nécessaire de développer et d'optimiser un procédé capable de synthétiser du c-BN et d'intégrer la totalité des contraintes suivantes: bonne homogénéité des grains, faible contamination, grande dureté, faible rugosité de surface, transparence optique en UV et IR, grande conductivité thermique, forte résistance électrique.

En conclusion, il ressort de cette étude que le bombardement du substrat par des particules d'énergie cinétique élevée est obligatoire quant à la formation de BN cubique. Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence l'existence d'une valeur seuil de quantité de mouvement par atome de bore transférée au film, nécessaire à la formation de c-BN. Cependant, elle ne constitue pas le seul paramètre physique pertinent. En effet, la température locale constitue la seconde variable responsable de sa croissance. Le fait expérimental qui marque ces dépôts est que les films élaborés se présentent souvent sous la forme d'un mélange de c-BN et de h-BN.

De grands progrès ont été faits pour l'obtention de films minces de c-BN qui est maintenant possible à l'aide d'un grand nombre de techniques. On maîtrise maintenant bien mieux les caractéristiques expérimentaux nécessaires à l'élaboration de la phase c-BN. Néanmoins, la synthèse de couches minces de nitrure de bore cubique n'est pas aussi "simple" que celle des films de diamant. Des difficultés majeures subsistent encore et demandent davantage d'artifices techniques et d'ingéniosité. Les hautes contraintes et la faible adhérence des films constituent en conséquence "la pierre d'argile" aux applications industrielles du c-BN.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la synthèse du nitrure de bore se présente comme un paradoxe. En effet, il apparaît que la couche t-BN présente à l'interface nécessaire à la nucléation puis à la croissance de c-BN engendre entre autres des contraintes qui provoquent le décollement du film et donc sa destruction. En d'autres termes "*il se donne la mort après s'être engendré*".

Ce chapitre a été dédié à la bibliographie concernant le matériau nitrure de bore. Puis, nous nous sommes intéressés à avoir une connaissance suffisante quant à l'élaboration de la phase cubique en présentant l'état des recherches sur le matériau en question. Cela nous a permis d'en dégager un certain nombre de conclusions concernant l'élaboration du c-BN avec notamment deux paramètres clé, l'énergie des ions et les espèces énergétiques.

À la lumière de ces informations, nous avons modifié notre bâti de dépôt. Les mécanismes de croissance ont montré que l'orientation de l'axe optique "c" est une information utile quant à la formation du c-BN. Une analyse optique, en complémentarité avec des travaux de prédécesseurs^{197,198,199}, des couches à donc été envisagée puis développée afin de remonter à ce genre d'information.

Références bibliographiques

- ⁰ M.L. Cohen, Solid-State Commun. **92** (1994) 45.
- ¹ A.Y. Liu, M.L. Cohen Science **245** (1989) 841.
- ² D.J. Kester, K.S. Ailey, R.F. Davis, K.L. More, J. Mater. Res. **8** (1993) 1213
- ³ D.R. McKenzie, D.J.H. Cockayne, D.A. Muler, M. Murakawa, S. Miyake, S. Watanabe, P. Fallon, J Appl. Phys. **70** (1991) 3007.
- ⁴ L. Vel, G. Demazeau, J. Etourneau, Materials Science and Engineering, **B10** (1991) 149-164.
- ⁵ Novel Ultra hard Materials, Adv. Mater. **6**(7/8) (1994).
- ⁶ S.N. Grinyaev, V.V. Lopatin, Sov. Phys. J. (USA), **35** (1992) 122-126.
- ⁷ J.H. Edgar, Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of BN, Properties of Group III Nitrides, Inspec. Publication, March 1994
- ⁸ R.H. Wentorf Jr., J. Chem. Phys. **26** (1957) 956.
- ⁹ F.P. Bundy, R.H. Wentorf Jr., J. Chem. Phys., **38** (1963) 1144.
- ¹⁰ R.H. Wentorf, J. Chem. Phys. (USA), **36** (1962) 1990-1991.
- ¹¹ M. Basche, D. Shiff, Mat. Design. Engg. **59**(2) (1964) 78-81 & US Patent 3, 152, 006 (1964).
- ¹² R.T. Paine, C.K. Narula, Chemical Reviews **90**(1) (1990) 73-91.
- ¹³ Synthesis and Properties of Boron Nitrides, John. J. Pouch and Samuel. A. Atterovitz, Trans. Tech. Publications, Brookfield, Vermont 1990.
- ¹⁴ W. Schmolla and H.L. Hartnagel, Solid-State Electron **26**(10) (1983) 931-939.
- ¹⁵ S.B. Hyder, T.O. Yep, J. Electrochem. Soc. **123** (11) (1976) 1721-1724.
- ¹⁶ A. Bath, P.J. Van Der Put, J.G.M. Becht, J. Schoonman, B. Lepley, J. Appl. Phys. **70**(8) (1991) 4366-4370.
- ¹⁷ L.I. Maissel, R. Gland, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, New York (1970) Chapitre 16.
- ¹⁸ M. Hirayama, K. Shohno, J. Electrochem. Soc., **122** (1975) 1671-1676.
- ¹⁹ R.L. Finicle, Ind. Res. Dev. **25**, **6** (1983) 113-116.
- ²⁰ S.N. Grinyaev, V.V. Lopatin, Sov. Phys. J. (USA), **35** (1992) 122-126.
- ²¹ N.V. Novikov, S.N. Dub, V.I. Mal'nev, Sov. J. Superhard-Mater (USSR), **5** (1983) 16-21.
- ²² C.A. Brookes, Proc. Int. Conf. on Science of hard materials, Rhodes, Greece, p.23-28 (Sept. 1984).
- ²³ L. Demazeau, J. Etourneau, Mater. Sci. Engin., **B10** (1991) 149.
- ²⁴ J.H. Edgar, Crystal structure, mechanical properties and thermal properties of BN, March 1994, Properties of Group III Nitrides, Inspec. Publication (1994).
- ²⁵ W. Torbicz, D. Sobczynska, A. Olszyna, G. Fortunato, A. D'Amico, Phys. Status Solidi A **86** (1984) 453.
- ²⁶ W. A. Yarborough, J. Vac. Sci. Technol., **A9** (1991) 1145.
- ²⁷ O. Mishima, J. Tanaka, S. Yamaoka, O. Fukunago, Science **238** (1987) 181-183.
- ²⁸ S.S. Dana and J.R. Mal Donado, J. Vac. Sci. Technol. **B4**, **1** (1986) 235-239.
- ²⁹ IMP-CNRS/GDPC, thème de recherche, Montpellier (2000).
- ³⁰ W. Torbicz, D. Sobczynska, A. Olszyna, G. Fortunato, A. D'Amico, Phys. Status Solidi A **86** (1984) 453
- ³¹ S. Reinke: "Modellierung der Dunnschichtabscheidung von kubischem Bornitrid", PhD Thesis, Kassel (1996).
- ³² K.L. Chopra, V. Agarwal, V.D. Vanker, C.V. Deshpandey, R.F. Bunshah, Thin Solid Films **126** (1985) 307.

- ³³ T. K. Paul, P. Bhattacharya et D. N. Bose, *Appl. Phys. Lett.* **56**(26) (1990) 2648.
- ³⁴ S. Mineta, M. Kohata, N. Yasunaga, Y. Kikuta, *Thin Solid Films* **189** (1990) 125.
- ³⁵ H. Hofsäss, C. Ronning, "Ion beam deposition and doping of diamond-like materials", in *Beam Processing of Advanced Materials*, ed. by J. Singh, S. Copley, J. Mazumder (1996), p.29.
- ³⁶ E.H. Lee, H. Poppa, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**(1) 1977 223-226.
- ³⁷ C.R. Eddy, Jr. et B.D. Sartwell, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(4) (1995) 2018.
- ³⁸ M.D. Wiggins, C.R. Aita and F.S. Hickernell, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 322-325.
- ³⁹ N. Yamashita, T. Wada, M. Ogawa, T. Kobayashi, H. Tsukamoto et T. Rokkaku, *Surf. Coat. Technol.*, **54/55** (1992) 418.
- ⁴⁰ H.A. Beale, US Patent 4, 297 (1980) 387.
- ⁴¹ K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohsone, K. Saitoh, A. Itoh, *J. Vac. Sci. Technol. A* **5**(4) (1987) 2696-2700.
- ⁴² K.L. Chopra, V. Agarwal, V.D. Vanker, C.V. Deshpandey, R.F. Bunshah, *Thin Solid Films* **126** (1985) 307.
- ⁴³ R.F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Second Edition, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1994).
- ⁴⁴ P. Lin, C. Deshpandey, H.J. Doerr, R.F. Bunshah, K.L. Chopra, V. Vankar, *Thin Solid Films* **153** (1987) 487.
- ⁴⁵ M. Murakawa, S. Watanabe, *Surface and Coating Technology* **43/44** (1990) 128-136.
- ⁴⁶ Y. H. Jeong, S. K. Jo, B. H. Lee et T. Sugano, *IEEE Electron Device Lett.*, **16**(3) (1995) 109.
- ⁴⁷ D. Litvinov, C.A. Taylor II, R. Clarke, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 360-364.
- ⁴⁸ S.Y. Shapoval, V.T. Petrashov, O.A. Popov, A.O. Westner, M.D. Yoder, Jr. and C.K.C. Lok, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(18) (1990) 1885.
- ⁴⁹ C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H-J. Erler, H-J. Hinneberg, S. Klose, W. Norwick, G. Reisse, *Thin Solid Films* **72** (1980) 19-31.
- ⁵⁰ B. Rother, H. D. Zscheile, C. Weissmantel, C. Heiser, G. Holzhüter, G. Leonhardt, P. Reich, *Thin Solid Films* **142** (1986) 83.
- ⁵¹ C. Weissmantel, K. Bewilogua, K. Breuer, D. Dietrich, U. Ebersbach, H-J. Erler, R. Rau, G. Reisse, *Thin Solid Films* **96** (1982) 31-44.
- ⁵² T. Ikeda, *Appl. Phys. Lett.* **61**(7) (1992) 786.
- ⁵³ S. Watanabe, S. Miyake, W. Zhou, Y. Ikuhara, T. Suzuki, M. Murakawa, *Appl. Phys. Lett.* **66**(12) (1995) 1478.
- ⁵⁴ D.J. Kester, R. Messier, *J. Appl. Phys.* **72**(2) (1992) 504-513.
- ⁵⁵ S. Shanfield, R. Wolfson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1983) 323-325.
- ⁵⁶ W. Halverson, D.T. Quinto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **3** (1985) 2141-2146.
- ⁵⁷ C. Weissmantel, K. Brewer, B. Winde, *Thin Solid Films* **100**(4) (1983) 383-389.
- ⁵⁸ D. Bouchier, W. Möller, *Surf. Coat. Technol.* **51** (1992) 190.
- ⁵⁹ M. Kuhr, S. Reinke, W. Kullisch, *Diam. & Rel. Mat.* **4** (1995) 375.
- ⁶⁰ M. Satou, F. Fujimoto, *Jap. J. Appl.* **22**(3) (1983) L171-L172.
- ⁶¹ L. Guzman, F. Marchetti, L. Calliari, I. Scotoni, F. Ferrari, *Thin Solid Films* **117**(1) (1984) L63-L66.
- ⁶² M. Elena, L. Guzman, L. Calliari, L. Moro, A. Steiner, A. Miotello, M. Bonelli, R. Capelletti, P. M. Ossi, *Thin Solid Films* **253** (1994) 78.
- ⁶³ M. Sokolowski, *J. Crystal Growth* **46**(1) (1979) 136-138.
- ⁶⁴ M. Sokolowski, A. Sokolowka, A. Michalski, Z. Romanowski, A. Rusek-Mazurek, M. Wronikowski, *Thin Solid Films* **80** (1981) 248-254.
- ⁶⁵ D.H. Berns, M.A. Cappelli, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 19.
- ⁶⁶ K. Fukushima, M. Tobioka, *Jpn. Kokai Tokkyo Koyo* 01,36,759,[89,36,759] (1989).
- ⁶⁷ K. Fukushima, M. Tobioka, *Jpn Kokai Tokkyo Koyo* 63,134,662,662 [88,134,662] (1988).

- ⁶⁸ A. Ikegaya, M. Tobioka, Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 63, 128, 179 (1988) [88,128,179].
- ⁶⁹ K.L. Chopra, V. Agarwal, V.D. Vanker, C.V. Deshpandey, R.F. Bunshah, Thin Solid Films **126** (1985) 307.
- ⁷⁰ S.P. Murarka, C.C. Chang, D.N.K Wang, T.E. Smith, J. Electrochem. Soc. **126**(11) (1979) 1951-1957.
- ⁷¹ M. Hirayama, K. Shohno, J. Electrochem. Soc. **122**(12) (1975) 1671-1676.
- ⁷² W. Boronian, Mat. Res. Bull. **7** (1987) 119-124.
- ⁷³ T. Takahashi, H. Itoh, M. Kuroda, J. Cryst. Growth **53**(2) (1981) 418-422.
- ⁷⁴ G. Clerc, P. Gerlach, Proc. 5th Int'I Conf. on Chemical Vapour Deposition, U.K. (1975) 777-785.
- ⁷⁵ J.J. Gebhardt, Proc. 4th Int'I Conf. on Chemical Vapour Deposition, U.K. (1973) 460-472.
- ⁷⁶ H.O. Pierson, J. Composite Mat. **9** (1975) 228-240.
- ⁷⁷ G. Constant, R. Feurer, J. Less Common Met. **82** (1981) 113-472.
- ⁷⁸ K. Nakamura, J. Electrochem. Soc. **132**(7) (1985) 1757-1762.
- ⁷⁹ S. Nakamura, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1457-L1459.
- ⁸⁰ S. Nakamura, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L338-L341.
- ⁸¹ S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L16-L19.
- ⁸² N. Patibandla, K.L. Luthra, J. Electrochem. Soc., **139** (12) (1992) 3558.
- ⁸³ K. Sugiyama, H. Itoh, Mater. Sci. Forum, **54/55** (1990) 141.
- ⁸⁴ Y. G. Kim, P. A. Dowben, J. T. Spencer, G. O. Ramseyer, J. Vac. Sci. Technol. A **7**(4) (1989) 2796-2799.
- ⁸⁵ A.C. Adams, J. Electrochem. Soc. **128**(6) (1981) 1378-1379.
- ⁸⁶ A.C. Adams, C.D. Capio, J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 399-405.
- ⁸⁷ H. Saitoh, T. Hirose, T. Ohtsuka, Y. Ichinose, Appl. Phys. Lett., **64**(13) (1994) 1638.
- ⁸⁸ E. Yamaguchi et M. Minakata, J. Appl. Phys., **55**(8) (1984) 3098.
- ⁸⁹ H. Miyamoto, M. Hirose, Y. Osaka, Jap. J. Appl. Phys. **22**(4) (1983) L216-L218.
- ⁹⁰ T.H. Yuzuriha, D.W. Hess, Thin Solid Films **140**(2) (1986) 199-207.
- ⁹¹ T.H. Yuzuriha, W.E. Mlynko, D.W. Hess, J. Vac. Sci. Technol. A, **3** (1985) 2135, Thin Solid Films **140** (1986) 199.
- ⁹² O. Gafri, A. Grill, D. Itzhak, A. Inspektor, R. Avni, Thin Solid Films **72** (1980) 523-527.
- ⁹³ W. Schmolla et H. L. Hartnagel, J. Electrochem. Soc. **129**(11) (1982) 2636-2637.
- ⁹⁴ W. Schmolla, Int. J. Electronics **58**(1) (1985) 35.
- ⁹⁵ A. Bath, P.J. Van Der Put, J.G.M. Becht, J. Schoonman and B. Lepley, J. Appl. Phys. **70**(8) (1991) 4366-4370.
- ⁹⁶ D. Litvinov, C.A. Taylor II, R. Clarke, Diamond and Related Materials **7** (1998) 360-364.
- ⁹⁷ A. Chayahara, H. Yokoyama, T. Imura, Y. Osaka, Appl. Surf. Sci., **33/34** (1988) 561.
- ⁹⁸ C.A. Carosella, G.K. Hubler, D. Van Vechten, E.P. Donovan, Mat. Res. Soc. Proc. **128** (1989) 79-84
- ⁹⁹ M. Sano, M. Aoki, Thin Solid Films **83**(2) (1981) 247-251.
- ¹⁰⁰ S. Motojima, Y. Tamura, K. Sugiyama, Thin Solid Films **88**(3) (1982) 269-274
- ¹⁰¹ K. Nakamura, J. Electrochem. Soc. **132**(7) (1985) 1757-1762.
- ¹⁰² S. Nakamura, T. Mukai, Jpn. J. Appl. Phys. **31** (1992) L1457-L1459.
- ¹⁰³ S. Nakamura, N. Iwasa, S. Nagahama, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L338-L341.
- ¹⁰⁴ S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) L16-L19.
- ¹⁰⁵ C.R. Aita, J. Appl. Phys. **66**(8) (1989) 3750-3752.
- ¹⁰⁶ Y. Namba, Seimi Kogaku Kaishi **53**(10) (1987) 1523-1526
- ¹⁰⁷ M.J. Paisler, Z. Sitar, B. Yan, R.F. Davis, J. Vac. Sci. Technol. **B8**(2) (1990) 323-326
- ¹⁰⁸ T. Matsuda, N. Uno, H. Nakae, T. Hirai, J. Mat. Sci. **21** (1986) 649-658
- ¹⁰⁹ A.W. Moore, J. Crystal Growth **106** (1990) 6-15.
- ¹¹⁰ T.M. Duncan, R.A. Levy, P.K. Gallagher, Jr. M.W. Walsh, J. Appl. Phys. **64**(6) (1988) 2990-2994.

- ¹¹¹ M. Wronikowski, A. Sokolowska, Proc. Of World Congress on High Temperature Ceramics (1986).
- ¹¹² M. Wronikowski, PhD Thesis (1988), Varsovie (Pologne)
- ¹¹³ A. Weber, U. Bringmann, C. P. Klages, K. Taube, G. Döllein, H. Meyer, G. Weidenbach, J. Phys. III France, **2** (1992) 1391.
- ¹¹⁴ H. Grogoriew, J. Leciejewicz, Thin Solid Films **172** (1989) L75-L79.
- ¹¹⁵ J. Pascallon, V. Stambouli, S. Ilias, D. Bouchier, G. Nouet, F. Silva and A. Gicquel, Diamond and Related Materials **8** (1999) 325-330.
- ¹¹⁶ S. Ilias, V. Stambouli, J. Pascallon, D. Bouchier and G. Nouet, Diamond and Related Materials **7** (1998) 391-396.
- ¹¹⁷ M.A. Djouadi, O. Banakh, A. Soltani, R. Sanjines, F. Lévy, Surface and Coatings Technology (2001), sous presse.
- ¹¹⁸ V. Mortet, Thèse de doctorat, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis (2001).
- ¹¹⁹ D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, P. Rez, K.F. McCarty, M.J. Mills, J. Appl. Phys. **76** (1994) 295.
- ¹²⁰ D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, M.J. Mills, F.M.K. Phys. Rev. B **50** (1994) 7884.
- ¹²¹ D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, G.F. Cardinale, K.F. McCarty, J. Appl. Phys. **79** (1996) 3567.
- ¹²² P. Mirkarimi, D. Medlin, K. McCarty, J. Barbour: Appl. Phys. Lett. **66**, 2813 (1995).
- ¹²³ D. Kester, K. Ailey, R. Davis: Diamond Rel. Mater. **3**, 332 (1994).
- ¹²⁴ R. Freudenstein : (1997), "Untersuchungen zum Wachstum und zur Nukleation von c-BN-Schichten", Master's thesis, Kassel.
- ¹²⁵ M.A. Djouadi, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud, Orsay 1995.
- ¹²⁶ S. Ulrich: (2001), communication privée.
- ¹²⁷ H. Yamashita, K. Kuroda, H. Saka, N. Yamashita, T. Watanabe, T. Wada: Thin Solid Films **253** (1994) 72.
- ¹²⁸ Y. Yamada-Takamura, O. Tsuda, H. Ichinose, T. Yoshida, P. Rev. B, **59**(15) (1999) 10351.
- ¹²⁹ D. Bouchier, H. Séné, M.A. Djouadi, Möller, Nucl. Instrum. Methods B **89** (1994) 369.
- ¹³⁰ T. Ikeda, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 786.
- ¹³¹ N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki, Diamond & Relat. Mater., **1** (1992) 151.
- ¹³² S. Reinke, M. Kuhr, W. Kullisch, R. Kassing, Diamond Relat. Mater. **4** (1995) 272.
- ¹³³ C. Ronning, H. Feldermann, H. Hofsass, Diamond & Related Materials **9** (2000) 1767-1773.
- ¹³⁴ D.L. Medlin, T.A. Friedmann, P.B. Mirkarimi, M.J. Mills, F.M.K. Phys. Rev. B **50** (1994) 7884.
- ¹³⁵ B. Chapman, Glow Discharge Processes, J. Wiley & Sons, New York 1980, chap.3.
- ¹³⁶ P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, W.G. Wolfer, T.A. Friedmann, E.J. Klaus, G.F. Cardinale, D.G. Howitt, J. Mater. Res. **9** (1994) 2925.
- ¹³⁷ S. Gimeno, PhD. Thesis, University of Barcelona, Espania (Sept. 2000).
- ¹³⁸ E. Guiot, Thèse de doctorat de l'Ecole National Supérieure d'Arts et Métiers, Cluny, France (2000).
- ¹³⁹ R. Ganzetti, W. Gissler, Mater. Manuf. Processes **9** (1994) 507.
- ¹⁴⁰ H. Kawashima, N. Shibata, Jpn. J. Appl. **34** (1995) 5758.
- ¹⁴¹ S. Reinke, W. Kulish, Surf. Coat. Technol. **98**, 23 (1998).
- ¹⁴² G. Sené, D. Bouchier, S. Ilias, M.A. Djouadi, J. Pascallon, V. Stambouli, P. Moller, G. Hug, Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 530.
- ¹⁴³ G. Séné, Thèse de doctorat, Université de Paris XI, Orsay (1995).
- ¹⁴⁴ J. Hahn, F. Richter, R. Pinstaske, M. Roder, E. Schneider, T. Welzel, Surf. Coat. Technol. **92** (1996) 129.

- ¹⁴⁵ W. Kulisch: "Deposition of Diamond-Like Superhard Materials", ed. Springer Tracts in Modern Physics, **157** (1999).
- ¹⁴⁶ H.B. Luthje, K. Bewilogua, S. Daaud, M. Johansson, L. Hulman, Thin Solid Films **247** (1995) 40.
- ¹⁴⁷ T. Ichiki, T. Momose, T. Yoshida, J. Appl. Phys., **75** (1994) 1330.
- ¹⁴⁸ N. Tanabe, T. Hayashi, M. Iwaki, Diamond and Related Materials **1** (1992) 883.
- ¹⁴⁹ O. Tsuda, Y. Yamada, Y. Tatebayashi, T. Yoshida, 12th international symposium on plasma chemistry (ISPC95), Minneapolis, Minnesota, USA, Vol. **4** (IUPAC, August 1995), p. 2041.
- ¹⁵⁰ M.A. Djouadi, D. Bouchier, P. Möller, G. Séné, Proceeding of the 9th Int. Coll. on Plasma Processes (1993).
- ¹⁵¹ J. Ye, PhD. Thesis: "Deposition of cubic boron nitride thin films by radio frequency bias sputtering", University of Kaiserslautern (2000).
- ¹⁵² S. Ulrich, J. Scherer, I. Schwan, I. Barzen, K. Jung, H. Ehrhard, Diamond & Related Materials **4** (1995) 289.
- ¹⁵³ M.A. Djouadi, D. Bouchier, V. Stambouli and S. Ilias, Coatings Technology **97** (1997) 39-44.
- ¹⁵⁴ W. Dworschak, K. Jung, H. Erhardt, Thin Solid Films **254** (1995) 65.
- ¹⁵⁵ J. Robertson, Diamond & Related Materials **5** (1996) 519.
- ¹⁵⁶ W. Dworschak: "Untersuchungen zum Wachstumsmechanismus von kubischen Bornitrid-Schichten", Ph.D. Thesis, University of Kaiserlautern, Germany (1994).
- ¹⁵⁷ D.R. McKenzie, W.D. McFall, W.G. Sainty, C.A. Davis, R.E. Collins, Diamond and Related Materials **2** (1993) 970.
- ¹⁵⁸ C. Davis, Thin Solid Films **226** (1993) 30.
- ¹⁵⁹ K.F. McCarty, D.L. Medlin Diam. & Relat. Mater., **6** (1997) 1219.
- ¹⁶⁰ G.F. Cardinale, D.G. Howitt, K.F. McCarty, D.L. Medlin, P.B. Mirkarimi, N.R. Moody, Diamond and Relat. Mater. **5** (1996) 1295.
- ¹⁶¹ F. Richter "Cubic boron nitride and carbon nitride films, Recent developments", in Diamond Materials IV, ed. By P. Ravi, J. Dismukes, The Electrochemical Society Proc., **95**(4) Pennington, NJ, (1995) 347.
- ¹⁶² K.S. Park, D.Y. Lee, K.J. Kim, W.W. Moon, J. Vac. Sci. Technol. A **15**(3) (1997) 1041.
- ¹⁶³ J. Widany, F. Weich, T. Kohler, D. Portezag, T. Frauenheim: Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 1031.
- ¹⁶⁴ S. Saada, thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nancy (2000).
- ¹⁶⁵ C. Collazo-Davilla, E. Bengu, L.D. Marks, M. Kirk, Diamond and Relat. Mater., **8** (1999) 1091-1100.
- ¹⁶⁶ J. Widany, T. Frauenheim, W.R.L. Lambrecht, J. Mater. Chem. **6** (1996) 899.
- ¹⁶⁷ W. Zhou, Y. Ikhuara, T. Suzuki : Appl. Phys. Lett., **67** (1995) 3551.
- ¹⁶⁸ M. Kuhr, R. Freudenstein, S. Reinke, W. Kulish, G. Dollinger, A. Bergmaier: Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 984.
- ¹⁶⁹ H.G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwerberger, N. Deyneka, P. Ziemann, Appl. Phys. Lett., **76**(6) 2000.
- ¹⁷⁰ M. Röder, J. Hahn, U. Falke, S. Schulze, F. Richter, M. Hietschold: Mikrochim. Acta **125** (1996) 000.
- ¹⁷¹ Synthesis, Characterisation and Applications of c-BN, 7th Conference, 1st European meeting, Saarbrücken 2000.
- ¹⁷² P.B. Mirkarimi et al., J. Appl. Phys. **82**(4) (1997) 1617.
- ¹⁷³ P.B. Mirkarimi, Journ. Vac. Sci. Technol., **A14** (1996) 251.
- ¹⁷⁴ N. Yamashita, T. Wada, M. Ogawa, T. Kobayashi, H. Tsukamoto et T. Rokkaku, Surf. Coat. Technol., **54/55** (1992) 418.

- ¹⁷⁵ D.R. McKenzie, W.D. McFall, S. Reisch, B.W. James, I.S. Falconer, R.W. Boswell, H. Persing, A.J. Perry, A. Durandet, *Surf. Coat. Technol.*, **78** (1996) 255.
- ¹⁷⁶ Y.K. Yap, T. Aoyama, Y. Wada, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Diamond and Relat. Mater.* **9** (2000) 592-595.
- ¹⁷⁷ P. Masri, V. Mortet, M. Rouhani Laridjani, M. Averous, *Computational Materials Science* **17** (2000) 520-524.
- ¹⁷⁸ Y. Osaka, A. Chayahara, H. Yokoyama, M. Okamoto, T. Hamada, T. Imura et M. Fujisawa, *Mater. Sci. Forum* **54/55** (1990) 277.
- ¹⁷⁹ W. Kulisch: "Deposition of Diamond-Like Superhard Materials", ed. Springer Tracts in Modern Physics, **157** (1999).
- ¹⁸⁰ Richter: Synthesis, Characterisation and Applications of c-BN, 7th Conference, 1st European meeting, Saarbrücken (2000).
- ¹⁸¹ K. Kolitsch, X. Wang, D. Manova, W. Fukarek, W. Moller, S. Oswald, *Diamond and Relat. Mater.*, **8** (1999) 386-390.
- ¹⁸² W. Kulisch, R. Freudenstein, A. Klett, M.F. Plass, *Thin Solid Films* **377/378** (2000) 170-176.
- ¹⁸³ S. Amagi, D. Takashashi, T. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **70** (8) 1997.
- ¹⁸⁴ J. Ullmann, A.J. Kellock, J.E.E. Baglin, *Thin Solid Films* **341** (1999) 238-245.
- ¹⁸⁵ Jérôme, PhD Thesis (2000) Lausanne (Suisse).
- ¹⁸⁶ J. Pascallon, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (2000).
- ¹⁸⁷ A. Argoitia, J. C. Angus, J. S. Ma, L. Wang, P. Pirouz, W. R. L. Lambrecht, *J. Mater. Res.*, **9**(7) (1994) 1849.
- ¹⁸⁸ N. Savvides, *Thin Solid Films* **163** (1988) 13-32.
- ¹⁸⁹ R.F. Bunshah, C. Deshpandey, *Vacuum* **41** (7-9) (1990) 2190-2195.
- ¹⁹⁰ S.P.S. Arya and A. D'Amico, *Thin Solid Films* **157** (1988) 267-282.
- ¹⁹¹ Synthesis and Properties of Boron Nitrides, *Materials Science Forum*, **54/55**, John. J. Pouch and Samuel. A. Atterovitz (eds.), Trans. Tech. Publications, Brookfield, Vermont 1990.
- ¹⁹² D. Michau, G. Demazeau, B. Tanguy, *Bulletin de liaison, Réseau CNRS-PIRMAT-DRET, "Diamant et matériaux dérivés"* (1993).
- ¹⁹³ L. B. Hackenberger, L. J. Pilione, R. Messier, in: F. Maticcotta, G. Ottaviani, (eds.), *Science and Technology of Thin Films*, Word Scientific, Singapore, 1996.
- ¹⁹⁴ F. Richter, in : *Diamond Materials IV Electrochemical Society Proc*, **94/95**, eds. K.V. Ravi. Spear, J.L. Davidson R.H. Hauge, J.P. Dismukes, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1995.
- ¹⁹⁵ T. Yoshida, *Diamond Relat. Mater.*, **5** (1996) 501.
- ¹⁹⁶ P.B. Mirkarimi, K.F. McCarty, D.L. Medlin, *Materials Science and Engineering*, **R21** (1997) 47-100.
- ¹⁹⁷ S. Ilias, V. Stambouli, D. Bouchier and G. Nouet, *Diamond and Related Materials* **9** (2000) 1867-1875.
- ¹⁹⁸ M. Ben el Mekki, M. A. Djouadi, E. Guiot, V. Mortet, J. Pascallon, V. Stambouli, D. Bouchier, N. Mestres and G. Nouet, *Surface and Coatings Technology* **116-119** (1999) 93-99.
- ¹⁹⁹ M.A. Djouadi, S. Ilias, D. Bouchier, J. Pascallon, G. Sené and V. Stambouli, *Diamond and Related Materials* **7** (1998) 1657-1662

Chapitre II

*Dispositif d'élaboration
& Techniques d'analyses
des films de BN*

I - Introduction

Ce chapitre est consacré dans une première partie à la présentation et la mise en oeuvre du banc de dépôt assisté par plasma microondes couplé à une polarisation RF. Il nous a été nécessaire d'opérer un certain nombre d'améliorations techniques afin dans un premier temps, de maîtriser les conditions de dépôt favorables à la réalisation de films de nitrure de bore hexagonal de bonne qualité, reproductibles, homogènes et d'épaisseur notable, puis dans un deuxième temps, les modifications quant à l'élaboration de la phase cubique. Ensuite, nous présentons les techniques de caractérisation utilisées afin de définir les propriétés des films minces élaborés.

II - Le banc de dépôt PECVD microonde

Le schéma général du banc de dépôt est donné sur la page suivante (figure II.1).

II - 1. La source micro-ondes

L'énergie microonde est délivrée au travers d'un guide d'onde par un générateur SAIREM de type GMP 12 K/SM de fréquence 2,45 GHz, d'une puissance maximale de 1200 W, et d'un magnétron SAIREM de type YJ 1540. Pour des raisons de sécurité (échauffement de la colonne plasma), nous n'avons jamais excédé les 900W.

L'adaptation d'impédance entre le générateur et le plasma est obtenue par l'intermédiaire de pistons d'accord et de trois vis $\lambda/4$ (stubs) (figure II.2) permettant de minimiser les pertes par réflexion et obtenir ainsi l'onde stationnaire adéquate.

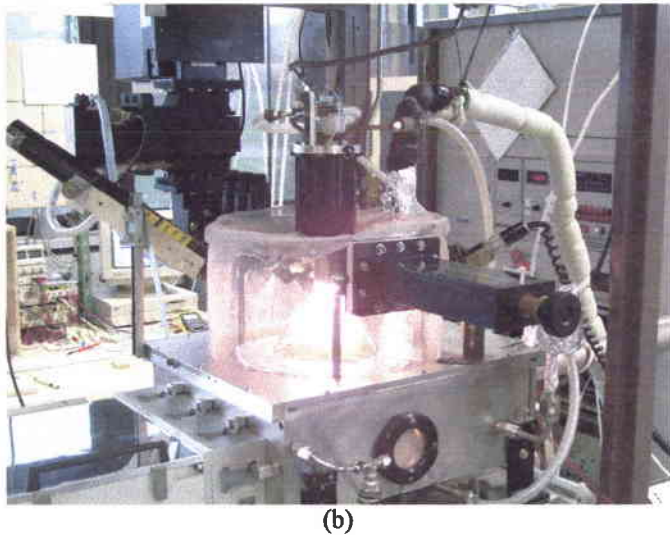
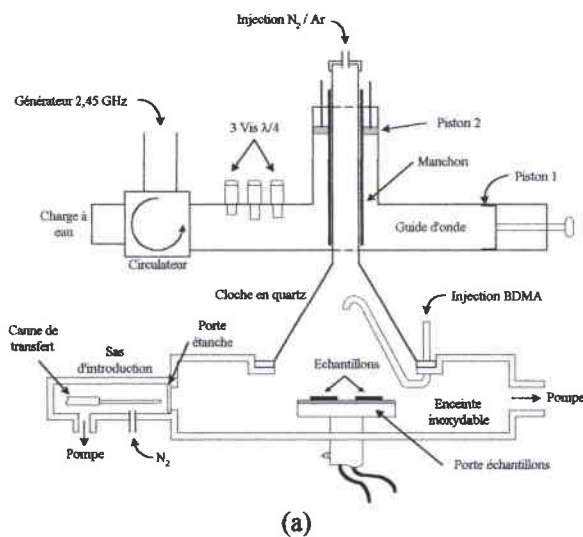


Figure II.2: (a) Schéma synoptique du réacteur de dépôt avec porte-substrat chauffant et (b) photo de l'enceinte de dépôt.

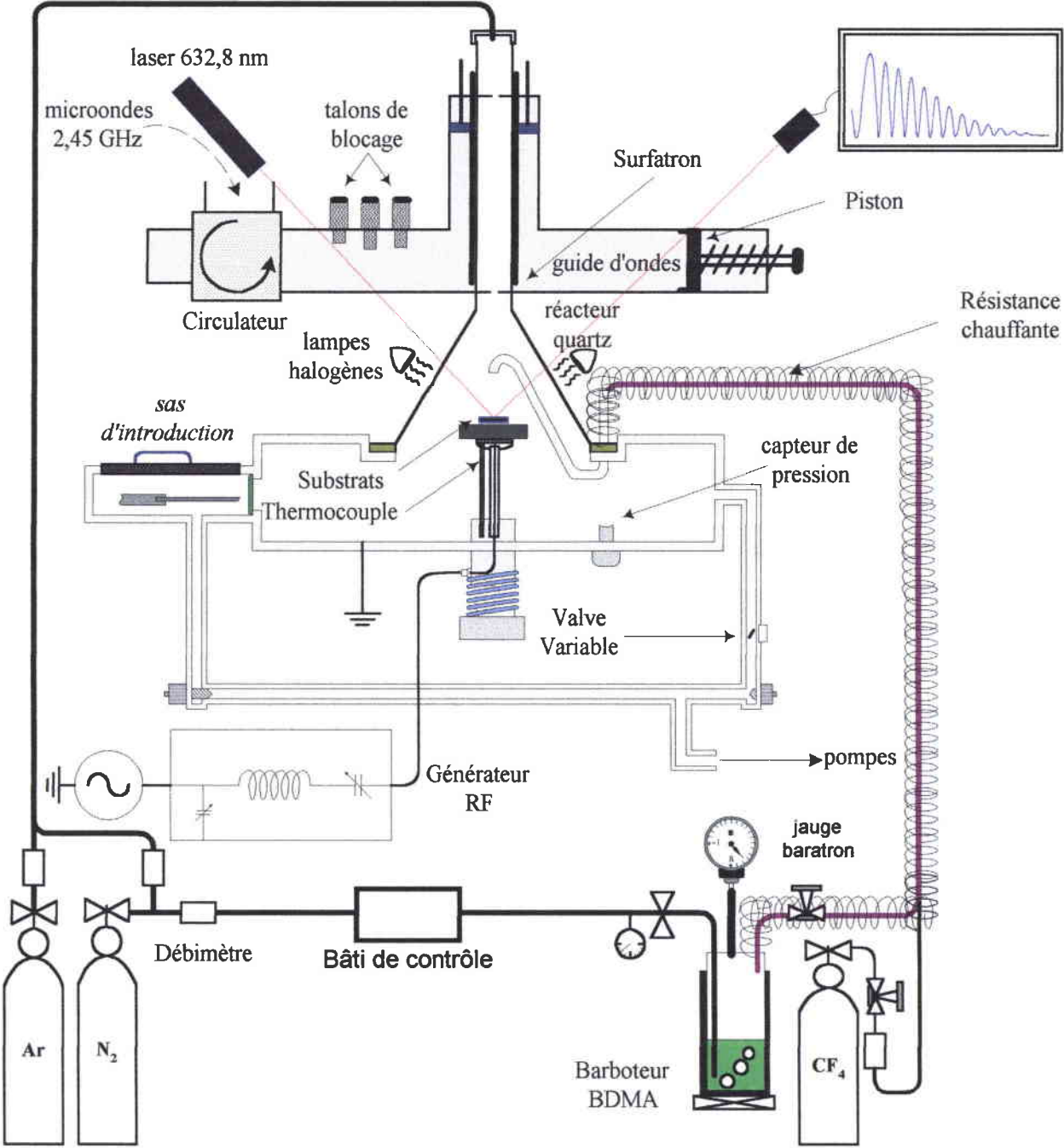


Figure II.1: Schéma synoptique du banc de dépôt PECVD-microonde avec porte-substrats non-chauffant.

L'amorçage de la décharge est assuré par le champ électrique entre le guide d'onde et le manchon en laiton. L'intensité du champ varie en fonction de l'espace entre le manchon et le guide d'ondes (gap) (**figure II.3**), dont la valeur idéale pour l'amorçage est comprise entre 1 à 2,5 mm d'après la notice du constructeur. Ce type de couplage permet, selon le diamètre du tube en quartz ($\varnothing$ 2,1 cm pour 2 mm d'épaisseur), l'utilisation d'une large gamme de pression : de 10^{-5} Torr à la pression atmosphérique.

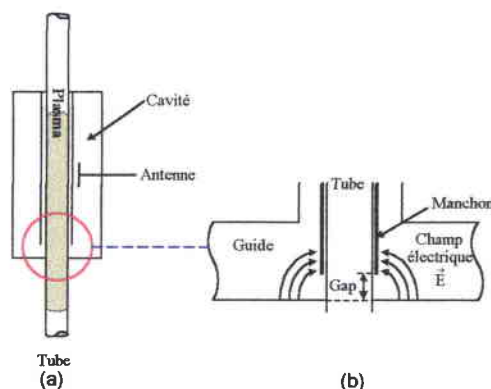


Figure II.3: (a) Phénomène de couplage par onde de surface: cas de la charge surfatron, (b) Gap entre le manchon et le guide d'ondes.

II - 2. Les porte-substrats

II - 2.1 Le porte substrat chauffant

Il est composé d'un socle en alumine (**figure II.4**) et d'un élément chauffant, le tout étant surmonté d'une platine en acier inoxydable et d'un anneau de centrage en alumine. L'ensemble est mobile selon son axe vertical (**figure II.2a et figure II.4**).

L'élément chauffant est constitué d'une résistance en graphite recouverte d'un revêtement de nitrure de bore. Sa température est contrôlée par un régulateur de température PID digital, associé à un thermocouple de type K que l'on a placé juste sous le porte échantillons. La température maximale accessible par la résistance chauffante est de 800 °C.

Les dépôts sont réalisés sur des échantillons dont la surface est typiquement de l'ordre de 1 cm². Pour permettre leur chargement sur la platine, ils sont déposés sur un wafer en silicium (100) de 10 cm de diamètre, dont le positionnement et le maintien sur le porte-substrats sont assurés par un anneau de centrage.

Les échantillons sont transférés du sas (**figure II.2**) vers le réacteur à l'aide d'une canne mobile. Des doigts mobiles verticaux en alumine, incorporés au porte-substrats, permettent leur chargement et leur déchargement sur la platine.

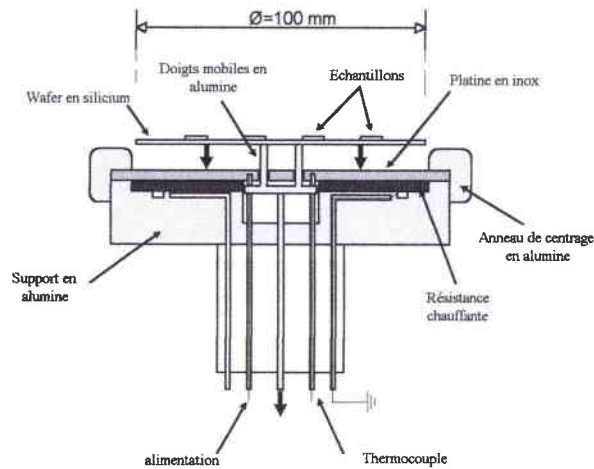


Figure II.4: Coupe de l'ensemble porte-échantillons/résistance chauffante.

II - 2.2 Le second porte-échantillons

Il est composé d'un socle en inox surmonté d'un revêtement en molybdène de 6 mm d'épaisseur (figure II.5). Un emplacement a été prévu dans la masse du porte-substrats pour loger un thermocouple de type K. Le porte-substrats est connecté à un générateur RF afin de pouvoir le polariser négativement. Au moyen d'un tel support, il nous est possible de mieux contrôler l'élaboration des films de nitrure de bore hexagonal et de synthétiser des films de nitrures de bore cubique.

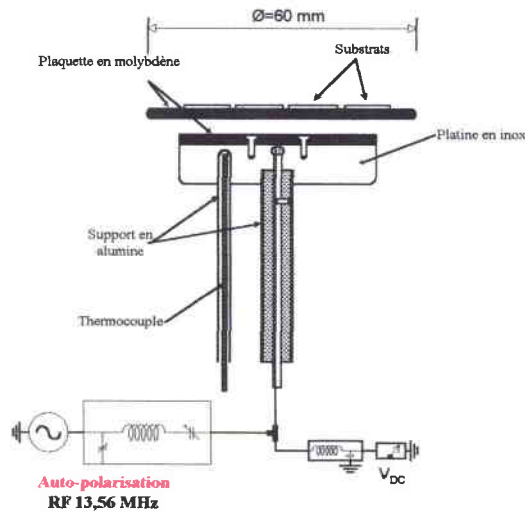


Figure II.5: Coupe de l'ensemble porte-échantillons non-chauffant.

II - 3. Le sas d'introduction

L'introduction des échantillons dans le réacteur s'effectue par l'intermédiaire d'un sas. Il permet de préserver la qualité du vide dans l'enceinte de dépôt, réduisant les risques de contamination.

II - 4. Le bâti de contrôle

Le bâti de contrôle est le centre de commande des diverses fonctions de l'appareil (régulation des débits, contrôle de la pression, commandes des vannes d'équerre....). Il contient un microprocesseur programmable (MICON III). L'acquisition des paramètres expérimentaux est effectuée et supervisée à l'aide d'un clavier et d'un afficheur alphanumérique.

II - 5. Le système de pompage

Le système de pompage est constitué d'une pompe à palettes en série avec une pompe Roots. Deux vannes d'isolement pneumatiques permettent de contrôler indépendamment le pompage sur l'enceinte et sur le sas. Des lignes de prépompage permettent un pompage initial avec un débit plus faible pour éviter une dépressurisation trop brusque et pour ne pas trop solliciter le système de pompage.

II - 6. Lignes à gaz et barboteur

II - 6.1 Description

Chaque ligne à gaz est équipée d'une vanne pneumatique et d'un débitmètre massique qui permettent une régulation précise des flux gazeux (figure II.1).

La régulation de la pression est effectuée par un capteur de type MKS Baratron et une valve de régulation commandée à l'aide d'un moteur pas à pas (Type 252 Exhaust Valve Controller).

Les pressions de travail peuvent varier typiquement entre 60 mTorr et 2,5 Torr.

L'injection des gaz Ar et N₂ et BDMA s'effectuent au niveau supérieur du tube de réaction (tête du réacteur). Le précurseur de bore, le borane-diméthylamine (CH₃)₂-NH-BH₃ (BDMA) dont la température de fusion est de 36 °C, est introduit dans la chambre du réacteur par barbotage d'un flux d'azote maintenu constant pendant la croissance des films. Le BDMA est placé dans un barboteur en acier inoxydable dont le chauffage est assuré par un contrôleur de température STC 560 et un thermocouple en platine/platine rhodié. Le débit de BDMA est déterminé au moyen de la pression dans le barboteur. Cette dernière est fixée et est mesurée par une jauge baratron (10 Torr pleine échelle). L'ensemble de la ligne en aval du barboteur est chauffé à environ 70°C pour éviter la condensation du produit à l'intérieur de la conduite et donc un colmatage de la ligne.

Les vapeurs de BDMA sont transportées dans la zone de réaction par un flux d'azote et sont injectées à proximité du substrat par l'intermédiaire de tube en pyrex, mobile selon son axe vertical (figure II.6).

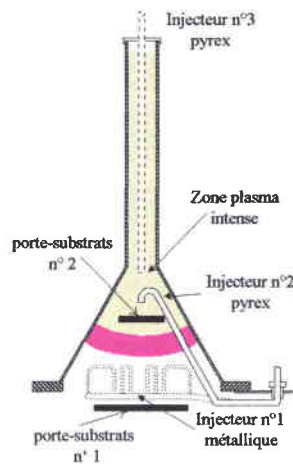


Figure II.6: Schéma des différents injecteurs utilisés et position des porte-substrats chauffant (n°1) et non-chauffant (n°2).

Il nous est possible d'ajuster la hauteur d'injection par rapport au porte-échantillons et/ou, par rapport au plasma.

II - 6.2 Choix de la température du barboteur

La figure II.7 retrace l'évolution de la pression de vapeur saturante de BDMA en fonction de la température imposée au barboteur.

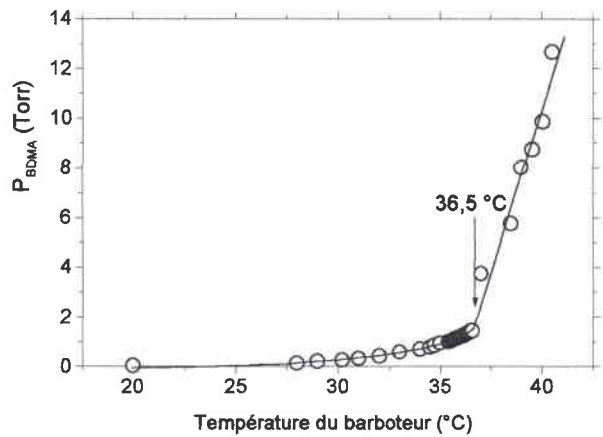


Figure II.7: Pression dans le barboteur en fonction de la température du BDMA.

Les mesures ont été faites dans les conditions d'équilibre en augmentant graduellement la température et en ayant préalablement pompé les gaz résiduels dans le barboteur. Le changement de pente vers 36,5 °C correspond à la transition de l'état solide à l'état liquide du BDMA.

Puisque la pression dans le barboteur augmente rapidement avec la température, nous avons choisi de fixer la température à 37 °C au cours des dépôts, afin d'ajuster l'apport en BDMA aux faibles valeurs nécessaires pour l'obtention de films stables.

II - 6.3 Détermination et contrôle du flux de BDMA

Pour déterminer le flux du précurseur de bore en fonction du flux du gaz porteur, nous avons utilisé le dispositif représenté sur la **figure II.8**.

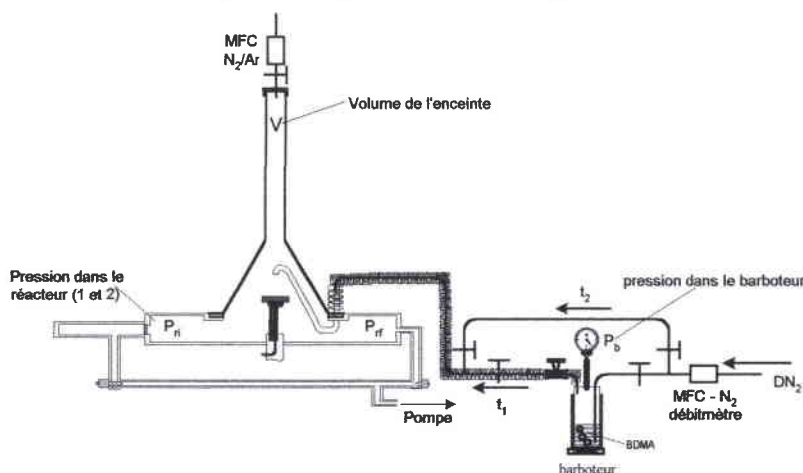


Figure II.8: Représentation schématique des chemins 1 et 2 parcourus par l'azote, pour quantifier le débit de BDMA dans le réacteur.

Le flux de BDMA est estimé en mesurant les durées nécessaires pour que le réacteur isolé voit sa pression passer de P_{fi} à P_{ff} , avec un flux d'azote constant mesurée par un débitmètre massique en utilisant 2 chemins différents. Pour l'un des chemins, le flux d'azote passe dans le barboteur, pour l'autre il passe directement dans le réacteur. La différence des temps mesurés, t_1 et t_2 , nous permet d'évaluer le flux D_{BDMA} de BDMA injecté dans le réacteur pour un flux d'azote D_{N_2} donné. Le flux de BDMA est donné par :

$$D_{BDMA} = \alpha D_{N_2} \quad \text{avec } \alpha = t_2/t_1 - 1$$

Ces mesures ont été effectuées pour plusieurs pressions dans le barboteur. Avec un barboteur maintenu à 37°C, on constate expérimentalement que le flux de BDMA présente une dépendance linéaire avec le flux d'azote porteur (**figure II.9**) et permet un contrôle optimum de l'apport de bore dans le réacteur.

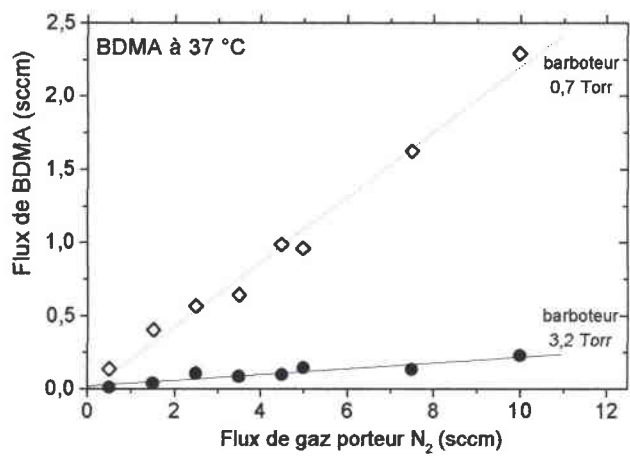


Figure II.9: Flux de BDMA en fonction du flux du gaz porteur (N_2) pour deux pressions dans le barboteur.

II - 7. Le système d'autopolarisation RF

Le système d'autopolarisation RF permet de contrôler le potentiel du porte-substrats afin de maîtriser le bombardement continu du substrat nécessaire à la croissance de la phase cubique du nitrure de bore.

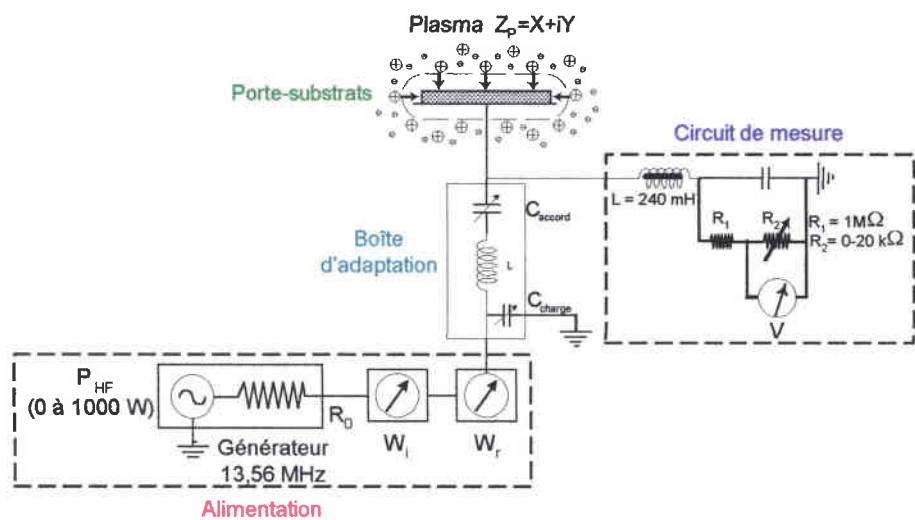


Figure II.10: Ensemble générateur/boîte d'adaptation/circuit de mesure de la tension d'autopolarisation /électrode porte-substrats.

Ce système (figure II.10) est constitué de plusieurs éléments:

- (i) Un générateur Radio-Fréquence (RF) SAIREM de type GRP 14KE de fréquence 13,56 MHz, d'une puissance maximale de 1100 W.
- (ii) Un adaptateur d'impédance en L: le circuit d'adaptation situé entre la cible et la sortie du câble coaxial qui vient du générateur a pour but de transférer le maximum de puissance du générateur à l'électrode RF. Pratiquement cela consiste à obtenir au niveau du générateur, une puissance réfléchie nulle ou voisine de zéro. Le générateur et le câble coaxial ont chacun une

impédance de 50Ω . Pour transférer le maximum de puissance à l'électrode RF, l'ensemble adaptateur-électrode-plasma doit être équivalent à une impédance de 50Ω .

L'adaptateur est constitué d'une self en cuivre, qui peut être refroidie par eau, et de 2 capacités chimiques sous-vide variables, dont celle relié à l'électrode porte-substrats qui permet de travailler sur tout type de substrat, qu'il soit conducteur ou isolant.

(iii) Un circuit de mesure: Le circuit de mesure de la tension continue est constitué d'une bobine de 0,1 mm de diamètre en cuivre entourant un barreau en ferrite d'une centaine de spires. La valeur de l'inductance mesurée à 13 MHz donne 240 mH pour une impédance de $20 \text{ k}\Omega$. Le déphasage obtenu est pratiquement égal à 90° . La fréquence de résonance du circuit est bien au-delà de la fréquence de travail RF et pour des raisons de sécurité, on a placé un pont diviseur de tension au 1/100 à la sortie du montage. Ainsi, l'autopolarisation négative (V_{auto}) est mesurée au moyen de ce filtre intercalé entre l'électrode porte-substrats et un voltmètre continu mis à la masse (figure II.10). Cet étage permet ainsi de bloquer les HF et de laisser passer les tensions continues.

En l'absence de signal appliqué, le potentiel du porte-substrats s'établit à une valeur V_f , négative par rapport au potentiel plasma V_p , et est appelé potentiel flottant. L'anode subit donc un bombardement ionique d'énergie $e(V_f - V_p)$. Dans le cas d'une tension appliquée V_{auto} , l'énergie des ions sera donnée par $e(V_{\text{auto}} - V_p)$.

Comme il est difficile de faire varier une self, l'adaptateur d'impédance est constitué d'une self fixe en série avec un condensateur variable, de sorte que cette impédance série soit toujours selfique. Par ailleurs, ce condensateur C_{accord} sert à remplir la condition de couplage capacitif.

La figure II.11 montre la dissymétrie du potentiel dans la décharge qui est mise à profit pour bombarder le substrat placé sur l'électrode RF.

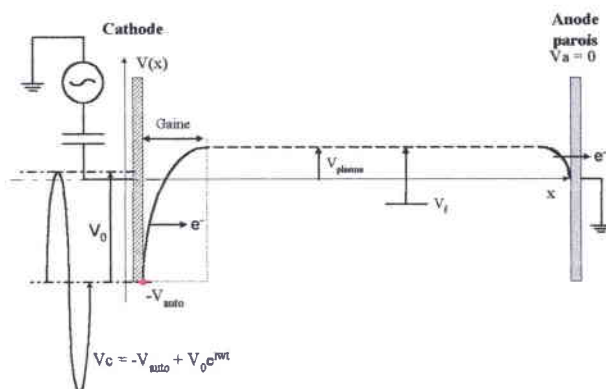


Figure II.11: Répartition des potentiels dans la décharge.

Près de la cible, il y a une zone sombre ou gaine de plasma, (sombre parce qu'il n'y a pas d'ionisation dans cet espace). Les électrons et les ions qui bombardent la cible proviennent de

l'interface zone sombre-plasma. L'épaisseur de cette gaine varie avec la tension de polarisation et peut aller jusqu'à 1 cm pour les puissances RF utilisées (figure II.12).

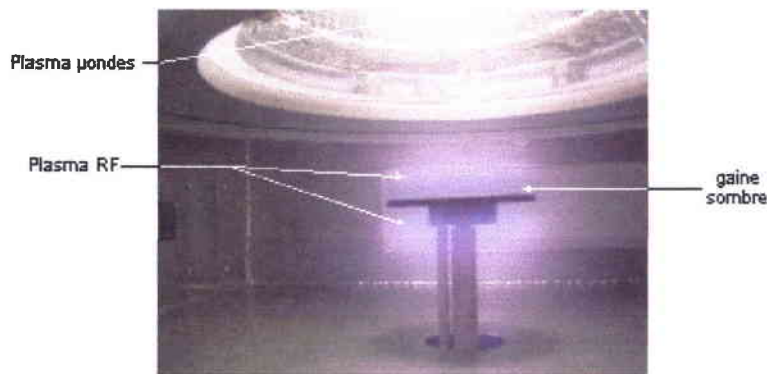


Figure II.12: Photo du porte-substrats pendant une polarisation à -100 V.

II - 8. Procédure expérimentale de dépôt

II - 8.1 Nettoyage du réacteur in-situ

Le nettoyage du réacteur est effectué régulièrement au bout d'une dizaine de dépôts. Ce nettoyage qui exige le démontage complet de l'enceinte est effectué avec de l'eau chaude uniquement. Avant chaque dépôt, nous opérons un nettoyage du réacteur au moyen d'un plasma composé d'un mélange gazeux de CF_4 (95%) et O_2 (5%) dilué dans de l'argon. Une durée de décapage, généralement inférieure à la minute, est suffisante. A titre d'exemple, la figure II.13 montre l'efficacité du décapage, à partir des spectres IR, d'un film de h-BN/Si de 192 nm d'épaisseur. Cette procédure est très efficace quant à l'amélioration de la reproductibilité et de la qualité des couches.

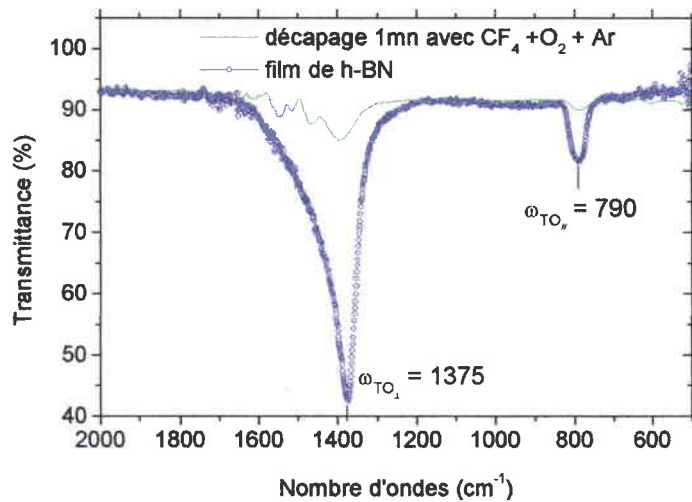


Figure II.13: Spectre infrarouge d'un film h-BN de 192 nm d'épaisseur avant et après la procédure de décapage au $\text{CF}_4 + \text{O}_2$. Les modes $\text{TO}_\perp$ et $\text{TO}_\parallel$, caractéristiques de cette phase, elles seront expliquées par la suite (cf. chap. IV., II.3).

II - 8.2 Pré-traitement des échantillons

Les séquences de traitement ex-situ des substrats de silicium sont :

1. rinçage à l'eau désionisée.
2. 15 minutes dans une solution d' HNO_3 à 65 % sous ultrasons.
3. 5 minutes dans HCl 2N sous ultrasons.
4. rinçage à l'eau désionisée et au méthanol.
5. séchage sous air sec.

Tous ces traitements sont oxydants. En effet, nous n'avons pas utilisé des HF pour des raisons de sécurité. Aussi, pour les dépôts à caractère exploratoire, le procédé a été réduit à un simple nettoyage sous éthanol et acétone et un séchage sous air synthétique.

II - 8.3 Mise en place des échantillons

Les échantillons sont disposés sur la plaquette de silicium ou sur le support métallique (en inox ou molybdène) et placés à l'intérieur du sas. On procède alors au pompage de celui-ci, jusqu'à l'équilibre des vides entre l'enceinte et le sas. Les échantillons avec le porte-substrats sont alors introduits dans le réacteur à l'aide de la canne de transfert ([figure II.1](#)).

II - 8.4 Procédure de dépôt

La procédure en vue d'effectuer un dépôt peut se décomposer en plusieurs étapes :

- 1) Mise sous condition du barboteur contenant le BDMA. Régulation de la température à 37 °C, du débit d'azote et de la pression. Le barboteur est ensuite isolé.
- 2) Introduction de l'argon dans le réacteur et allumage du plasma. Le générateur micro-ondes est paramétré de façon à délivrer une puissance initiale de 1200 W pendant 1/10 de seconde pour faciliter l'allumage du plasma sous 1 Torr, qui peut être éventuellement aidé des 4 lampes halogènes de 250 W utilisées pour le chauffage. Puis un bref nettoyage des parois du réacteur au $\text{CF}_4 + \text{O}_2$ dilué dans l'argon.
- 3) Réglage des flux d'azote et d'argon afin d'effectuer un dégazage, sous faible pression et pendant 20mn, des parois du réacteur. Puis on arrête le chauffage par les lampes.
- 4) Introduction des échantillons dans le réacteur en ayant pris le soin au préalable d'égaliser les pressions entre le sas et le réacteur.
- 5) Réglage du signal de réflectométrie laser sur un échantillon de silicium afin de pouvoir contrôler le dépôt. Puis, chauffage des échantillons au moyen des lampes halogènes et mise en route des débits d'azote et d'argon utilisés au cours du dépôt.

- 6) Une fois tous les paramètres stabilisés (signal de réflectométrie laser, température de dépôt), injection du flux d'azote, préalablement fixé, dans le barboteur.

La durée du dépôt peut varier de 1h à 12h suivant l'épaisseur et la phase désirée.

- 7) Fin de la croissance: on isole le barboteur et on diminue la puissance du plasma et des lampes halogènes. On diminue la température des échantillons par pas de $3\text{ }^{\circ}\text{C.mn}^{-1}$ en moyenne. Une fois la température des échantillons à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, on éteint complètement le plasma et les lampes halogènes.

Si l'on désire élaborer la phase cubique, on effectue après l'étape 5 un allumage du plasma RF afin d'appliquer la tension d'autopolarisation désirée.

II - 9. Contrôle in-situ du dépôt: la réflectométrie laser

Cette technique optique, non-destructrice et in-situ, est facile de mise en œuvre. Elle constitue un moyen simple pour le contrôle de l'épaisseur en cours de dépôt.

Elle consiste en la réflexion d'un faisceau laser ($\lambda = 6328\text{ \AA}$) sous un angle d'incidence de 42° sur un substrat de silicium (pour qui le coefficient de réflexion est élevé), à travers les parois en quartz du réacteur. Une photodiode permet la mesure de l'intensité lumineuse réfléchie en fonction du temps de dépôt (figure II.1).

Les réflexions multiples du faisceau laser au cours de la croissance du film produisent des oscillations régulières en intensité dans le temps due à des phénomènes d'interférences (figure II.14b).

Nous avons mis au point un système d'acquisition numérique de ces données d'intensité réfléchie sur un PC 286. L'exploitation des courbes nous informe sur les processus en surface des substrats avant le démarrage du dépôt (phénomènes d'adsorption physique ou chimique...) ainsi que sur le dépôt lui-même (figure II.14a). En effet, la période du signal mesuré nous renseigne sur l'homogénéité des couches déposées et sur sa vitesse de croissance, ainsi que sur d'autres données physiques non-exposées dans ce mémoire.

Un exemple de courbe de réflectivité, représentatif des différents processus en surface d'un échantillon, avant la nucléation est montré figure II.14a. Des films minces de nitrure de bore ont été déposés sur des substrats de diverse nature: GaAs, Verre, Quartz, SiO_2 , ITO et des métaux tels que Al, Ag, Au, Cr. Systématiquement, pour pouvoir comparer les résultats entre eux, des substrats de silicium (100) ont toujours été rajoutés. La figure II.14b montre une courbe de réflectométrie laser obtenue dans le cas d'un dépôt épais sur silicium.

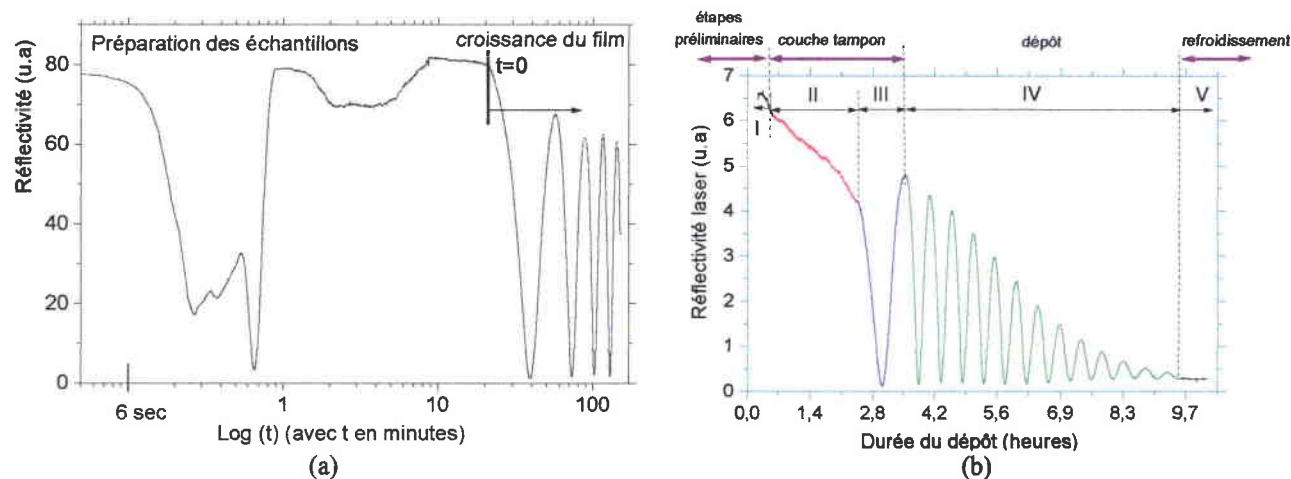


Figure II.14: (a) Exemple de l'allure de la réflectivité laser mesurée au cours de la croissance d'un film mince de h-BN; (b) Exemple de décomposition des étapes de croissances d'un film h-BN épais en plusieurs étapes. La décroissance de l'intensité du faisceau laser est due au dépôt sur les parois du réacteur.

Le **graphe II.14a** montre les instabilités des processus en surface qui ont lieu au cours de la préparation des échantillons avant dépôt.

III - Techniques de caractérisation

Dans ce paragraphe, nous présentons les différents outils de caractérisation utilisés pour déterminer les propriétés des films de nitrure de bore. Une première partie est consacrée aux techniques physico-chimiques, qui renseignent sur la composition chimique (présence d'impuretés, stœchiométrie, structures cristallines, ...), et aux propriétés optiques. Une seconde partie, plus spécifique, est d'utiliser des techniques électriques basées sur des mesures capacité-tension ou courant tension. Ces analyses ont été faites sur des structures tests où le nitrure de bore est un isolant de type capacitif. Ces données permettent d'étudier le comportement du BN dans des dispositifs (SAW, détecteur nucléaire). Dans ces conditions, il est nécessaire de déterminer les qualités diélectriques du film déposé ainsi que les propriétés électriques de l'interface BN/Si.

De plus, le nitrure de bore s'étant avéré sensible aux variations d'humidité, un banc permettant le contrôle de ce paramètre a été élaboré et les propriétés électriques mieux appréhendées.

Ces études ont pour objectif l'amélioration des films par optimisation des conditions de dépôt. Certaines de ces techniques ont été utilisées de façon systématique (infrarouge, MicroRaman), d'autres de façon plus occasionnelle (HRTEM, XPS, ellipsométrie ...).

III - 1. Mesure gravimétrique

La masse des échantillons est mesurée au moyen d'une balance micrométrique Mettler PM1200. Un des paramètres des plus importants constitue la densité du matériau élaboré. Il est donnée par :

$$d(g.cm^{-3}) = \frac{M_F(g)}{S(cm^{-2}).d_f(cm)}$$

Où M_F est la masse du film (différence de masse avant et après dépôt), S la surface du substrat, d_f l'épaisseur du film. L'ensemble des incertitudes de mesure mène à des erreurs relatives de densité du film comprise entre 5 et 10 % et sont d'autant plus réduites que le film est épais.

III - 2. Détermination des contraintes dans les films minces

Cette technique permet d'apprécier l'ordre de grandeur des contraintes intrinsèques de nos films minces. Elle consiste à déduire cette grandeur à partir de photographies des anneaux de Newton (interférométrie de Newton) (figure II.15).

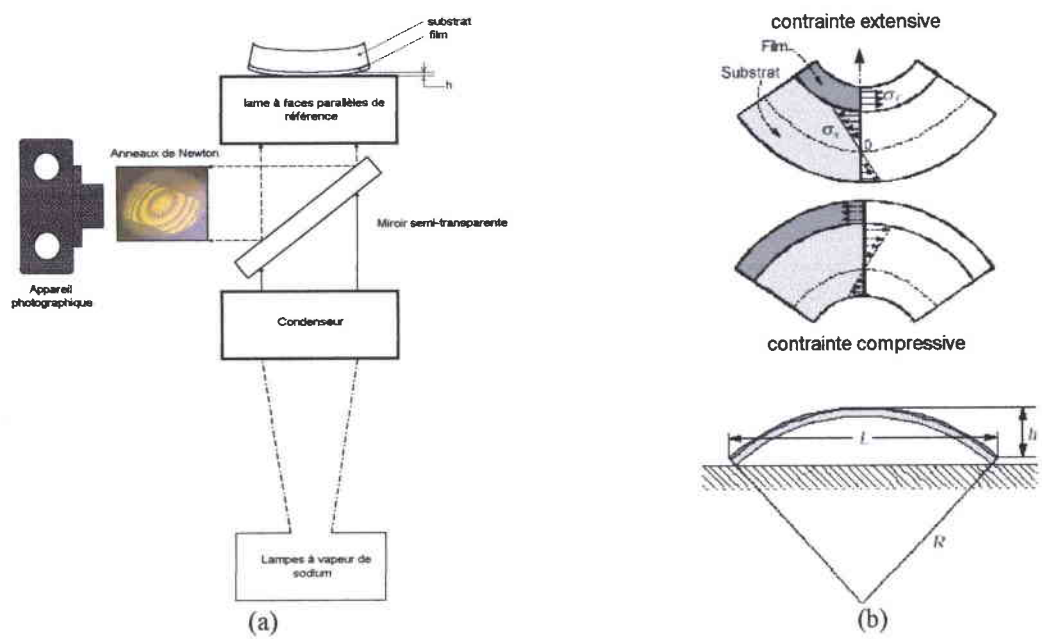


Figure II.15: (a) Schéma du dispositif de mesure du rayon de courbure par la méthode des anneaux de Newton. La photo obtenue est celle d'un film de h-BN déposé sur GaAs ; (b) Par cette méthode, les deux types de contraintes peuvent être mesurés.

Les contraintes mécaniques internes des couches déposées (contraintes résiduelles) constituent des paramètres limitatifs à leur adhérence sur le substrat. La contrainte totale du film (σ_f) est la somme de la contrainte interne (σ_{in}) et de la contrainte thermique (σ_{th}):

$$\sigma_f = \sigma_{in} + \sigma_{th}.$$

La contrainte thermique résulte de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du matériau et du substrat. Dans notre cas où les dépôts s'effectuent sur des substrats de silicium et où la température de dépôt n'excède pas 300 °C, la valeur de cette contrainte peut être négligée.

Le mode d'estimation de la contrainte du film que nous avons utilisé est basé sur la mesure du changement de courbure du substrat. En effet, celui se déforme en fonction de la contrainte, avec des sens de déformation différents selon que cette contrainte est compressive ou extensive (Figure II.15b).

La détermination de la contrainte s'effectue par le biais de la relation de Stoney [éq.1], relation établie en supposant les conditions de l'isotropie de la contrainte dans le plan du substrat ($\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$), de l'assimilation de celui-ci à une portion de sphère de rayon R (le rayon de courbure) et de la nullité des autres composantes du tenseur de contrainte (en particulier $\sigma_{zz}=0$). De plus, il convient que l'épaisseur du film d_F soit faible devant celle d_s du substrat, ce qui est le cas pour nos couches minces ($d_F \ll d_s$). La contrainte s'exprime alors par [éq. 1]:

$$\sigma_f = \sigma_{int} = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{d_s^2}{d_F} \left[\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right] \quad [1]$$

ν_s et E_s sont respectivement le coefficient de Poisson et le module de Young relatif au substrat. Par convention, le signe “ $\pm$ ” correspond respectivement à une contrainte en tension et en compression.

La détermination de cette contrainte nécessite de connaître le rayon de courbure initial R_0 du substrat avant dépôt. Celui-ci est estimé infini car nous avons sélectionné des substrats de Si de bonne planéité. Le rayon de courbure de l'échantillon, après dépôt, est déterminé par méthode optique (méthode des anneaux de Newton). La mesure optique consiste à placer l'échantillon sur une lame à face parallèle et à l'éclairer par le dessous avec une lumière issue d'une lampe à vapeur de sodium (à 589,3 nm). Des franges d'interférences sont alors générées par les différences de marche existantes entre l'échantillon courbé et la lame. La valeur du rayon de courbure est donnée par la relation $R=d_m^2/4\lambda m$, où d_m est le diamètre de la frange, m l'indice de la frange et λ la longueur d'onde de la lumière. Pour s'affranchir de l'incertitude concernant la première frange, il est nécessaire de tracer la régression linéaire de d_m^2 en fonction de l'indice m des anneaux. La pente de cette droite est alors égale à $4R\lambda$.

La précision de cette mesure est d'autant plus élevée que le nombre de franges observées sera important. La déformation du substrat étant le plus souvent elliptique, une moyenne est effectuée sur les mesures obtenues selon le petit et grand axe de l'anneau.

L'appareil de mesure nous fut gracieusement prêté quelques temps par M.A. Djouadi de l'Ecole National Supérieure des Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny.

III - 3. Spectroscopie Micro-Raman (MR)

La diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique largement employée pour étudier les modes de vibration d'assemblages atomiques ou moléculaires et notamment du réseau cristallin.

La diffusion Raman est une diffusion inélastique de photons entraînant un changement de la longueur d'onde de la radiation émise par l'échantillon. Elle correspond à la modulation de la polarisabilité du cristal par les modes de vibrations optiques (au centre de la première zone de Brillouin, $q = 0$). Les décalages de fréquences observés entre la fréquence initiale du faisceau incident et les fréquences du spectre de diffusion sont caractéristiques d'une vibration donnée et correspondent aux fréquences de vibration des atomes constitutifs de l'assemblage.

Lorsque le faisceau incident excitateur de fréquence ν_0 traverse un échantillon, certains photons interagissent avec des atomes et subissent des modifications énergétiques. On observe alors différents cas:

- Si les photons traversent l'échantillon sans changement d'énergie, on parle de diffusion Rayleigh.
- Au contraire, s'il y a changement d'énergie, on parle de diffusion Raman. On observe alors chaque type de vibrations sous la forme de deux raies de part et d'autre de la raie excitatrice. Il s'agit de la raie Stokes (perte d'énergie) et de la raie anti-Stokes (gain d'énergie) (figure II.16).

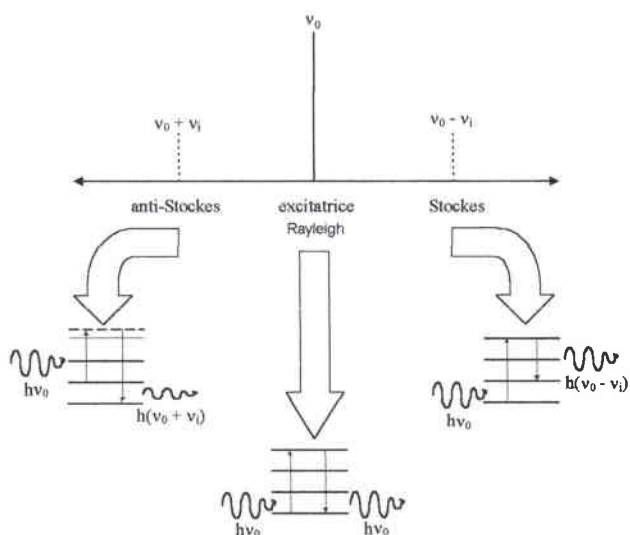


Figure II.16: Représentation schématique des diffusions opérables lors des mesures Raman.

Dans le processus de diffusion Raman, les variations d'énergie sont mesurées en écart relatif par rapport à l'énergie excitatrice: c'est le déplacement Raman exprimé en cm^{-1} .

Cependant, toutes les vibrations ne se manifestent pas à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge. Le mécanisme d'interaction et les règles de sélection sont différents dans les deux techniques spectrales. C'est pourquoi, ce sont deux techniques complémentaires qui permettent à elles-seules de donner une réponse physique complète sur la désignation d'un matériau.

Dispositif micro-Raman (MR)

Dans le cas de structures extrêmement réduites comme les films minces, l'utilisation d'un dispositif micro-Raman s'avère obligatoire. Dans ce dispositif de marque Jobin-Yvon, LABRAM system, le faisceau laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) est focalisé sur l'échantillon grâce à un microscope (objectifs disponibles : $\times 10$, $\times 50$, $\times 100$); on peut donc étudier des zones très localisées (surface irradiée minimale $\sim 220 \mu\text{m}^2$) et y opérer des analyses à la surface comme en volume de l'échantillon si ce dernier est suffisamment épais ($> 1 \mu\text{m}$). Le signal émis est observé en rétrodiffusion; il est analysé par une caméra CCD, ce qui permet d'enregistrer toutes les longueurs d'onde en même temps. Le dispositif permet d'effectuer des mesures jusqu'à 4000 cm^{-1} mais par contre, il est limité aux très basses fréquences. Dans le meilleur des cas, on peut effectuer des mesures à partir de 50 cm^{-1} . La résolution est modulable suivant l'objectif utilisé et peut varier de $1,5$ à 3 cm^{-1} . Quant à la puissance du faisceau incident, elle a toujours été prise constante à 20 mW .

Les spectres sont établis en indiquant le déplacement Raman en nombre d'onde des photons diffusés par rapport aux photons issus de la diffusion Rayleigh, de même fréquence que la longueur de l'onde excitatrice : $\nu (\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda_{\text{Rayleigh}} - 1/\lambda_{\text{Stokes}}$.

III - 4. Spectroscopie Infrarouge

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode non-destructive, qui fournit une information rapide sur la composition et la structure cristalline d'un film déposé.

Le système optique du spectromètre utilisé "Unicam Mattson 3000 FTIR" est basé sur un interféromètre de Michelson (Figure II.17). Une lame semi-transparente divise la source lumineuse en deux faisceaux qui, après réflexion sur les miroirs M_1 et M_2 , se recombinent sur

la séparatrice, donnant lieu à une figure d'interférence. Le mouvement du miroir M_1 permet de moduler la longueur d'onde analysée.

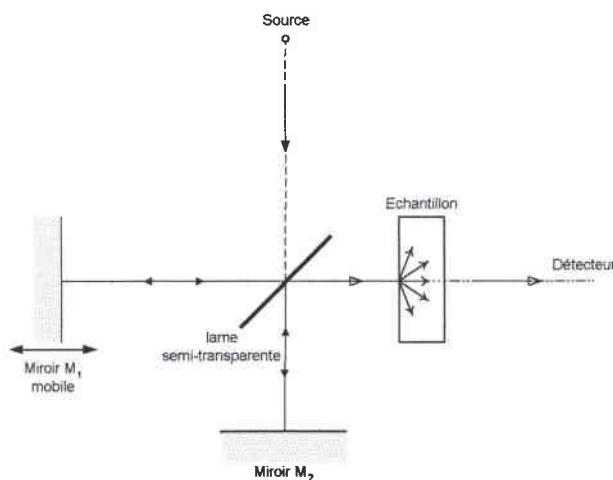


Figure II.17: Schéma du principe infrarouge à transformée de Fourier.

Les films minces réalisés pour cette analyse, sont déposés sur des substrats de silicium choisis préalablement pour leur transparence aux radiations utilisées. L'interférogramme contient non-seulement des informations concernant la source et le substrat, mais surtout les caractéristiques de transmission du film déposé. Pour supprimer les composantes "source" et "substrat" dans l'interférogramme, on réalise un étalonnage de l'appareil sur un substrat vierge provenant du même wafer que celui où est déposé le film (en l'occurrence : la référence "background").

La transformée de Fourier de l'interférogramme final permet d'obtenir la réponse spectrale du film, avec les différents pics d'absorption associés aux transitions entre niveaux d'énergie vibrationnels, caractéristiques du matériau déposé.

Le domaine spectral de l'appareil couvre le moyen infrarouge, soit de 4000 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) à 400 cm^{-1} ($25\text{ }\mu\text{m}$). La meilleure résolution est de 2 cm^{-1} , mais pour des raisons pratiques, le pas utilisé pour la plupart des spectres effectués est de 4 cm^{-1} , ce qui s'avère suffisant. Les mesures sont toutes faites sous atmosphère ambiante, c'est pourquoi de temps à autre peuvent s'y glisser des pics à 2360 cm^{-1} et 680 cm^{-1} caractéristiques de l'absorption du CO_2 ambiant.

Pour déterminer les différents matériaux déposés sur les parois du réacteur ou sur les injecteurs, il est aisé que de les récupérer sous forme de poudre comprimée après les avoir séchés puis de les mélanger à du KBr afin de pouvoir ensuite y faire les mesures infrarouge désirées. L'analyse infrarouge permet également d'attribuer la présence éventuelle d'impuretés telles que l'hydrogène, l'oxygène, le carbone... tabulées dans la littérature (tableau II.1).

Cependant, cette technique ne permet pas d’analyser les molécules à structures symétriques telles que les liaisons C-C ou C=C.

Par ce moyen et dans le cas particulier de mesures en incidence normale de films minces de nitrure de bore, seuls les modes transverses optiques (TO) peuvent être observés. Afin d’y percevoir les modes longitudinaux optiques (LO), nous avons fabriqué une série de porte-échantillons à différents angles d’incidence (20°, 30°, 37,5°, 45 °, 52,5°, 60°). Ceci nous permet de mieux appréhender la structure cristalline de nos films. Pour plus de certitude, ces mêmes mesures ont aussi été faites à l’aide d’un polariseur (Graseby Specac IGP-225) couvrant tout le moyen infrarouge et permettant de départager les composantes P ou S des modes visualisés. Ces résultats ont aussi été comparés avec des mesures faites en réflexion en incidence quasi-normale et en incidence oblique.

Fréquence (cm ⁻¹)	Nature de la liaison chimique	Fréquence (cm ⁻¹)	Nature de la liaison chimique
780	TO (h-BN) - déformation	1380	TO _⊥ (h-BN) - élongation
800	B-O déformation	1460	B-O dans B(OH) ₃ élongation
810	Si-O-Si déformation	1500	C=N/C-C
840-870	N-O	1550	NH ₃
880	B-C élongation	1600	C=C/C=O
900	N-H	1700	B-H-B
1060	Si-O-Si élongation	2200	C≡N/C-N
	C-H	2220-1540	B-H-B
1080	TO _{c-BN}	2510	B-H
1100	B-C	2900	C-H
1106	Si-O-Si	3200	B-O-H
1175	C-O-C	3400	N-H
1190	B-O-H dans B(OH) ₃ déformation		H ₂ O
1270	B-O dans BO ₃ élongation	1340	B ₄ C
1340	B ₄ C	1350	C-N
1350	C-N	1380	TO _⊥ (h-BN) - élongation
		1460	B-O dans B(OH) ₃ élongation

Tableau II.1: Attributions possibles des pics d'absorption IR (les plus courants dans la littérature).

III - 5. Ellipsométrie dans le visible

L’analyse de nos échantillons (BN/Si) a été effectuée à l’aide d’un ellipsomètre réalisé au laboratoire LPLI (IPEM, Université de Metz).

Pour les films minces de c-BN, une analyse par ellipsométrie spectroscopique nous à permis de déterminer les constantes optiques n et k dans le domaine spectral du visible de 1,5 à 3,5 eV en utilisant un *Ex-situ UVISEL Jobin Yvon*. Les mesures ont été faites au laboratoire *MESA Research Institute* de l'Université de Twente (Pays-Bas).

Cette méthode est basée sur l'évaluation du changement d'état de polarisation d'un faisceau monochromatique après réflexion sur un substrat. Le rapport des coefficients de réflexion complexes est donné par l'expression suivante : $\rho = R_p/R_s = E_p/E_s \times e^{i\delta_p}/e^{i\delta_s} = \tan(\Psi)e^{j\Delta}$.

R_s et R_p sont respectivement les coefficients de réflexion complexes de la composante parallèle et perpendiculaire du champ. Le rapport des amplitudes $\tan(\Psi)$ et le déphasage $\Delta = \delta_p - \delta_s$ du champ parallèle et perpendiculaire sont déterminés expérimentalement. Connaissant l'indice complexe du substrat et en effectuant des mesures pour deux angles d'incidence différents, les films de BN étant supposés non-absorbants ($k \approx 0$), on peut déterminer pour chaque couple Ψ et Δ , l'épaisseur "d" et l'indice de réfraction "n" du film.

Les films de BN déposés sur des substrats de silicium ($n=3,858$ et $k=0,018$) ont été caractérisés à l'aide d'un laser à 632,8 nm sous un angle d'incidence de 71°, l'épaisseur des films ayant été estimée approximativement lors du dépôt ou par une autre technique ex-situ.

III - 6. Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Cette technique permet de déterminer les propriétés optiques d'une couche mince si cette dernière est un guide d'onde planaire. L'analyse a été appliquée uniquement pour des couches minces de structures hexagonales, les couches de c-BN étant trop minces.

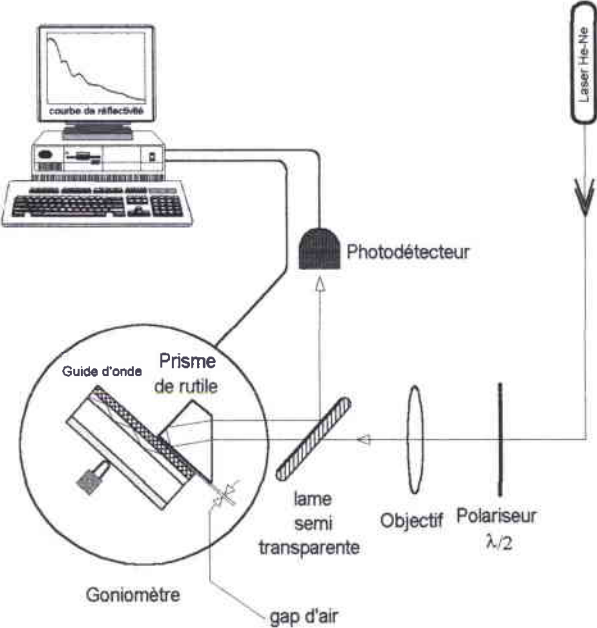


Figure II.18: Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure par spectroscopie des lignes noires.

Elle consiste à déterminer les angles particuliers permettant la propagation d'un faisceau laser He-Ne à 632,8 nm dans un guide d'onde planaire (film mince) par couplage de l'onde évanescente obtenue à la base d'un prisme d'indice optique élevé. Il apparaît que la réponse dépend de l'état de polarisation de l'onde, suivant que celle-ci est transversale magnétique (TM) ou électrique (TE) (figure II.18).

L'acquisition et le traitement des mesures se font numériquement.

Les modes TE permettent d'obtenir l'indice ordinaire " n_o " et l'épaisseur " d " du film. Puis à partir de l'équation de dispersion généralisée, les modes TM permettent d'obtenir l'indice extraordinaire " n_e " et l'orientation de l'axe optique " c " par rapport à la normale de l'échantillon¹.

Les équations se simplifient dans le cas où l'axe optique est parallèle ou perpendiculaire au substrat, et la détermination de son orientation devient simple.

Cette technique nécessite des films d'épaisseur supérieure à 700 nm en moyenne, pour que le guidage soit possible compte tenu de la longueur d'onde du faisceau laser incident et l'indice optique de la couche doit être plus grand que celui du substrat (verre, quartz). Donc l'étude de films plus minces sur divers substrats devient problématique, ce qui constitue encore un inconvénient pour c-BN.

Les mesures ont été effectuées au laboratoire et font l'objet d'un travail de thèse en cours.

III - 7. Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

Nous avons réalisé les mesures sur un spectromètre à double faisceau (941 UVIKON, KONTRON Instruments), au laboratoire de chimie LCO (D. Bagrel, Université de Metz). Les films élaborés ont été déposés sur des substrats de quartz amorphe qui ont la faculté d'être transparent dans le domaine de longueur d'onde étudié (190–1000 nm).

La mesure du spectre de transmission UV-Visible en fonction de l'énergie d'excitation $h\nu$, permet d'évaluer les constantes optiques des films minces de BN ainsi que leurs bandes interdites. En effet, le coefficient d'absorption α d'un film mince d'épaisseur " d " est relié au coefficient de transmission T (I/I_o) par la relation $T = e^{-\alpha d}$. Cette relation reste valable si l'on néglige les réflexions multiples dans la couche. Néanmoins, elle constitue un moyen rapide et facile pour déterminer qualitativement les propriétés optiques de nos films comme le

coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie de l'onde incidente et par conséquent, mettre en évidence l'absorption fondamentale et évaluer le gap optique (cf. chap. IV, I).

Deux modèles peuvent être utilisés pour déterminer la bande interdite optique. L'un considérant la transition comme indirecte, la détermination du gap se fait à partir de: $\alpha = (E_o - hv)^{1/2} / hv$; l'autre modèle s'applique aux matériaux amorphes ou polycristallins et le coefficient d'absorption s'écrit: $\alpha = (E_o - hv)^2 / hv$ ². Ces 2 méthodes donnent une différence sur le gap optique de quelques dixièmes d'eV. Elles nous permettent d'apprécier ce paramètre à titre comparatif pour des échantillons les uns par rapport aux autres.

Afin d'avoir une meilleure précision sur les propriétés optiques des films élaborés, nous construisons numériquement³ deux fonctions $T_{\max}$ et $T_{\min}$, à l'aide de 2 enveloppes extrémales respectivement au-dessus et en-dessous des interférences sur la courbe de transmission expérimentale⁴. A partir de ces données, il est possible de remonter à l'indice optique "n", au coefficient d'absorption "k", à l'épaisseur optique du film "d" ainsi qu'à l'homogénéité de la couche.

III - 8. Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution (HRTEM)

Les analyses HRTEM ont été effectuées au laboratoire LERMAT (G. Nouet) de l'école d'ingénieur ISMRA de Caen, sur deux microscopes électroniques en transmission de type Topcon 002 et Jeol 200 CX fonctionnant sous haute tension (200kV).

De manière très générale, au cours de la mesure TEM (Microscopie Electronique en Transmission), l'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons. L'image est formée par les électrons diffusés élastiquement et par ceux qui ont faiblement réagi avec le matériau étudié. Lorsque le matériau est cristallin, les électrons émergents sont soit parallèles au faisceau incident soit diffractés. L'imagerie haute résolution fournit des informations concernant la distribution spatiale des phases, la régularité des couches, la rugosité des interfaces et la taille des cristallites.

Les mesures employées ont été faites dans le sens longitudinal ou vue de profil de l'échantillon afin de percevoir la structure multicouche existante suivant l'épaisseur du film. Pour des raisons de mise sous conditions des échantillons, des films minces sont préférés.

III - 9. Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'analyse de la surface de nos échantillons par microscopie à force atomique (AFM, "Atomic Force Microscopy") a été réalisée au Service Commun de microscopie en champ proche de l'Université de Metz (responsable: M. Dahoun). Cette technique d'analyse permet d'apprécier la "qualité" surfacique d'un matériau. Les images AFM de nos films minces de c-BN et h-BN ont été réalisées sur un appareil "Auto Probe CP" de Park Scientific Instruments, en mode contact et à force constante (figure II.12).

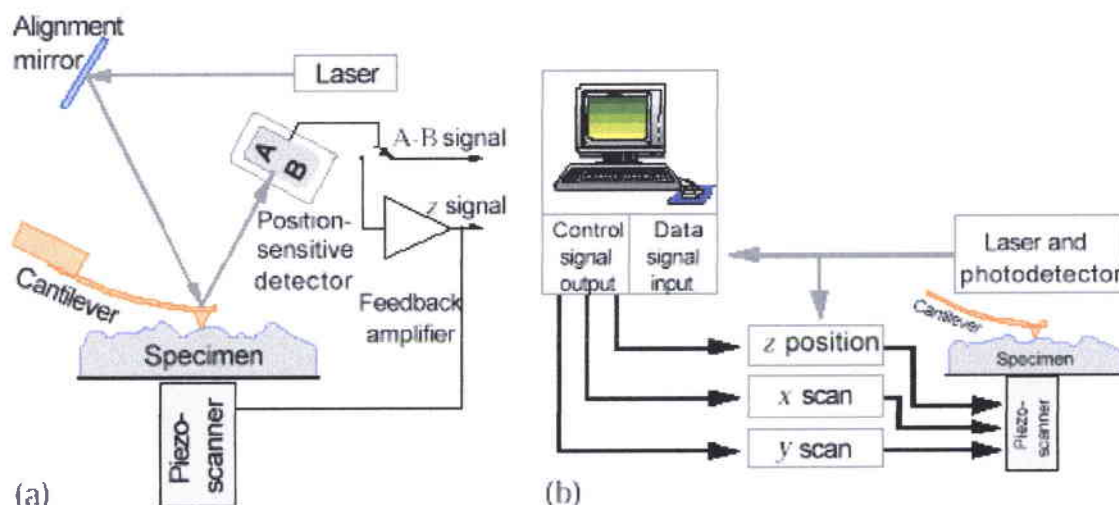


Figure II.19: Dispositif et principe du microscope à force atomique : (a) balayage de la surface de l'échantillon: un petit déplacement vertical provoque une déflexion du faisceau laser suite à la réflexion sur le microlevier; (b) ces composantes sont acquises, analysées et contrôlées par ordinateur afin de reconstruire la surface.

La pointe qui sonde la surface est située à l'extrémité d'un microlevier en silicium ou en carbure de silicium. Ce dernier présente un rayon de courbure de 10 nm (pour Si) ou de 20 nm (pour SiC) et ayant des raideurs comprises entre 0,07 et 0,31 N.m⁻¹. La force d'interaction entre le système pointe/microlevier et la surface varie de 0,5 à 2nN selon les conditions expérimentales. Des surfaces de 1 à 400 μm² peuvent être analysées grâce à un scanner 100 μm avec une résolution en altitude de quelques nanomètres.

Afin de caractériser la morphologie de la surface de nos échantillons, deux paramètres ont été pris en compte : (i) R_{p-v} (peak to valley distance) correspondant à l'écart entre les altitudes extrémales de la surface balayée et (i) R_{ms} la rugosité de surface correspondant à l'écart quadratique des valeurs d'altitudes autour de leur valeur moyenne pour la surface balayée.

III - 10. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

L'analyse de nos échantillons (BN/Si) par cette technique a été réalisée au Service Commun de l'Université Henri Poincaré de Nancy I à l'aide d'un spectromètre VG

ESCALAB MK1 équipé d'une source monochromatique de photons-X (raie K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV) ou du Manganèse (1253,6 eV)) (figure II.20d). Les résolutions latérales et spectrales sont de $1,6 \text{ mm}^2$ et 0,8 eV respectivement, ce qui fournit des pics photoélectrons avec 2 à 3 eV de largeur à mi-hauteur.

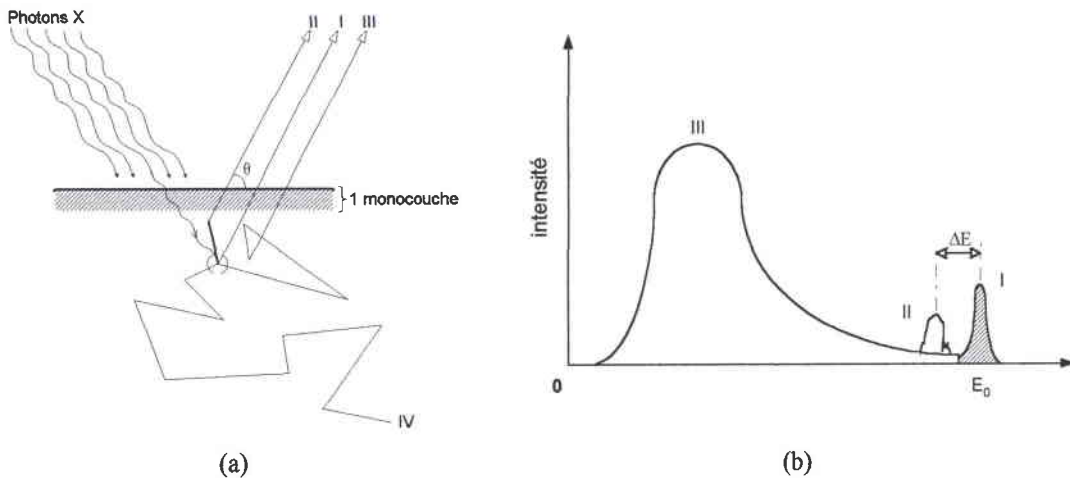


Figure II.20: Description des processus intervenant en spectroscopie de photoélectrons : a) processus d'interaction photoélectrons-solide au voisinage de la surface ; b) représentation schématique d'un spectre de photoélectrons.

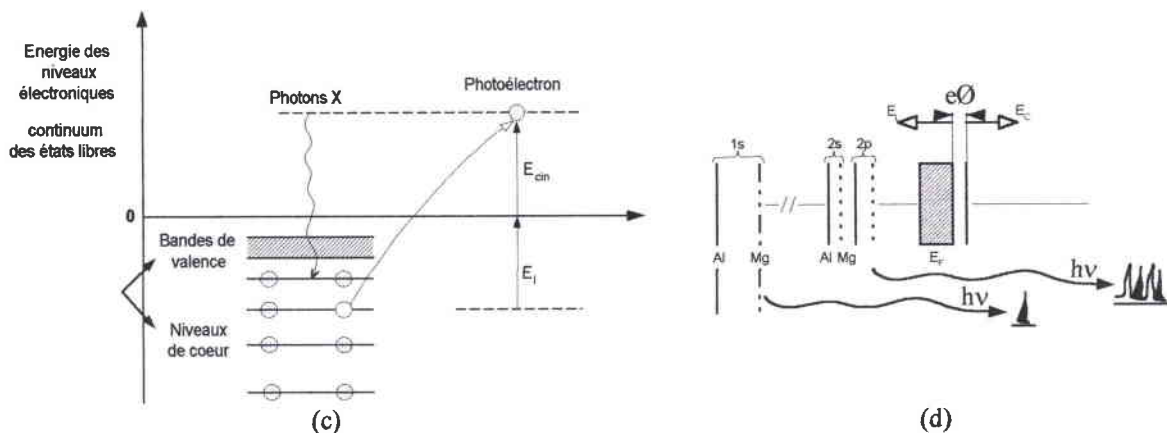


Figure II.20: c) Principe de la mesure XPS ; d) effet des transitions 1s et 2s à partir des sources Al et Mg utilisées, sur le spectre XPS.

La méthode de caractérisation XPS (XPS ou ESCA) est une technique non-destructive qui permet d'identifier les atomes présents dans le film et de quantifier leurs proportions. Son principe consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de photons X monoénergétique, et de collecter les électrons qui sont éjectés de l'échantillon en séparant leur énergie cinétique (figure II.20a). Le spectre de photoélectrons émis reflète directement l'énergie de liaison de ces électrons avant leur excitation (figure II.20c). Cette énergie de liaison est connue, elle est essentiellement spécifique du numéro atomique dans lesquels des électrons étaient engagés. En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons, il est donc aisé d'identifier ces éléments.

En fait, l'énergie de liaison E_l (et donc l'énergie cinétique puisque $E_l = h\nu - E_{cin}$) des électrons dépend aussi (au second ordre et sur quelques eV seulement) de l'environnement chimique de l'atome excité. La mesure du déplacement chimique ΔE (figure II.20b) correspondant permet d'obtenir une information sur cet environnement.

La profondeur de l'analyse est fixée par le libre parcours moyen inélastique des électrons et est de l'ordre de quelques nanomètres. En abrasant la surface à l'aide d'un faisceau d'ions énergétiques (argon), il est possible d'établir un profil de la composition du film en volume et ce jusqu'au substrat.

Le BN étant un matériau isolant, l'émission d'électrons issus de l'échantillon fait apparaître une charge statique positive qui a pour effet de diminuer l'énergie cinétique des électrons photoémis, produisant un décalage global du spectre XPS. Il est courant d'évaluer cet effet de charge par rapport au pic du carbone à 284,6 eV (Tableau II.2). C'est en tenant compte de la section efficace de photo-ionisation de chaque élément (donc de la surface accordée à chaque pic) qu'il est possible de donner une estimation quantitative de la composition chimique de la couche.

Eléments	Liaison	Coefficient
B	1s	0,486
C		1
N		1,8
O		2,93

Tableau II.2: Section efficace de photo-ionisation (1s) (de chaque élément couramment rencontrés dans les films minces de BN) normalisée par rapport au carbone.

Aussi, après avoir irradié un solide avec un flux de photons X monochromatiques (d'énergie $h\nu$) et en tenant compte du potentiel d'extraction ϕ (énergie $e\phi$) pour qu'un électron d'énergie E_L soit éjecté dans le vide hors du solide, il s'avère que tous les photoélectrons X ne sont pas tous susceptibles de sortir dans le vide puisque au cours de leur trajet vers la surface, ils subissent une atténuation exponentielle due à l'excitation des plasmons de volume et sont observables sur les spectres mesurés (origine physique figure II.20d).

Cette technique ne permet pas par contre de fournir une quelconque information sur les impuretés de type hydrogène.

IV - Techniques électriques

L'objet de cette étude est d'utiliser le matériau de nitrure de bore dans des dispositifs optoélectroniques pour lesquels ses caractéristiques électriques doivent être connues. C'est pourquoi, nous avons réalisé des structures test MIS et MIM, permettant d'obtenir les propriétés utiles quant aux dispositifs SAW ou détecteur nucléaire. La résistivité électrique des couches élaborées constitue la principale donnée à rechercher.

La détermination des propriétés électriques sur nos couches a été faite par l'étude des caractéristiques: (i) capacité-tension et (ii) courant-tension.

Les mesures de la capacité haute fréquence en fonction de la tension $C(V)$ sont régulièrement utilisées car elles permettent de déterminer plusieurs paramètres caractéristiques des structures tests sans les détruire. Les mesures $C(V)$ quasi-statiques sont-elles aussi, très utiles car elles permettent principalement, de juger de la qualité des structures étudiées.

Nous avons aussi utiliser des mesures courant-tension $I(V)$ en fonction dans un premier temps de la température, puis dans un deuxième temps en fonction du taux d'humidité, paramètre d'importance pour expliquer la diversité des mesures obtenues.

IV - 1. Elaboration des structures de tests

Afin de fabriquer les électrodes métalliques, nous avons évaporé sur la face avant des films minces élaborées, diverses électrodes (argent Ag, or Au, aluminium Al, chrome Cr, molybdène Mo) en utilisant comme technique, soit un évaporateur thermique soit un canon à électrons.

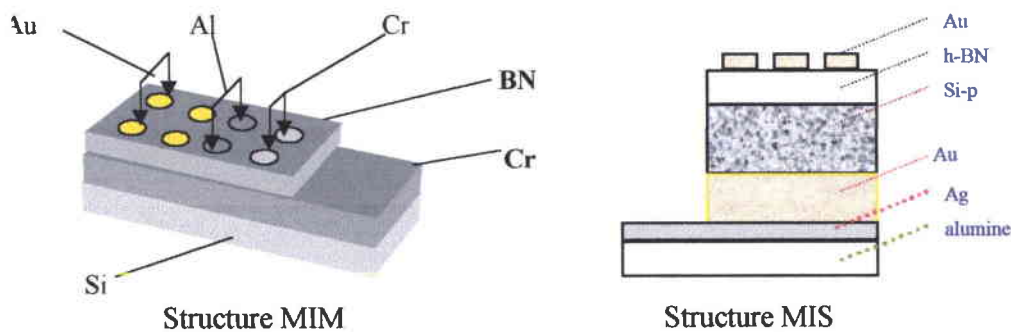


Figure II.21: Les deux types de structures élaborées MIM et MIS.

Divers masques ont été utilisés pour former les plots métalliques circulaires de 0,5 à 2 mm de diamètres espacés de 1,5 mm à 3 mm l'une de l'autre (figure II.21). Quant aux faces arrières, nous avons déposé les mêmes types de métaux en adéquation avec la surface concernée

(dopage n ou p du substrat). Les épaisseurs des échantillons étudiés variaient de 60 nm à 6,5 μm .

IV - 2. Mesures Courant-Tension

Ces techniques permettent de déterminer la résistivité électrique des films minces de BN. Le banc de mesure est le même que celui utilisé sous humidité contrôlée et est décrit plus loin. Le calcul de la résistivité peut se faire selon deux modèles, illustrés sur la [figure II.22](#). (Les paramètres de l'isolant sont: R, résistance; ρ , la résistivité; ϵ , la permittivité; $\varnothing$, le diamètre de la grille métallique).

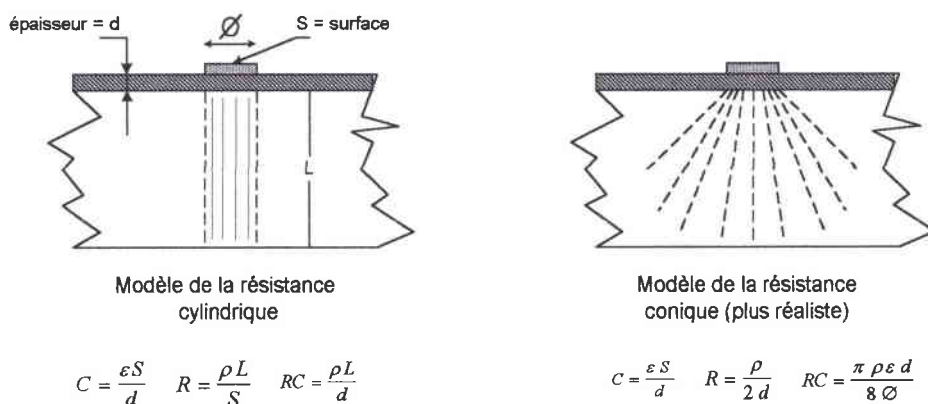


Figure II.22: Schéma des deux types de calculs de l'épaisseur et de la permittivité électrique.

La différence trouvée entre les deux méthodes reste relativement faible, puisque l'ordre de grandeur est toujours le même. Les calculs ont donc été faits avec la première méthode pour des raisons de facilité.

Appareillages utilisés pour les mesures I(V):

- Les résistances des échantillons en courant "continue" (rampes de tension à vitesses de balayage lentes) sont mesurés avec un appareil: SMU Keithley 236 pouvant fonctionner selon deux modes d'utilisation :

- Source de courant de 10^{-13} A à 10^{-1} A et voltmètre.
- Source de tension de 10^{-4} V à 100 V et ampèremètre.

Nous contrôlons les différents paramètres (incrément en tension, intervalle entre les mesures, mesures par cycles ...) via un ordinateur à qui on a relié notre cellule de mesures avec un bus IEEE-7007 pour l'enregistrement des données.

Lorsque les échantillons deviennent instables aux hautes tensions, on applique de simples impulsions ou un train d'impulsions. Dans ce cas, les mesures sont enregistrées par un

oscilloscope numérique de type Tektronix 7200. La **figure II.23** montre le système de mesure $I(V)$ lors de l'application d'impulsions électriques: la résistance R permet de remonter au courant.

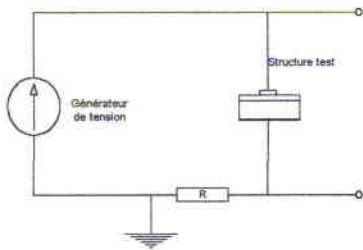


Figure II.23: Schéma simplifié de la mesure $I(V)$ avec $R = 220\text{ k}\Omega$ lors de l'application d'impulsions électriques.

- Quant aux $I(V)$ nécessitant de hautes tensions électriques (100-1300 V), nous avons utilisé deux générateurs DC différents: un CST ($V_{\text{max}} \approx 400\text{ V}$) et un CRC ALS 349 ($V_{\text{max}} \approx 3000\text{ V}$).

IV - 3. Techniques de mesures $C(V)$

Les mesures de la capacité haute fréquence en fonction de la tension $C(V)$ sont régulièrement utilisées, car elles permettent de déterminer plusieurs paramètres caractéristiques des structures tests sans les détruire. Ces mesures permettent la détermination de la densité des états d'interface et la détermination du profil de dopage.

IV - 3.1 Capacité-Tension Haute-Fréquence ($C(V)$ -HF)

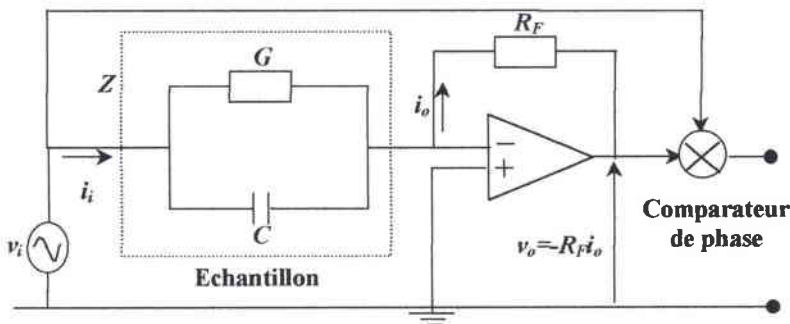


Figure II.24: Représentation schématique d'un impédance-mètre à contre-réaction pour les mesures HF.

Le principe de mesure de la capacité haute fréquence en fonction de la tension est le suivant : On applique un signal alternatif v_i au composant sous test et on mesure l'impédance Z du rapport de v_i au courant i_i qui circule dans la structure. Un amplificateur opérationnel muni d'une résistance de contre réaction R_F sert à convertir le courant en tension. En supposant l'amplificateur idéal, le courant circulant dans la structure sera égal à celui qui traverse la résistance $R_f(i_o)$ (**figure II.24**).

$$i_i = \frac{v_i}{Z} \text{ et } \Rightarrow Z = -\frac{v_i R_F}{v_o}$$

IV - 3.2 Capacité-Tension Quasi-Statique (C(V)-QS)

La figure qui suit présente le schéma de principe de la méthode de rétroaction. Dans cette méthode, la charge qui se crée dans la structure MIS sous l'effet de l'échelon de tension appliqué, est récupérée à la sortie par la capacité de contre réaction C_F (figure II.25).

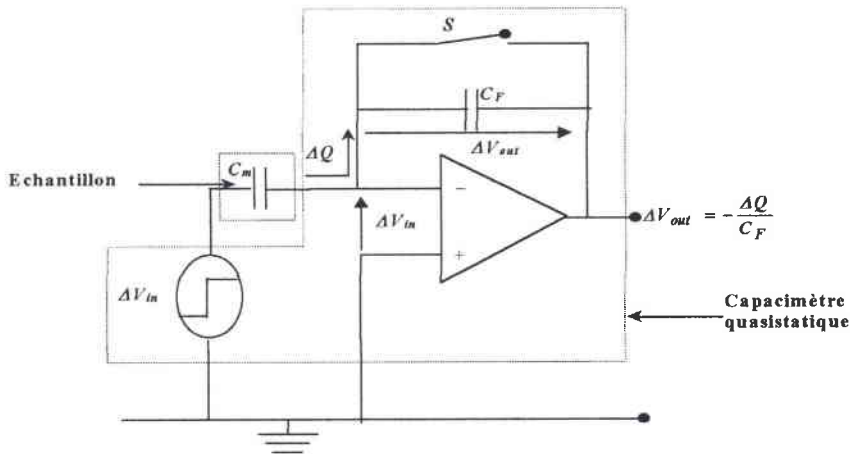


Figure II.25: Principe de la méthode de rétroaction pour les mesures QS.

Initialement la capacité de rétroaction C_F est déchargée par l'intermédiaire de l'interrupteur S connecté en parallèle avec elle. A chaque front montant de la tension, l'interrupteur est ouvert. Une charge transférée depuis l'entrée du montage intégrateur induit une variation de tension à la sortie ΔV_{out} , donnée par l'équation suivante :

$$\Delta V_{out} = -\frac{\Delta Q}{C_F}$$

Lorsque la tension d'entrée varie de ΔV_{in} , la variation de charge dans l'échantillon ΔQ , se trouve transmise à l'entrée du montage intégrateur ce qui introduit un changement sur la tension de sortie. Cette charge est proportionnelle à la valeur de la capacité de l'échantillon C_m :

$$\Delta Q = -C_m \Delta V_{in}$$

La mesure de la variation de la tension de sortie ΔV_{out} , permet donc de calculer cette capacité C_m par la relation suivante :

$$C_m = \frac{\Delta Q}{\Delta V_{in}} = -\frac{C_F \Delta V_{out}}{\Delta V_{in}}$$

Détermination des paramètres physiques du semi-conducteur à partir des mesures C(V):

L'épaisseur de l'isolant ; le niveau de dopage ; le profil de dopage ; la différence de travaux de sortie Φ_{ms} ; la tension de bandes plates et la tension de seuil . Tous ces éléments sont utilisés pour calculer la densité des états d'interface.

IV - 3.3 Banc de mesures C(V)

Les mesures C(V) HF ont été effectuées en utilisant :

- Un capacimètre HEWLET PACKARD 4280A qui applique un signal de mesure de fréquence 1MHz et de valeur efficace qui peut être égale à 30 mV ou 10 mV. Il permet de balayer la tension entre -100 V et +100 V et un courant maximum de ± 6 mA, avec trois niveaux de vitesses de balayage et trois calibres de mesure. La précision maximale obtenue est de 0,01 pF.
- Un ordinateur commandant le capacimètre par un bus GPIB.

Les logiciels de mesures sont écrits en Turbo Pascal et en Test-Point.

Pour faire des mesures C(V) quasi-statiques QS, nous avons utilisé :

- Un électromètre KEITHLEY 616 qui permet de mesurer des courant allant de $\pm 10^{-15}$ A à 200 mA.
- Le banc de mesures quasi-statiques est principalement constitué de l'appareil KEITHLEY 595 dont les principales caractéristiques sont :
 - Un balayage en tension entre -20 et +20 V avec des pas variables entre 10 mV et 0,1 V.
 - Trois calibres de mesures de capacité : 20 pF, 2 nF et 20 nF, et huit calibres compris entre 20 pA et 200 μ A, pour les mesures de courant.
 - Des temps de retard variable entre 0,07 s et 200 s.
 - La tension peut être balayée soit sous forme d'échelons de tension soit sous forme d'un signal carré.
 - Un cryostat qui permet de faire varier la température entre 80 et 400K en utilisant l'azote liquide.
 - Un régulateur pour maintenir la température constante à la valeur souhaité.
 - Une carte d'acquisition dans un ordinateur 386 relié au système par un bus IEEE 7800.

IV - 4. Dispositif de mesure sous humidité contrôlée

IV - 4.1 Notions sur l'humidité

L'humidité consiste en un mélange d'air sec et de vapeur d'eau en proportion variable. Cependant, pour une meilleure compréhension des termes utilisés, il est nécessaire de rappeler quelques définitions de quelques paramètres en hygrométrie conformément à la norme NFX15-110 de juillet 1994:

Pression partielle de vapeur d'eau: Pression qu'exerce la vapeur d'eau si elle occupe seule, dans les mêmes conditions que celle de l'air humide, la totalité du volume considéré.

Pression de vapeur saturante: Pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide à la température T.

Humidité relative HR ("Relative Humidity"): C'est la notation que nous userons tout au long de ce rapport. Elle correspond au rapport de la pression partielle de vapeur d'eau P_v sur la pression de vapeur saturante, à la température T donnée.

$$RH (\%) = 100 \frac{P_v}{P_s(T)}$$

Température de rosée (ou point de rosée): Il s'agit de la température T_r à laquelle il faut refroidir l'air humide pour atteindre la saturation. Le rapport du mélange restant constant pendant le refroidissement : à $T=T_r$, on a $P_v = P_s(T_r)$. Elle constitue la principale caractéristique d'une masse d'air humide.

IV - 4.2 Présentation de l'expérimentation

Cette partie est consacrée au dispositif expérimental mis au point pour l'analyse des échantillons sous humidité contrôlée (figure II.26). Ce dispositif permet de contrôler les principaux paramètres responsables des fluctuations de mesures observées, c'est-à-dire la concentration en humidité ainsi que la température des échantillons au cours de la mesure.

Le bâti de mesure est constitué d'une bouteille d'air sec (80% N₂, 20% O₂) et d'une cellule permettant d'introduire l'humidité en tant que gaz interférant. Afin d'obtenir des conditions qui se rapprochent le plus des conditions atmosphériques réelles, nous avons opté pour un système à *flux divisé* (cf. figure II.26).

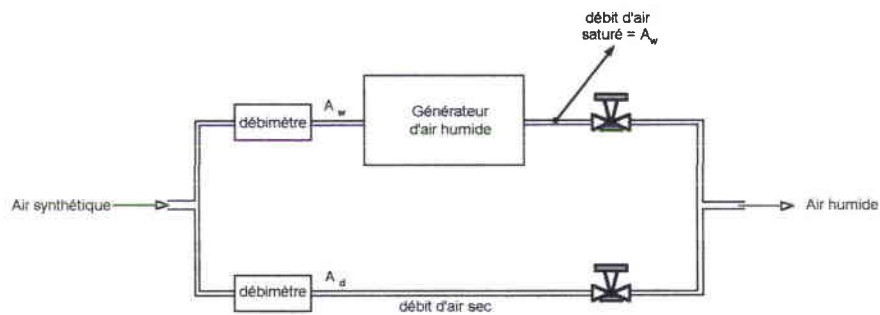


Figure II.26: Principe du système d'humidification à flux divisé.

Le générateur d'air humide est composé d'un récipient en verre , placé dans un bain-marie en acier inoxydable. Cet ensemble est composé d'une enceinte calorifugée contenant de l'eau maintenue à une température constante de 30 °C, dans laquelle passe un débit d'air sec constant, qui va dans un premier temps buller, puis se charger en humidité et ressortir saturée en vapeur d'eau (figure II.27). Avec ce dispositif, le débit fixé pour le flux d'air à humidifier (A_w) qui va buller, sera identique au débit du flux d'air saturé en vapeur d'eau obtenu. Ce débit d'air sec A_d est ajouté à ce débit d'air saturé (A_w) de façon à obtenir un mélange d'air humide ayant une température de rosée T_d constante (30°C). L'avantage de cette méthode est que les bulles garantissent un bon transport de la chaleur de l'eau dans l'air sec circulant à travers la tuyauterie immergée. Ainsi, l'air saturé en humidité aura une température de rosée proche, voir équivalente à la température de l'eau. Donc, en travaillant avec des débits relativement peu élevés, les conditions d'humidification de l'air sont optimales.

Nous utilisons donc un tel système d'humification dont le but est de fournir de l'air à différents points de rosée à partir d'une source d'air sec. Cet air est tout d'abord divisé en deux flux dont le débit est contrôlé par l'intermédiaire de débitmètres: le premier des ces 2 flux (A_w) passe par le générateur d'air humide et est saturé en vapeur d'eau et le second reste sec. Ces 2 flux sont ensuite mélangés pour donner de l'air humidifié à une teneur déterminée en fonction des différents débits utilisés. En effet, l'air sec et la vapeur d'eau, considérés comme des gaz parfaits, l'air humide suit alors la loi de Dalton qui conduit à l'équation suivante pour laquelle la pression partielle de l'air humide est la somme des pressions partielles d'air sec P_{Ad} et de la vapeur d'eau P_{Aw} : $P_{totale} = P_{Ad} + P_{Aw}$ (figure II.26).

En conséquence, en fonction des proportions d'air sec qui sont ajoutées à l'air saturé, il est possible de générer de l'air humide à des températures de rosée différentes et donc à des taux d'humidité relative différents.

La tuyauterie en sortie du générateur est calfeutrée et la chambre de mesures maintenue à une température supérieure ou égale à la température de rosée de l'air humidifié (35°C) pour

éviter une éventuelle condensation d'humidité. De plus, afin de prévenir tout risque, nous avons mis en place un piège à condensation afin de récupérer la vapeur d'eau qui se condenserait éventuellement.

L'enceinte de mesure est composée d'une entrée et d'une évacuation du flux gazeux. La circulation de l'air dans l'enceinte est assurée par un petit ventilateur; quant à la régulation des flux, ils sont assurés par 2 débitmètres afin de contrôler les différentes concentrations en air humide à étudier.

Pour effectuer une mesure fiable, un étalonnage du capteur d'humidité à son nouvel environnement a été accompli en s'aidant des données du constructeur. Pour cela, nous avons utilisé la méthode des solutions salines saturées. Cette dernière repose sur le fait qu'à l'équilibre au-dessus d'une solution d'eau saturée en sel, la pression de vapeur d'eau est une constante à une température donnée. Pour une solution saline saturée, la pression de vapeur à l'équilibre est inférieure à celle trouvée pour l'eau pure. Quant à la loi de l'évolution de $P_s(T)$, elle est différente pour chaque sel. De part son faible coût, nous avons opté pour le chlorure de sodium NaCl valable pour des températures comprises entre 5°C et 80°C (Figure II.28).

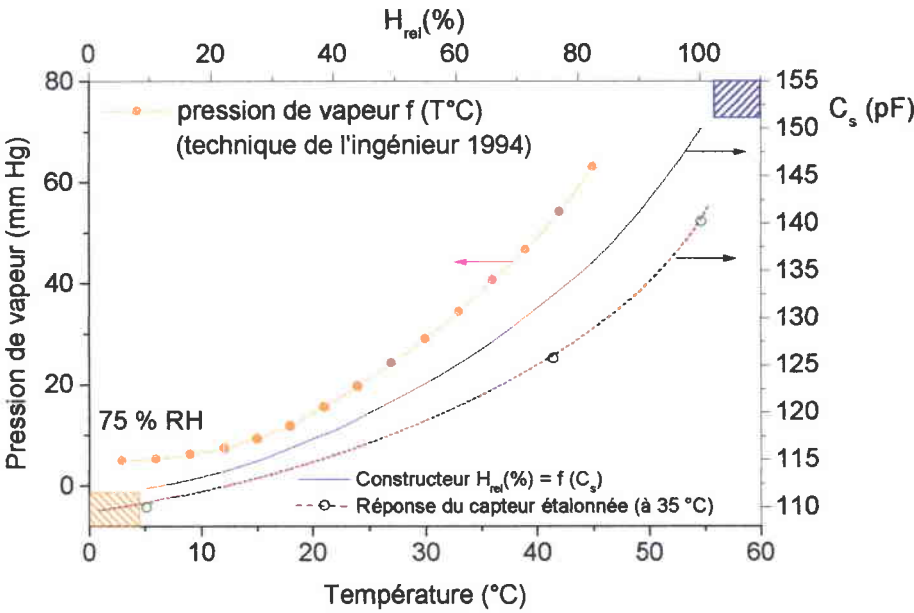


Figure II.28: Etalonnage des appareils de mesures de la pression de vapeur d'eau. Evolution du paramètre HR par rapport à la valeur du capteur capacitif en comparaison avec la réponse étalonnée par nos soins (voir texte).

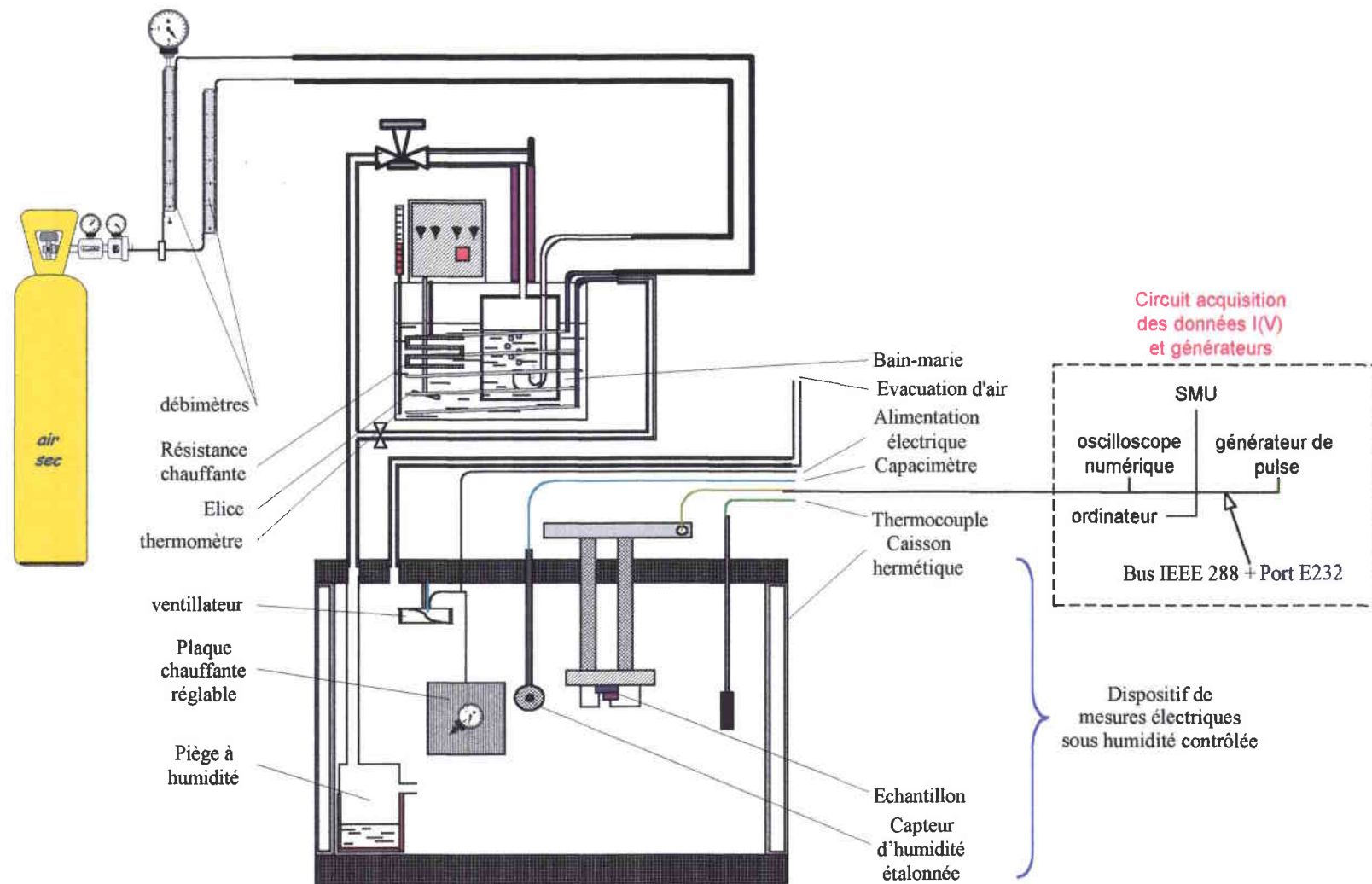


Figure II.27: Dispositif expérimental de mesures $I(V) = f(RH)$ sous humidité contrôlée.

Le capteur d'humidité 232269190001 de type capacitif a été offert par Philips. Une fois étalonné par nos soins et par la technique décrite précédemment (figure II.29), il a donné des résultats stables et reproductibles pendant près de 450 heures de fonctionnement dont 150 heures intensif avant de connaître une dérive conséquente de sa capacité. En effet, alors que sa valeur minimum n'a pratiquement pas changé, son maximum a diminué de 150 pF à 126 pF.

IV - 4.3 Choix de la température de l'enceinte

La figure II.29 montre la variation de la résistivité d'un échantillon typique (BN345) en fonction de la température pour trois taux d'humidité. La résistivité est peu sensible à la température autour de 35 °C, valeur que nous avons choisi comme température de travail. On constate que pour la mesure effectuée à 50% d'humidité, on a un coefficient en température pour cet échantillon de $-0,88 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$, valeur relativement faible.

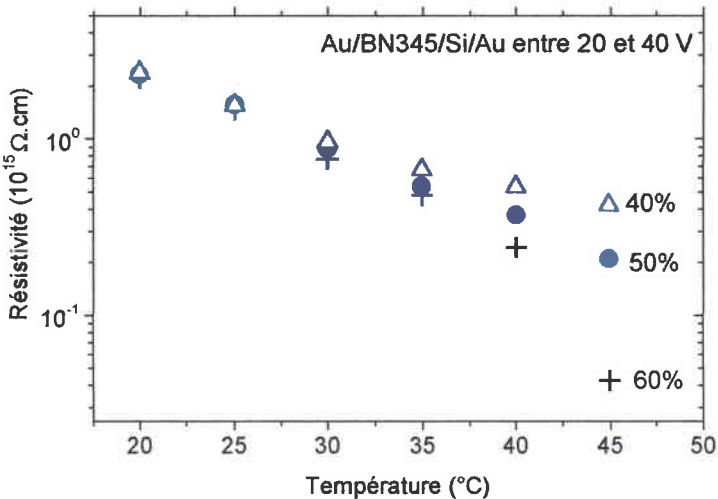


Figure II.29: Résistivités de l'échantillon BN345 en fonction de la température de travail pour 3 taux d'humidité.

V - Dispositif pour les recuits

Afin d'améliorer l'adhérence des couches et leur cristallinité, des recuits ont été effectués sur un bâti constitué d'un four Carbolite OSI, auquel nous avons rajouté un tube en quartz (80 cm de long, 8 cm de diamètre) et des pompes: à palette RV8 (8,5 m³/h) pour le pompage primaire et à diffusion (Edwards) pour le pompage secondaire (figure II.30).

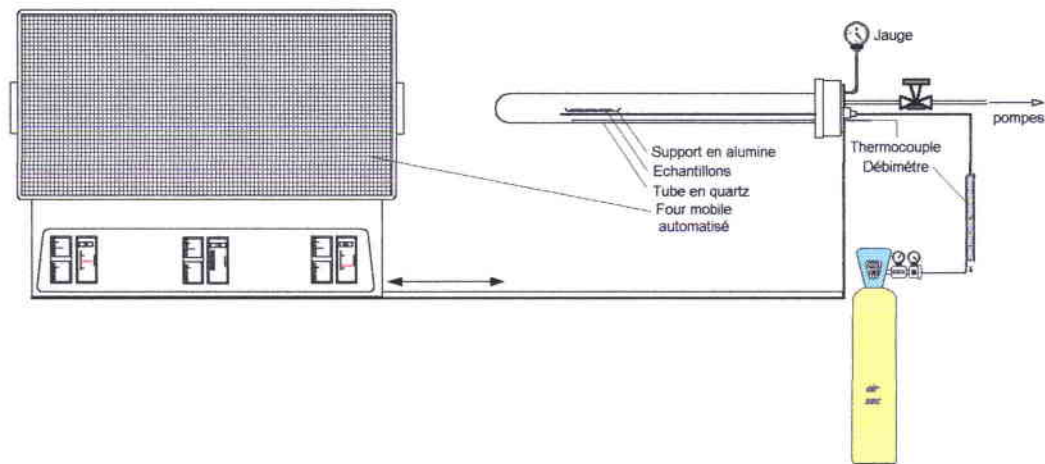


Figure II.30: Dispositif expérimental ayant permis les recuits.

Une jauge Edwards *Model 1800*, installée à la sortie du tube, permet la mesure de la pression dans l'enceinte. Un thermocouple de type K est placé dans le tube juste sous les échantillons afin d'y mesurer la température. Les conditions utilisés au cours des recuits sont résumées dans le **tableau II.3**.

Pression dans le tube	10^{-4} - 300 Torr
Température de recuit	400 - 1000 °C
Durée des recuits	15 - 30 mn
Gaz utilisés	Ar ou N ₂
Rampe en température avant et après recuit	~ 20 °C/mn

Tableau II.3: Conditions expérimentales lors des recuits.

Références bibliographiques

- ¹ F. Flory et al.. Opt. Eng. **33** (1994) 1669.
- ² J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Solid., **15** (1966) 627.
- ³ M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner, X. Ying, Comput. on Physics **5** (1991) 45.
- ⁴ P. Nagels, E. Sleetckx, R. Callaerts, E. Marquez, J.M. Gonzalez, A.M. Bernal-Oliva, Solid State Comm., **102**(7) (1997) 539-543.



Chapitre III

Etude des paramètres de dépôts

L’objectif de ce chapitre est de mettre en exergue les paramètres expérimentaux pertinents quant à l’élaboration des films minces de BN. Cette discussion résulte d’un examen de l’ensemble de nos dépôts et analyses.

I - Paramètres de dépôt

Le tableau ci-dessous indique les paramètres importants à ajuster et leurs valeurs limites employées lors de nos dépôts.

Débit Ar et N ₂ dans le réacteur	0 - 200 cm ³ /min
Débit N ₂ dans le barboteur	0,5 - 20 cm ³ /min
Température du substrat	150 - 650 °C
Potentiel substrat	0 à -200 V
Température du BDMA	37 °C
Pression dans le réacteur	0,06 - 0,4 Torr
Pression N ₂ dans le barboteur	2 - 12 Torr
Puissance plasma	200 - 900 Watts
Puissance RF (13,56 MHz)	0 - 25 W
Tension d'autopolarisation (V)	-240 V à + 11 V

Tableau III.1: Conditions générales de dépôt pour l’obtention des phases hexagonale et cubique.

II - Etude des paramètres de dépôt pour l’obtention de la phase hexagonale

II - 1. Classification des échantillons

L’ensemble des dépôts effectués ont donné des couches plus ou moins stables.

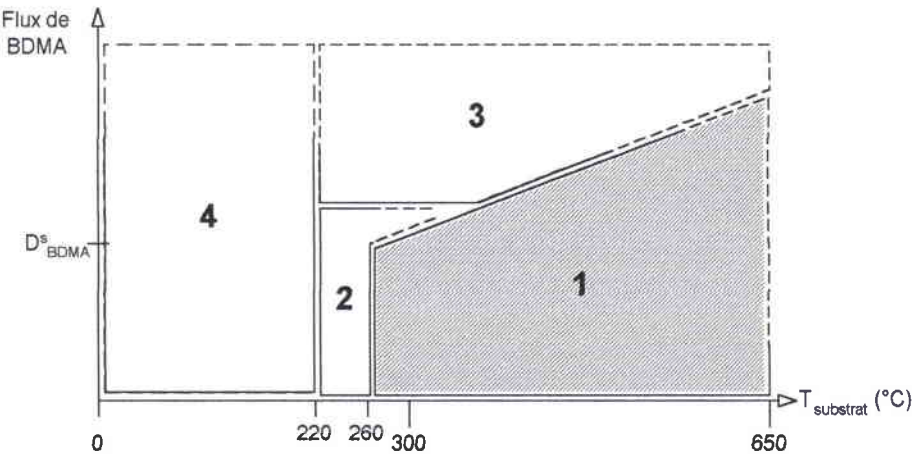


Figure III.1: Schéma de l’ensemble des couches de h-BN élaborées en fonction de la température de dépôt et du débit de BDMA.

La figure III.1 résume les différents comportements observés des couches élaborées en fonction de la température de dépôt et du flux de BDMA:

Domaine 1 : Couches stables de bonne qualité (orientation donnée, peu d’impuretés) correspondant à des dépôts effectués dans les conditions optimums.

Domaine 2 : Couches où des phénomènes de réarrangement post-dépôt s'opèrent sous atmosphère (présence d'oxygène et d'hydrogène dans les couches), jusqu'à leur stabilité morphologique et chimique, observée typiquement au bout de quelques jours.

Domaine 3 : Couches instables dues certainement à une décomposition partielle du BDMA dans le plasma : les films évoluent rapidement dès leur sortie du réacteur avec éventuellement présence de craquelures, mais contiennent toujours du h-BN.

Domaine 4 : Couches très instables à l'air, qui se dégradent rapidement dans le temps, pour pratiquement disparaître.

L'ensemble de ces dépôts nous a permis de mettre en évidence la température comme facteur fondamental dans la synthèse de la phase hexagonale. En effet, il existe un seuil en température à partir de duquel l'activation thermique n'est plus suffisante pour provoquer les différentes réactions chimiques en surface de l'échantillon. Ce seuil minimum en température est estimé expérimentalement autour de 260°C.

II - 2. Etude des paramètres de dépôts conduisant à des films instables

Domaine 2 : Les films que nous avons obtenus dans une plage de température de dépôt allant approximativement de 220 à 350 °C, se sont avérés fragiles et ils évoluent assez rapidement au cours du temps. En effet, après quelques jours d'exposition à l'air ambiant, nous avons constaté visuellement une modification de l'aspect des couches déposées, en particulier leur coloration. Par ailleurs, ces films ont pu être totalement décapés et dissous simplement à l'eau chaude (70°C). Afin d'étudier plus précisément et l'évolution des films déposés, nous avons effectué sur plusieurs semaines, une série de mesures par spectroscopie IR. La très grande majorité des échantillons se sont révélés être stables au bout de quelques jours.

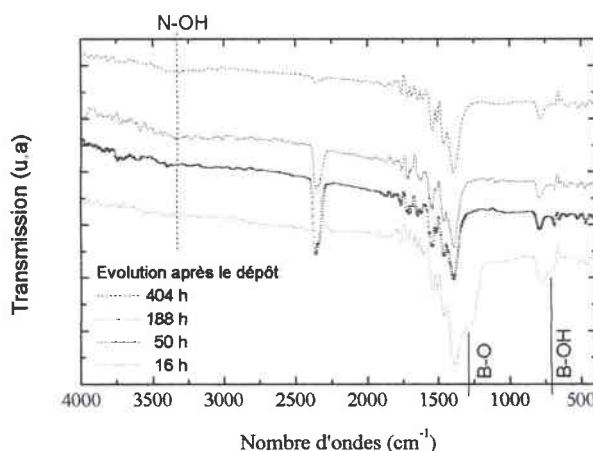


Figure III.2: Exemple de spectres IR d'un film mince de h-BN évoluant dans le temps, sous atmosphère. Les spectres sont décalés pour plus de clarté.

La **figure III.2** montre l'évolution typique des spectres IR d'un film, en fonction du temps. Au bout de quelques jours, il y a apparition d'une très faible bande d'absorption centrée autour de 3400 cm^{-1} , qui peut être attribuée la présence de composés hydroxyles. Par contre, on observe des épaulements très visibles à 1250 cm^{-1} et à 680 cm^{-1} , qui disparaissent avec le temps. La bande à 680 cm^{-1} peut être attribuée à des liaisons de type B-OH¹. La bande d'absorption à 1250 cm^{-1} est plus délicate à interpréter. En effet des liaisons chimiques telles que N-O, B-C, N-H, C-H, C-O, B-N, B-O..., possèdent une absorption localisée entre 1200 cm^{-1} et 1345 cm^{-1} . Akkerman et *al.*², à partir d'expériences de recuit de films de h-BN, concluent pour cette bande d'absorption, soit à une déshydrogénation des films, soit à un réarrangement cristallin. Par ailleurs, Kuhr et *al.*³ ont attribué cette absorption à l'existence d'une structure de type tétraédrique (noté x-BN). Il nous est donc difficile de déterminer de façon certaine, la présence ou non dans nos couches de l'une ou l'autre de ces liaisons.

Néanmoins, nous avons observé sur nos spectres IR, que l'intensité des deux bandes à 680 et 1250 cm^{-1} diminue de façon simultanée, indiquant vraisemblablement une même origine, à savoir des liaisons de type B-O et B-OH. Il est connu que le BN peut s'oxyder en présence d'eau pour donner de l'oxyde borique selon la réaction⁴:



Or B_2O_3 réagit aussi à l'humidité selon $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{B}(\text{OH})_3$.

Ces considérations pourraient traduire la formation de $\text{B}(\text{OH})_3$, consécutive à la présence de B_2O_3 dans le film.

Hubáček et *al.*¹ ont traité le problème de la coexistence de l'oxyde borique et du nitrure de bore. Pour ce faire, ils ont synthétisé du BN turbostratique, préparé à partir d'un mélange d'urée et d'acide borique sous des températures variant de 220°C à 1100°C et ils constatèrent qu'en dessous de 700°C , trois phases ont pu être élaborées: Le nitrure de bore turbostratique, l'oxynitrure de bore et l'oxyde borique. Un modèle de réseau planaire a été présenté afin d'expliquer la formation de la phase hexagonale. Dans leur modèle, les films turbostratiques sont composés de macromolécules planaires de h-BN avec des liaisons de type B-OH et N-H en périphérie. Ce sont ces atomes en périphérie qui réagissent avec l'humidité de l'air. La sensibilité des couches sous atmosphère serait donc inversement proportionnelle à la taille des cristallites de BN.

Domaine 3 : Les films réalisés avec un débit de BDMA élevé sont caractérisés par une vitesse de dépôt rapide. La **figure III.3** représente des spectres IR de films déposés en faisant varier uniquement le débit de BDMA. On observe une large bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} et

vers 1100 cm^{-1} et pour les débits les plus élevés un épaulement vers 1250 cm^{-1} , une absorption vers 680 cm^{-1} . De plus, on constate un fort élargissement de la bande caractéristique de la phase hexagonale vers 1380 cm^{-1} . Ces constatations pourraient s'expliquer par des problèmes de décomposition du précurseur de bore. La bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} , dont l'intensité évolue de façon similaire à celle de la large bande vers 1100 cm^{-1} , révèle une contamination de type hydroxyle et/ou N-H. Compte tenu de la composition chimique du précurseur $\text{BH}_3\text{-NH-(CH}_3)_2$, sa mauvaise dissociation pourrait en plus faire apparaître dans le film des liaisons de type N-H, C-H..., qui se traduiraient au niveau du spectre IR par des absorptions localisées entre 1200 et 680 cm^{-1} , mais aussi autour de 1550 cm^{-1} . Ces liaisons pourraient aussi expliquer l'asymétrie croissante de la bande à 1380 cm^{-1} , très prononcée dans le cas des films épais (figure III.3).

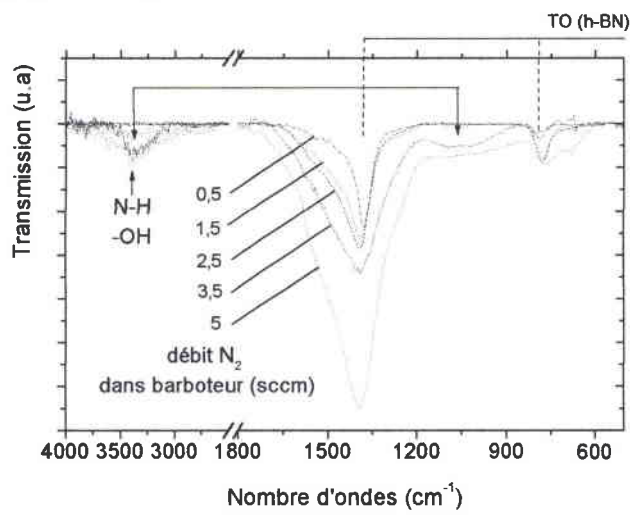


Figure III.3: Spectres de transmission infrarouge de films déposés pour différents débits de BDMA. La température de dépôt est de 280°C , les autres paramètres étant fixes.

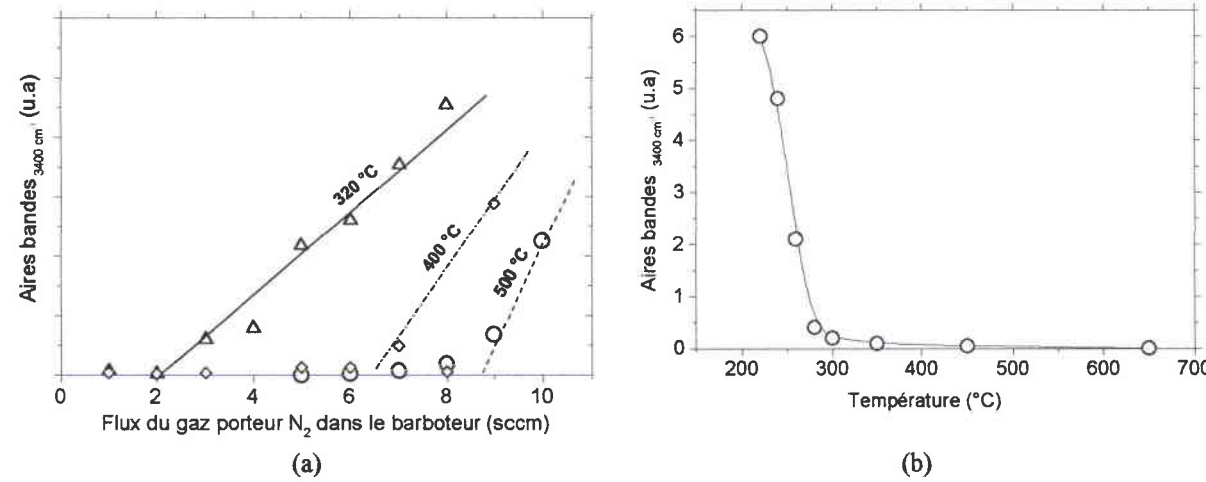


Figure III.4: (a) Evolution des intensités de la bande d'absorption à 3400 cm^{-1} en fonction du débit de BDMA pour plusieurs températures de dépôt ; (b) Evolution de la bande à 3400 cm^{-1} en fonction de la température du substrat, le débit d'azote étant maintenu constant à 8 sccm .

La **figure III.4a** représente l'aire de la bande d'absorption vers 3400 cm^{-1} en fonction du débit de BDMA dans le réacteur, pour 3 températures de dépôt différentes. On remarque que l'on peut repousser l'apparition d'impuretés dans les films en augmentant la température. La **figure III.4b** montre l'évolution de cette absorption en fonction de la température, pour un débit de BDMA fixe, permettant de délimiter le passage du domaine 3 vers le domaine 1.

II - 3. Etude des paramètres de dépôt pour l'obtention de films stables

Pour obtenir ces couches représentées sur la **figure III.1** dans le domaine 1, il est nécessaire que:

- i) la température de dépôt soit supérieure à environ $260\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ii) le débit de BDMA reste en-dessous d'une certaine valeur seuil notée $D_{\text{BDMA}}^{\text{S}}$.

Dans la suite, nous présentons l'influence des paramètres de dépôt sur l'élaboration de ces films de nitrure de bore.

Dans les chapitres suivants, les résultats présentés concernent uniquement des échantillons du domaine 1.

II - 3.1 Température

La **figure III.5** montre que la vitesse de dépôt augmente avec la température, mais pas de façon très importante. Dans cette plage de température, la largeur à mi-hauteur du pic à 1380 cm^{-1} , caractéristique de la cristallinité, diminue très peu avec la température de dépôt.

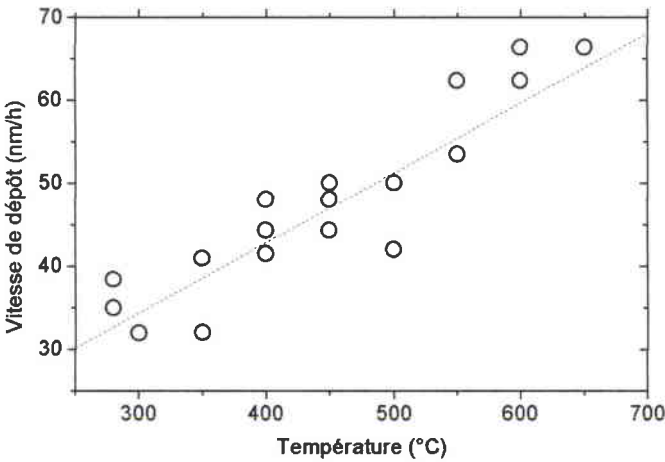


Figure III.5: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température de dépôt, avec le même débit de BDMA. Les dépôts ont été réalisés loin de la zone intense du plasma.

II - 3.2 Débit de BDMA

A puissance plasma et T_{substrat} fixes, la vitesse de dépôt est un paramètre à optimiser en fonction du taux de contaminants que l'on considère comme acceptable dans nos films. Une quantité plus importante de BDMA injectée dans le réacteur permet d'augmenter la vitesse de dépôt.

Pour cela, il faut néanmoins augmenter la température de dépôt pour l'obtention de couches de bonne qualité. En rapprochant les substrats de la zone intense du plasma (**porte-substrats n°2, figure II.6**), nous avons obtenu des vitesses de dépôt atteignant environ 1 $\mu\text{m/h}$.

Un modèle empirique décrivant les différents processus de la formation de la phase hexagonale dans les techniques CVD assisté par plasma a été utilisé pour calculer la vitesse de dépôt⁵. Dans ce modèle, la vitesse de dépôt $v_{\text{dépôt}}$, est proportionnelle à la racine du débit de BDMA et du débit de gaz porteur N_2 : $v_{\text{dépôt}} \propto (D_{N_2} D_{\text{BDMA}})^{\frac{1}{2}}$. Elle est représentative des processus de diffusion permettant la croissance du film.

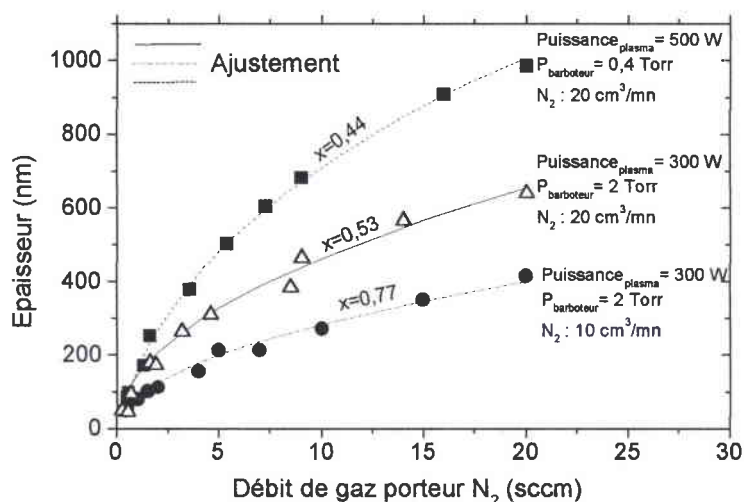


Figure III.6 : Effet du débit du gaz porteur sur l'épaisseur des films déposés ($T_{\text{substrat}} : 300^\circ\text{C}$, durée de dépôt : 2 heures). Les paramètres reportés sur chaque courbes sont la puissance du plasma, la pression dans le barboteur et le débit du gaz porteur N_2 entrant directement dans le réacteur.

L'épaisseur de nos films, respectivement la vitesse de dépôt, est trouvée expérimentalement proche d'une dépendance de la racine carrée du débit de BDMA. La **figure III.6** montre que la vitesse de dépôt peut être ajustée au mieux par une fonction du type $(D_{\text{BDMA}})^x$ avec x variant de 0,44 à 0,77.

La **figure III.7** montre l'absorbance IR de film h-BN obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (durée de dépôt, puissance plasma et T_{substrat} fixées), en fonction du débit de BDMA. Les couches sont de bonne qualité, cependant, pour des débits plus élevés, on observe l'apparition de la bande vers 1250 cm^{-1} déjà discutée au paragraphe II.2. Un

quelconque effet d'interférences du à l'épaisseur des couches est à exclure vu l'épaisseur des films élaborés.

Ce comportement traduit le passage du domaine 1 au domaine 2.

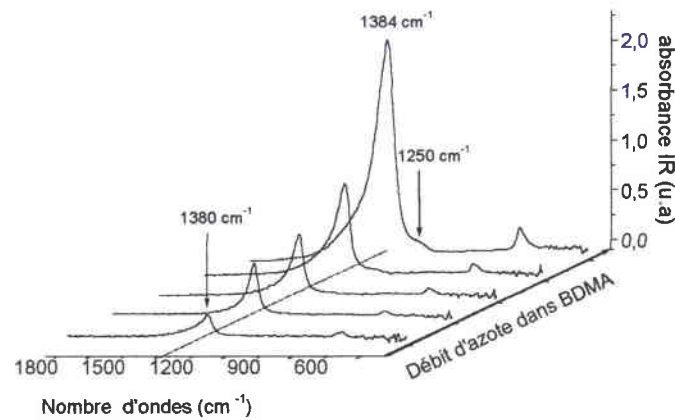


Figure III.7: Spectres d'absorbance de plusieurs films minces h-BN obtenus à 320 °C, en augmentant uniquement le flux d'azote dans le barboteur, à durée de dépôt identique. On perçoit une bande à 1250 cm⁻¹ dont l'importance évolue de paire avec le débit de BDMA.

II - 3.3 Puissance plasma

Une augmentation de le puissance du plasma provoque une meilleure dissociation du précurseur de bore dans le plasma et entraîne aussi une augmentation de la température des échantillons. La figure III.8, donne l'épaisseur des films de h-BN obtenus pour une durée de 2 heures, avec une température du substrat de 300 °C, le porte-substrats étant positionné à diverses hauteurs.

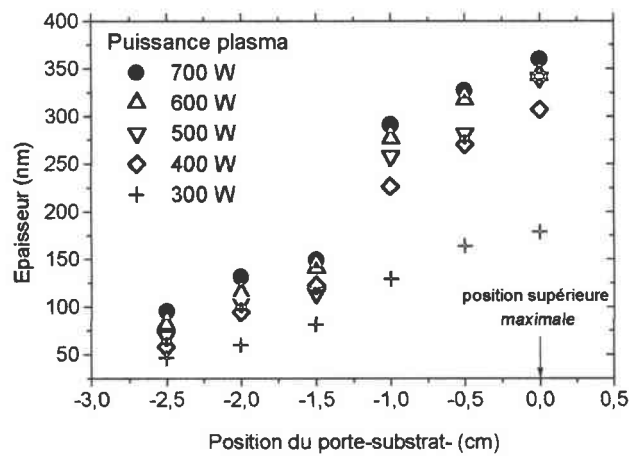


Figure III.8: Evolution de l'épaisseur des films en fonction de la hauteur du porte-substrats pour différentes puissances du plasma micro-ondes.

On observe que, pour une hauteur fixée du porte-substrats, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance du plasma. En diminuant la hauteur du porte-substrats, donc en s'éloignant de la zone intense du plasma, la vitesse de dépôt diminue.

Mais l’effet le plus remarquable de la puissance plasma, est celui lié à l’orientation des cristallites de h-BN. Cet effet est mis en évidence par les spectres IR montrés aux figures III.9 (a) sous incidence normale et (b) sous incidence oblique (60°).

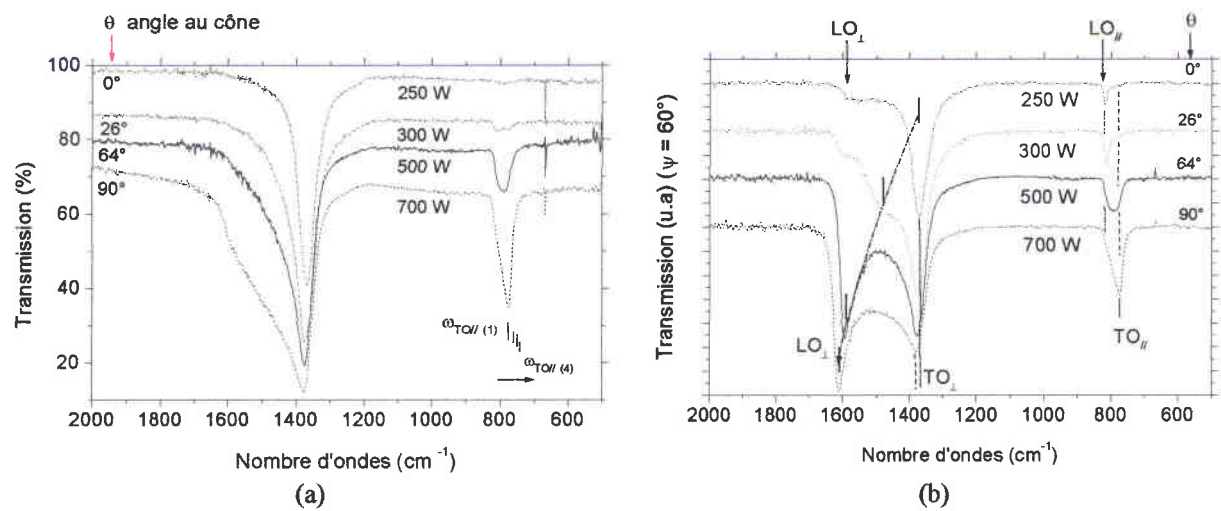


Figure III.9: Transmission infrarouge effectuée en incidence normale, de 4 films déposés à des puissances du plasma croissantes ; (b) Spectres infrarouge en transmission en incidence oblique à 60°, des mêmes échantillons.

De la position des pics $LO_{\perp}$ et $LO_{\parallel}$, observés en incidence oblique (figure III.9b), on peut déduire l’angle θ que fait, en moyenne, l’axe optique “c” avec la normale au substrat. Les explications détaillées de ces résultats sont présentés au chapitre IV.

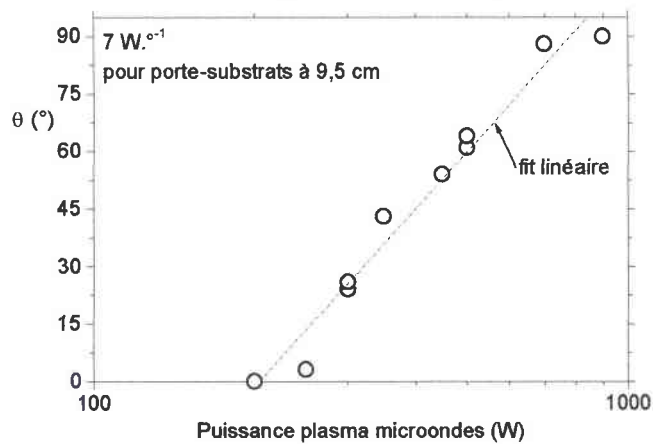


Figure III.10: Angle θ , que fait l’axe “c” avec la normale au substrat, en fonction de la puissance plasma microondes.

La figure III.10 montre la variation de l’angle θ avec la puissance plasma microonde, les autres paramètres de dépôt étant fixés. Cette variation de l’orientation est liée à la différence de potentiel entre le potentiel plasma est le potentiel du porte-substrats.

II - 3.4 Pression dans le réacteur

La **figure III.11** montre l'épaisseur des couches réalisées en fonction de la pression dans l'enceinte de dépôt, à 300 °C et à débits constants, pour différentes positions des échantillons sur le porte-substrats.

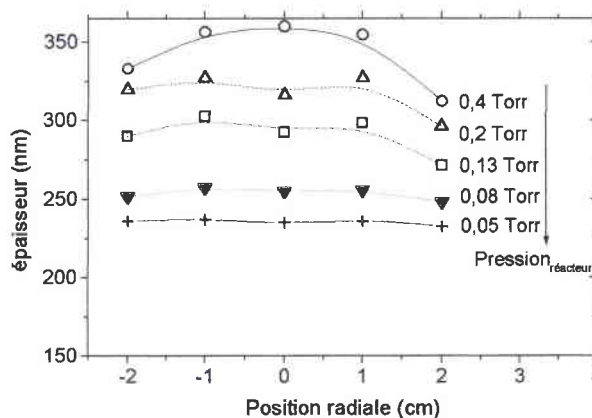


Figure III.11 : Epaisseur des films de h-BN à différentes pressions dans le réacteur.

Lorsque la pression est réduite, l'uniformité des couches est améliorée: un bon compromis entre l'homogénéité des couches et la vitesse de dépôt, est trouvé autour de 0,1 Torr.

III - Synthèse de la phase cubique

Dans les conditions décrites dans la partie II, nous n'avons jamais observé l'apparition de la phase cubique sur les échantillons. Pour faire apparaître cette phase, il a été nécessaire de mettre en place un dispositif d'autopolarisation, présenté au chapitre 2 (paragraphe II.7), dont le but est d'apporter une énergie supplémentaire aux ions bombardant la surface en cours de croissance.

La **figure III.12** montre l'évolution de la composition d'un film en fonction de l'autopolarisation appliquée au cours du dépôt. Pour les faibles potentiels, on obtient uniquement la phase hexagonale. On remarque que pour des tensions d'autopolarisation pratiquement nulles, les plans (0002) du h-BN ont tendance à s'orienter perpendiculairement par rapport au substrat. Si cette même polarisation augmente, l'axe optique s'incline progressivement vers le plan du substrat. Ce résultat a été étayé par nos observations en microscopie électronique en transmission à haute résolution.

Si cette tension est encore augmentée, la phase cubique commence à se développer tout en coexistant avec la phase hexagonale. Puis, pour des tensions encore plus importantes, la phase cubique devient prépondérante. Notons qu'au cours de la croissance de la phase cubique, l'axe optique de h-BN entre le substrat et le c-BN est toujours dans le plan du substrat.

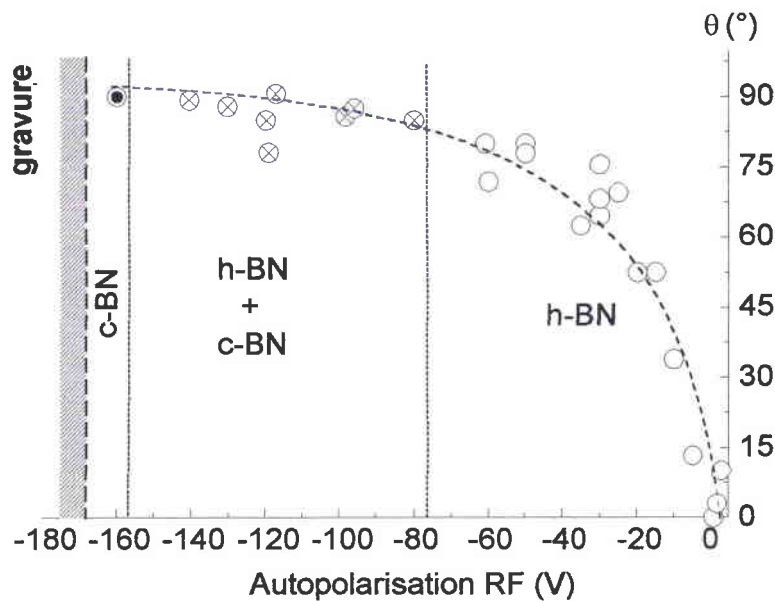


Figure III.12: Influence de la polarisation au substrat sur l'orientation des cristallites de h-BN.

La plupart de nos films de c-BN, ou composés d'un mélange de phases, élaborés par PECVD microonde assisté par ions, n'ont pas présenté de craquelures ou de problèmes d'adhérence sur Si (100), même au-delà d'une année, bien qu'étant simplement conservés sous atmosphère ambiante.

IV - “Diagramme de phase PECVD” : Puissance_{microonde}/Autopolarisation RF

La figure III.13 montre que pour de faibles potentiels du substrat, seule la phase hexagonale est obtenue. Puis pour des énergies plus élevées, la phase cubique apparaît en proportion variable avec la phase douce du BN.

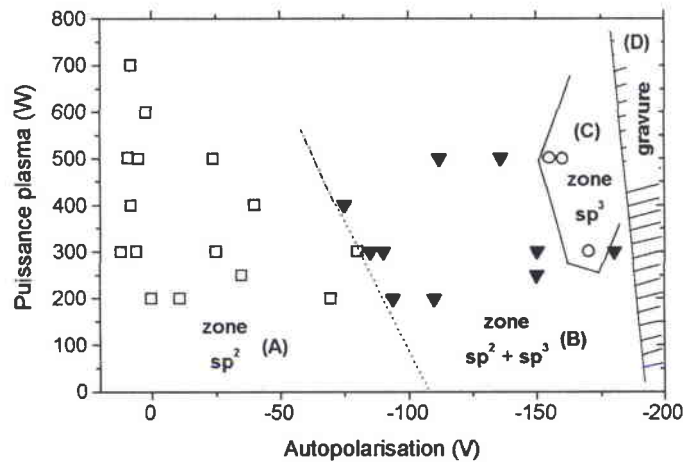


Figure III.13: Domaines d'élaboration des différentes variétés de BN : puissance plasma microondes en fonction de la tension d'autopolarisation. Zone A : □ h-BN pur, zone B : ▼ mélange h-BN et c-BN, zone C : ○ c-BN > 90%, zone D : zone hachurée correspondant à la pulvérisation des films.

Enfin, une zone très étroite existe avec une proportion de la phase cubique supérieure à 90 %. Cependant, si on augmente encore l'énergie des ions, on atteint très rapidement une zone de pulvérisation des films (parfois appelé "repulvérisation" par les utilisateurs de techniques PVD employant les cibles contenant du bore).

Remarque : Au cours de la croissance des films à mélange des phases h-BN+c-BN (zone B), il s'est avéré que les films contiennent du h-BN dans les joints de grains (puisque l'air du pic de h-BN en IR est augmenté au cours du dépôt), alors que les films à dominante cubique ne présente qu'une sous-couche de h-BN avant le film sp^3 (puisque l'aire du pic h-BN est constant après un certains temps de dépôt).

V - Echantillons cités dans ce mémoire

Dans le tableau ci-dessous est répertorié l'ensemble des paramètres de dépôt des échantillons cités dans ce manuscrit.

Élms	Puissance plasma MW (W)	Débit N ₂ Barboteur (sccm)	Débit N ₂ Réacteur (sccm)	Débit Ar Réacteur (sccm)	T(°C) fixée	P réacteur (Torr)	P Barb. Torr	Auto- polarisation* V _{flottant} [∘]	Puissance RF (W)	Position (cm)
N199	500	2	2	4	550	0,09	-	-	-	3
N205	700	1	1	5	280	0,08	-	-	-	3
N218	500	1	4	2	200*	0,2	3	-	-	9,5
N233	200	20	2	2	200*	0,1	12	-	-	9,5
N235	200	20	2	2	200*	0,1	>12,6	-	-	9,5
N261	300	2	2	1	200*	0,2	3	-	-	9,5
N265	300	10	2	1	200*	0,2	3,6	-	-	9,5
N273	300	1	2	1	200*	0,2	7	-	-	9,5
N282	500	1	4	2	200*	0,2	3	-	-	9,5
N283	500	10	2	1	200*	0,2	3,5	-	-	9
N285	500	1	2	5	210*	0,2	3	-	-	9,5
N288	400	2	2	2	200*	0,2	3	-	-	9
N295	500	10	2	1	220*	0,2	3,2	-	-	9,5
N303	500	1	4	2	220*	0,2	3	-	-	9,5
N310	500	1	2	2	220*	0,2	3	- 160	9	9,5
N311	500	1	2	2	210*	0,2	3	- 160	9	9,5
N324	500	10	2	1	200*	0,2	6	-	-	9,5
N342	300	1	4	2	200*	0,2	4	-	-	9,5
N343	700	1	1	5	230*	0,2	4	-	-	9,5
N345	700	1	2	1	215*	0,2	5	-	-	9,5
N369	300	2	2	2	220*	0,2	3	-165	7	9,5
N419	500	2	2	2	220*	0,2	2,5	-150	52	9,5

*Valeur lue et est en deça de la température vraie.

VI - Conclusion

La synthèse de films de nitrure de bore hexagonal a été entreprise en fonction des paramètres de dépôt dans un réacteur PECVD microonde. En faisant varier la pression dans le barboteur et en introduisant un débit contrôlée d'azote dans le barboteur, le flux de BDMA dans le réacteur a pu être contrôlé et optimisé. Une température minimum pour l'obtention de couches stables, autour de 260 °C a été mise en évidence. La phase hexagonale a pu être synthétisée sans impuretés notables dans les couches. En plus, les paramètres de dépôt ont été analysé en vue de contrôler l'orientation de l'axe optique. Cette orientation préférentielle de l'axe "c" s'est avérée dépendante de la puissance du plasma, en d'autres termes, de la d.d.p entre le plasma et les échantillons. La pression et le débit du gaz porteur ont pour effet de contrôler la vitesse de dépôt ainsi que l'homogénéité des couches.

La synthèse des films de nitrure de bore cubique a nécessité l'ajout d'une autopolarisation du substrat à l'aide d'un générateur RF à 13,56 MHz. Le domaine d'obtention de la phase cubique avec plus de 90% de la phase désirée a été mis en évidence, mais n'est pas encore parfaitement reproductible et demande actuellement quelques modifications au niveau du bâti expérimental. Les résultats obtenus sont très prometteurs et l'obtention des caractéristiques du plasma permettrait de déterminer, à partir de la tension d'autopolarisation, un seuil expérimental en énergie, quant à l'obtention de la phase cubique.

Références bibliographiques

- ¹ M. Hubáček, M. Ueki, J. of Solid State Chemistry **123** (1996) 215-222.
- ² Z.L. Akkerman, M.L. Kosinova, N.I. Fainer, Yu.M. Rumjantsev, N.P. Sysoeva, Thin Solid Films **260** (1995) 156-160.
- ³ M. Kuhr, S. Reinke, W. Kulisch, Diam. & Rel. Mat., **4** (1995) 375.
- ⁴ G.F. Cardinale et *al.*, Thin Solid Films **253** (1994) 130-135.
- ⁵ R. Schaal, "La cinétique chimique homogène", Presse Universitaire de France, Collection Sup. (1971) 162-165.

Chapitre IV

*Propriétés optiques
de films minces de
Nitrure de Bore*

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés optiques de films minces de nitrure de bore, hexagonal et cubique, en relation avec les propriétés du matériau massif.

Parmi les techniques les plus utilisées pour comprendre l'élaboration des films minces de BN, l'infrarouge constitue la technique maîtresse quant à leur description structurale. Cependant, les spectres obtenus présentent une grande diversité qui demandait à être expliquée. Nous présentons d'abord l'étude sur c-BN car, dans ce cas, l'interprétation des spectres est plus simple. Ensuite, nous présentons les résultats pour h-BN dont l'exploitation est moins évidente.

En complément aux mesures IR, l'utilisation de la spectroscopie microRaman nous a permis une exploitation plus large des spectres.

La fin de ce chapitre est consacrée à l'étude physico-chimique des structures h-BN et c-BN.

Dans un premier lieu, nous présentons les spectres dans l'UV-Visible de films mince de h-BN afin d'apprécier la qualité optique de nos couches h-BN.

I - Analyse par spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

La détermination des indices de réfraction et d'absorption repose sur l'analyse de spectres en transmission suivant la méthode employée par Lyashenko et Miloslavski (1964), simplifiée par Manificier et *al.*¹, est améliorée ici numériquement² ([Annexe A](#)).

Etudions le cas de 4 couches minces de nitrure de bore hexagonal notées A, B, C et D, chacune déposée sur des substrats de quartz, représentatives de l'ensemble des couches réalisées. La mesure est faite en transmission en incidence normale. L'aspect extérieur des échantillons est transparent pour trois d'entre eux, et jaunâtre pour l'échantillon A.

La plupart des échantillons épais ont des caractéristiques du type C, cependant pour une meilleur compréhension de l'ensemble des films, nous exposons une étude plus détaillée pour ceux de type A et B présentant des défauts particuliers, respectivement la sous stœchiométrie en azote et la porosité des films.

I - 1. Etude de l'échantillon A (sous stœchiométrie)

Sur la [figure IV.1a](#), on peut observer la courbe de transmission en incidence normale de l'échantillon BN199 dans le domaine spectral UV-Vis-proche IR. Des interférences lumineuses sont visibles pour les fréquences du domaine visible et proche infrarouge

permettant de construire les enveloppes T_{min} et T_{max} nécessaires pour le calcul des constantes optiques n et k du film.

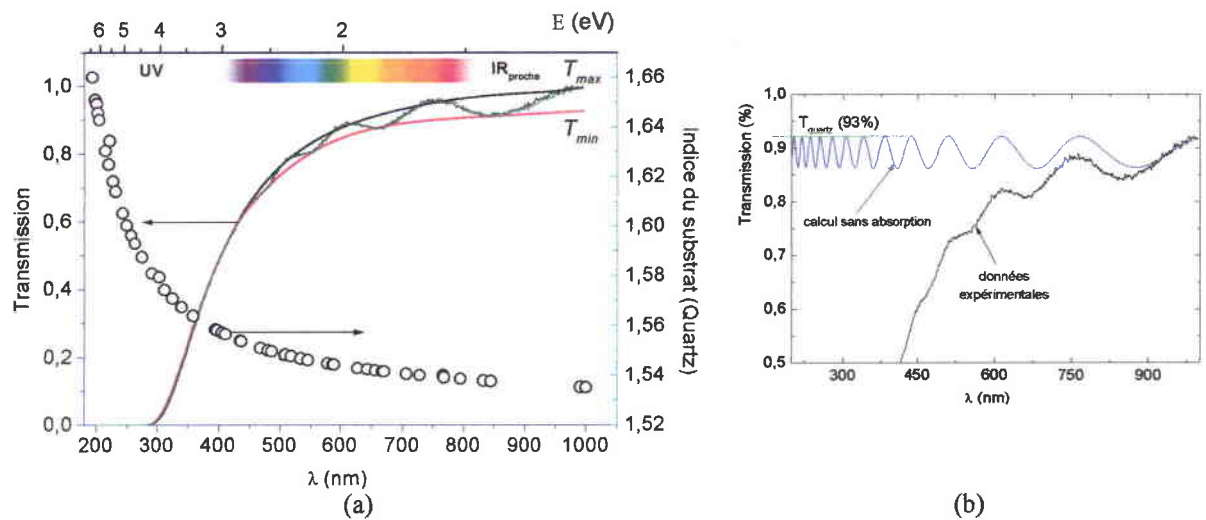


Figure IV.1: (a) Spectre en transmission de l'échantillon A, BN199/Quartz avec une épaisseur de 901nm; (b) Représentation en bleu du spectre UV-Visible sans tenir compte de l'absorption optique.

La figure IV.1b représente le spectre UV-Visible simulé sans absorption (courbe en bleu) qui permet de déterminer l'épaisseur du film¹.

L'indice de réfraction obtenu dans le rouge pour ce film est de 1,67 (figure IV.2). L'analyse du spectre au niveau du seuil d'absorption révèle qu'il subsiste un gap optique plus faible que la moyenne des échantillons avec deux transitions à 3,15 eV et à 4,1 eV, conformément aux données de la littérature pour des films présentant des impuretés⁶.

Une analyse XPS préalable a montré que ce film est sous-stœchiométrique en azote avec un rapport N/B de 70 % approximativement.

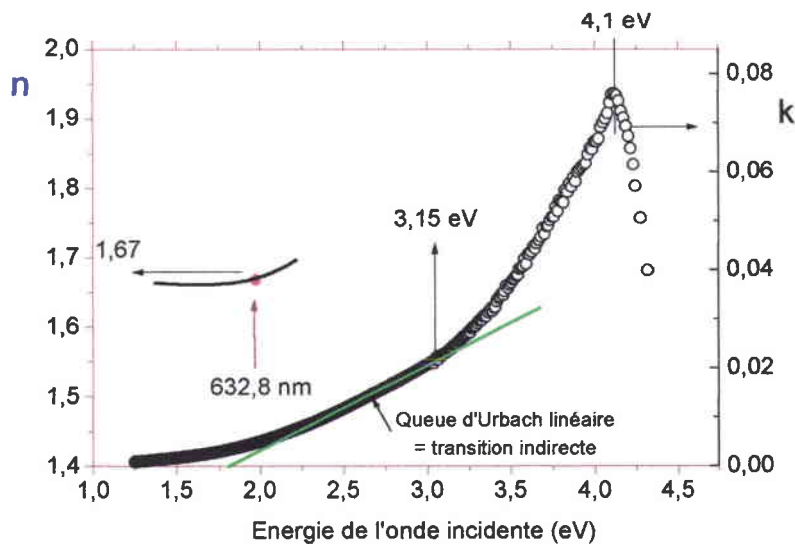


Figure IV.2: Représentation des constantes optiques du film mince BN199 et des transitions optiques dans la bande interdite.

La queue d’Urbach, tracée **figure IV.2**, nous donne une indication sur le type de transition possible dans la bande interdite dont il faut tenir compte pour le calcul du gap optique (**cf. chapitre IV, I-4**).

I - 2. Etude de l’échantillon B (porosité)

L’accroissement de la vitesse de dépôt a une influence directe sur la qualité du film. Pour étudier les répercussions de l’augmentation de ce paramètre, on a utilisé l’échantillon BN295 de type B avec les deux méthodes d’exploitation suivantes:

- Celle de Manificier et *al.*¹ qui permet de remonter à l’épaisseur et aux constantes n et k du film analytiquement, à partir de $T_{\max}$ et $T_{\min}$ que l’on construit numériquement selon la méthode de McClain² (**figure IV.3a**).

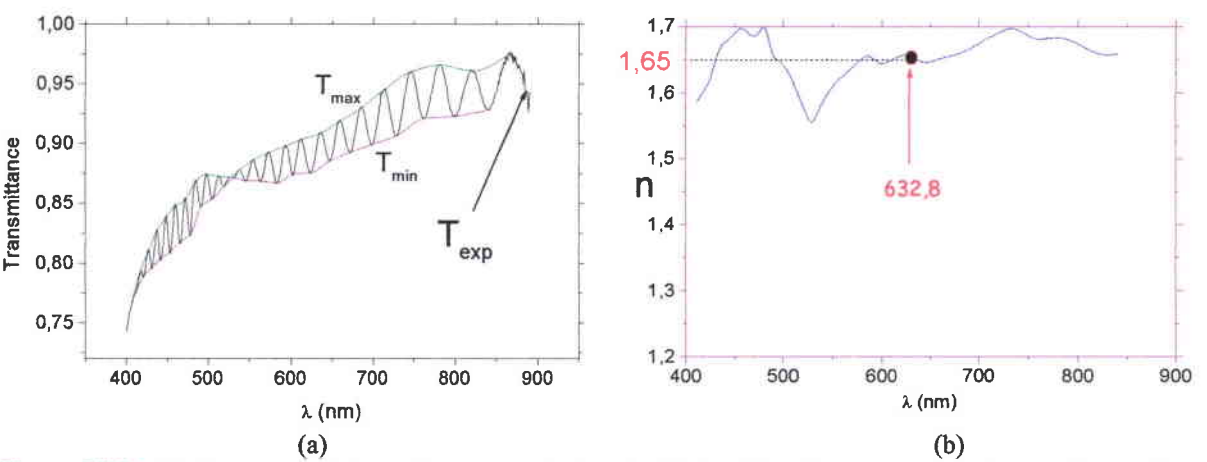


Figure IV.3: (a) Spectre expérimental en transmission de l’échantillon B avec ses enveloppes $T_{\min}$ et $T_{\max}$ calculées numériquement²; (b) représentation de l’indice de réfraction calculé par la méthode de Manificier et *al.*¹.

- Celle de Nagels et *al.*³ avec laquelle on utilise $T_{\max}$ et $T_{\min}$ calculées numériquement selon McClain pour remonter à l’épaisseur du film, et à partir desquelles on calcule numériquement les constantes optiques n et k (**figure IV.4b**) par la méthode mathématique de Ralphson-Newton afin d’ajuster au mieux la courbe expérimentale de transmission (**figure IV.4a**).

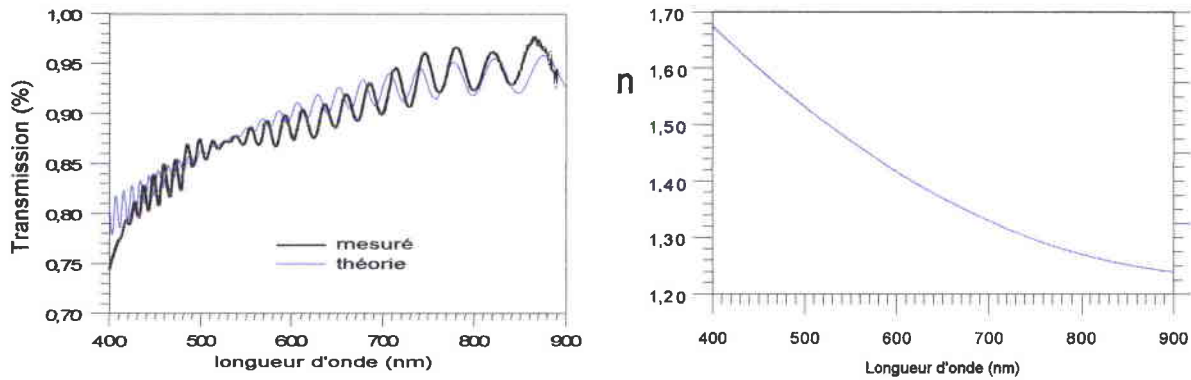


Figure IV.4: (a) Spectre expérimental en transmission de l'échantillon B avec sa courbe ajustée numériquement³; (b) représentation de l'indice de réfraction calculé, ayant permis le meilleur ajustement de la courbe expérimentale.

Les résultats obtenus par la première méthode donne une épaisseur du film de $4,4 \mu\text{m}$ et un indice de réfraction dans le rouge de 1,65 correspondant au h-BN, valeur relativement constante sur la gamme spectrale étudiée.

Les résultats par la seconde méthode, donnent une épaisseur du film de $4,4 \mu\text{m}$ et un gradient d'indice de réfraction qui décroît de 1,67 à 1,24 pour une longueur d'onde allant de 400 à 900 nm. L'indice de la couche, 1,4 pour $\lambda = 633 \text{ nm}$, peut être attribué à la présence d'eau dans le film, ce qui traduit une certaine porosité du film. Ajoutons que, dans le cas de films minces, les spectres infrarouge exhibent des absorptions relatives aux vibrations de l'eau autour de 1500 cm^{-1} et que dans ce cas, l'eau pourrait être soit en surface du film, soit dans le volume de la couche.

Les interférences qui disparaissent vers 530 nm dans la courbe expérimentale ont été reproduites théoriquement. En effet, à cette longueur d'onde l'indice de la couche est comparable à l'indice de réfraction du substrat. L'erreur sur la position et l'amplitude des pics d'interférences est inférieure à 3%, et peut être attribuée à la faible différence entre l'indice de la couche et celui du substrat.

En conclusion, le gradient d'indice ainsi défini ne peut pas correspondre à une réalité physique pour le h-BN. Cependant, mis en parallèle avec les résultats de la première méthode, il permet d'en déduire une certaine porosité du film croissante avec l'épaisseur de ce dernier.

I - 3. Comparaisons des gaps optiques

Pour comparer les bandes interdites optiques des films constituant les différents type, nous avons tracés $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de l'onde incidente (figure IV.5).

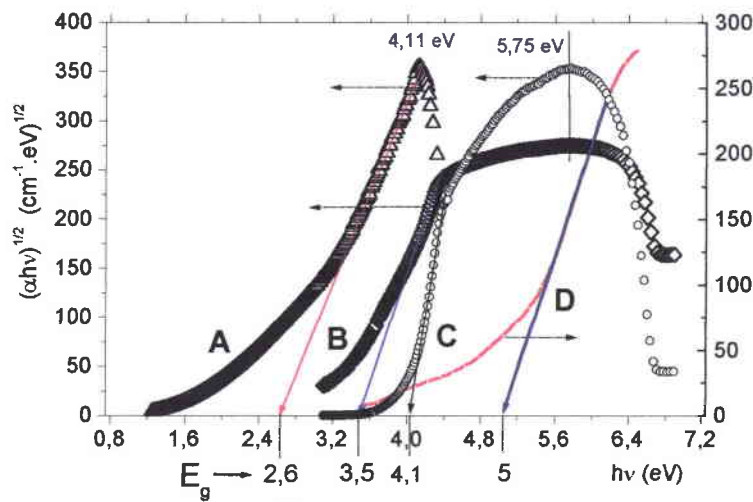


Figure IV.5: Courbes représentatives de $(\alpha E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de l'onde incidente, pour les quatre types d'échantillons. Ces courbes permettent d'obtenir les gaps optiques des films par extrapolation.

On a regroupé dans le **tableau IV.1** les paramètres relatifs aux échantillons étudiés, obtenus par UV-Visible et XPS.

échantillon	A	B	C	D
dépôt	199	295	283	342
Epaisseur (μm)	3,2	4,4	4,3	0,46
N/B	0,7	0,89	0,98	-
E_g (eV)	2,6	3,5	4	5
n (633 nm)	1,67	1,4/1,65	1,66	1,82

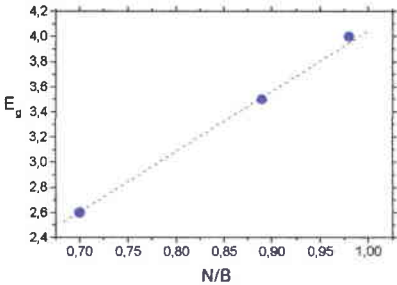


Tableau IV.1: Récapitulatif de quelques paramètres pour les 4 type d'échantillons. Les valeurs de N/B ont été déterminées par XPS.

Pour les trois types d'échantillons épais étudiés, on constate que plus la sous stœchiométrie en azote (échantillons A et B) est importante, plus le gap optique diminue.

Par contre, pour un film mince (échantillon D) au sein duquel nous n'avons pas observé d'impuretés visibles par les techniques optiques, un gap optique maximum de l'ordre de 5 eV est obtenu si on considère la transition comme indirecte, et de l'ordre de 5,75 eV dans le cas où on utilise $(\alpha E)^2$ correspondant à une transition de type directe⁴.

Pour la majeure partie des échantillons stœchiométriques stables et épais, le gap optique avoisine les 4 eV.

I - 4. Essai d'interprétation

Il nous faut interpréter les variations des gaps optiques en fonction du rapport N/B. La figure IV.6 rappelle les deux localisations possibles des impuretés dans la bande interdite pour h-BN⁵:

- Il peut y avoir une concentration d'impuretés qui donne des niveaux profonds de la bande interdite (BI), ce qui conduit à la formation d'une bande G analogue au cas rencontré pour le graphite. Cette configuration ne serait rencontrée que pour des films très riches en azote, ce qui ne correspond pas à nos échantillons.
- Il peut y avoir une concentration d'impuretés au voisinage des bandes de conduction (BC) et de valence (BV) formant un continuum d'états d'énergie. Ces continuums se superposent aux bandes BC et BV de façon à les prolonger et former les queues d'Urbach. Ce rétrécissement de la bande interdite conduit à une diminution du gap optique.

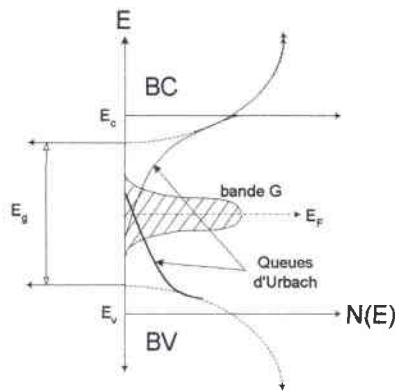


Figure IV.6: Représentation schématique de la structure de bande, des queues d'Urbach et de la bande G⁵.

Des études plus complètes sur les différentes transitions possibles dans le h-BN peuvent être trouvées dans la littérature^{6,7}.

I - 5. Conclusion

Le gap optique mesuré varie de 2,7 à 5 eV et ceci est fonction de la stœchiométrie du matériau conformément à la littérature. Néanmoins, la valeur moyenne du gap optique reste pour la majorité des échantillons étudiés voisine de 4 eV. Les films épais s'avèrent être poreux et pouvant contenir une quantité non négligeable d'eau.

II - Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

II - 1. Modes de vibration optique des différentes phases du nitrure de bore

Cette technique optique est très certainement la plus adéquate quant à l'analyse structurale et des défauts dans la matrice de BN. Elle relie l'absorption de photons infrarouge moyen aux vibrations chimiques.

Un spectre de nitrure de bore est caractérisé par deux régions (cf. Annexe B, partie 1):

- i) son "empreinte digitale" de 400 à 1500 cm^{-1} caractérisant localement le type de liaison. Sur la figure IV.7 sont représentées les réponses infrarouge des différentes variétés allotropiques du BN.
- ii) des vibrations globales de 1500 à 4000 cm^{-1} caractérisant la présence d'impuretés dans le film (cf. infra chap.II, IV.4).

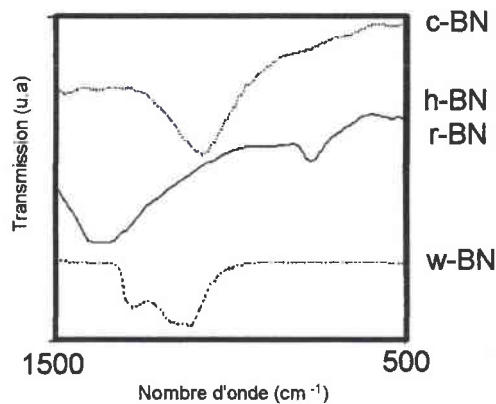


Figure IV.7: Différentes réponses infrarouge des phases les plus connues du BN⁸.

Une fois la nature de la liaison déterminée, on s'aide de la littérature (Tableau IV.2) pour remonter à la phase cristallographique du film. Ces informations peuvent être complétées par des mesures en spectroscopie micro-Raman, technique complémentaire de l'infrarouge.

Les modes normaux des différentes phases du nitrure de bore en infrarouge et en Raman sont reportés dans le tableau suivant:

Structure cristallographique	Activité optique	Modes de symétrie	Fréquences mesurées (cm ⁻¹)	
			Infrarouge	Raman
c-BN ¹⁵	R, IR	$F_2 \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$	1065 – 1050 1340 - 1310	1056 1304
w-BN	R, IR	$A_1 \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 1090^a \\ 1120^a \\ 1230^a \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} 950^b \\ 1015^b \\ 1050^b \end{Bmatrix}$
	R, IR	$E_1 \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$		
	R	E ₂		
	R	E ₂		1295 ^b
	Silencieux	B ₁	-	-
	Silencieux	B ₁	-	-
h-BN ²⁴	IR	$A_{2u} \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$	783 828	
	Silencieux	B _{1g}	-	-
	Silencieux	B _{1g}	-	-
	IR	$A_{1u} \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$	1367 1610	
	R	E _{2g}		52
	R	E _{2g}		1366 - 1370
r-BN	R, IR	$A_1 \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$		790 ^c
	R, IR	$E \begin{Bmatrix} TO \\ LO \end{Bmatrix}$		1367 ^c

Tableau IV.2: Récapitulatif des modes normaux en infrarouge et en Raman des différentes variétés allotropiques du BN (R ≡ actif en Raman; IR ≡ actif en infrarouge; Silencieux ≡ actif ni en Raman, ni en infrarouge).

^{a,b} Essai d'attribution des modes⁹.

^c Attribué par polarisation au mode TO ^{10,11}.

- E Mouvements doublement dégénérés par rapport à l'axe principal.
- A Mouvements symétriques par rapport à un axe qui est généralement l'axe principal de la molécule.
- B Mouvements antisymétriques par rapport à l'axe principal.
- g Mouvements symétriques par rapport à un centre.
- u Mouvements antisymétriques par rapport à un centre.

II - 2. Etude de la phase cubique

II - 2.1 Présentation

La compréhension des spectres mesurés du nitrure de bore cubique nécessite au préalable une analyse des phénomènes optiques dans la gamme des fréquences étudiées, en l’occurrence, l’infrarouge moyen. Le nitrure de bore cubique présente une bande d’absorption intense vers 1070 cm^{-1} , ce mode TO est communément désigné comme “Reststrahlen band” ou bande de rayon restant. Ceci traduit le caractère fortement ionique de ce matériau, puisque en première approximation, seuls les cristaux ioniques ont la propriété d’absorber les radiations infrarouges.

L’étude phénoménologique des vibrations polaires dans un cristal de type blende, en tenant compte de la correction apportée par Szigetì à la force d’oscillateur, est détaillée en [annexe B](#). Elle permet d’expliquer l’apparition des modes TO et LO en infrarouge et donne la valeur de leur fréquence.

L’apparition du mode LO en incidence oblique est expliquée au moyen de l’effet Berreman¹², qui de plus sert à quantifier l’intensité des deux modes (LO et TO) sous une polarisation donnée. Dans le cas du mode LO, l’intensité évolue proportionnellement comme $\sin^2\Psi$ où ψ est l’angle d’incidence ([Annexe B, partie 2](#)).

Au moyen de la méthode de Mogab¹³ et Jones¹⁴ il nous est possible d’estimer l’épaisseur du film de c-BN. Cette méthode a été employée avec succès par rapport à une autre technique: l’ellipsométrie. Toujours avec cette même méthode, il est possible de remonter ensuite aux constantes optiques n et k du film.

II - 2.2 Paramètres optiques du c-BN

Les constantes optiques du c-BN massif ont été déterminées pour la première fois par Gielisse et *al.* en 1967¹⁵, à partir d’un spectre de réflectivité en IR sur un monocristal obtenu par HPHT, dont les paramètres calculés sont les suivants:

$\epsilon_{\infty} = 4,5$	$4\pi\rho = 2,6$	$\omega_{\text{TO}} = 1065\text{ cm}^{-1}$	$\gamma = 0,0038$
---------------------------	------------------	--	-------------------

Ces différents paramètres sont utilisés pour reproduire le meilleur ajustement de la courbe expérimentale pour du c-BN massif. Cette courbe théorique, représentée sur la [figure IV.8, \(courbe 1\)](#), permet une comparaison avec les résultats obtenus sur des films de c-BN.

Dans la suite de ce travail, nous avons utilisé pour l’étude infrarouge et Raman une couche de c-BN de $900\text{ }\mu\text{m}$ d’épaisseur, que l’on a prise comme référence (BN-HPHT). Cette couche a été obtenu par HPHT et nous a été fournie par M. Djouadi.

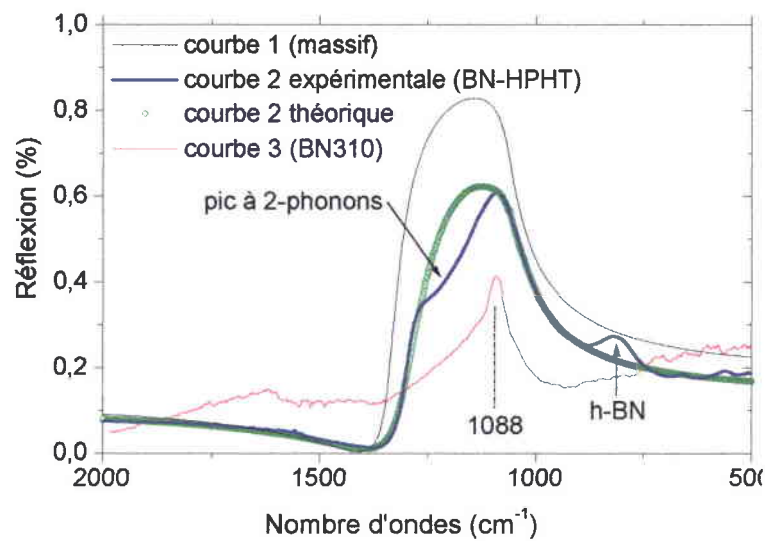


Figure IV.8: Courbe 1: Réflectivité théorique de Gielisse et *al.*¹⁵ pour un monocristal de c-BN; courbe 2 expérimentale: courbe expérimentale de la couche BN-HPHT; courbe 2 théorique: ajustement correspondant à la courbe 2 expérimentale; courbe 3: réflectivité du film mince de c-BN BN310 (91 nm), obtenu par PECVD. Le pic à 2 phonons est attribué à Gielisse et *al.*¹⁵.

La courbe de réflectivité expérimentale relative à cette couche est représentée sur la figure IV.8 (courbe 2 expérimentale, BN-HPHT) à partir de laquelle on a calculé, par la méthode de Kramers-Krönig, les constantes optiques suivantes:

$\epsilon_{\infty} = 4$	$4\pi\rho = 2,1$	$\omega_{TO} = 1065\text{ cm}^{-1}$	$\gamma = 0,075$
-------------------------	------------------	-------------------------------------	------------------

où ϵ_{∞} est la permittivité haute fréquence; γ , la coefficient d’amortissement et ρ , la force d’oscillateur.

A partir de ces données, il est possible de calculer les permittivités (ϵ_1 et ϵ_2) et les constantes optiques n et k de l’échantillon BN-HPHT (figure IV.9). Néanmoins, cet échantillon présente une certaine quantité de la phase hexagonale qui n’est pas prise en compte dans les calculs.

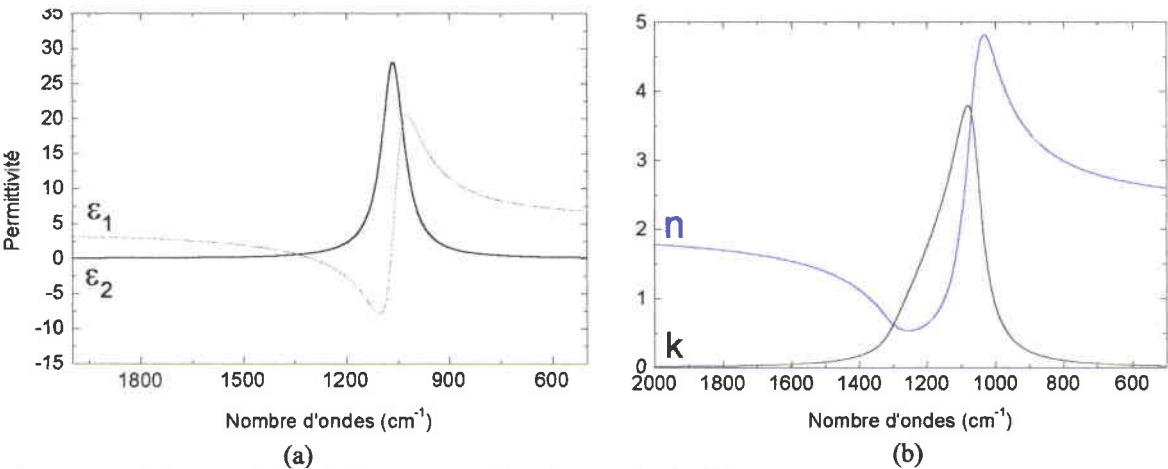


Figure IV.9: (a) Permittivités diélectriques réelle et imaginaire du film BN-HPHT; (b) et ses constantes optiques n et k déduites par les équations de Kramers-Krönig.

Enfin, nous avons aussi représenté la courbe de réflectivité expérimentale d’un film mince de c-BN (BN310) (figure IV.8, courbe 3) élaboré par PECVD assisté par ions. Cette courbe nous

a permis de calculer les constantes optiques de ce film et de les confronter avec celles obtenues par des méthodes nécessitant soit, les courbes expérimentales R et T, soit la courbe de transmission T uniquement. Cette comparaison sera faite par la suite.

La **figure IV.10** présente 2 courbes expérimentales en transmission en incidence normale du film mince BN310, l'une juste après le dépôt (courbe 1) et l'autre six mois plus tard (courbe 2). Cet échantillon contient une quantité de phase hexagonale négligeable, nous n'en tiendrons pas compte dans les calculs. Ce dernier présente une bonne stabilité temporelle.

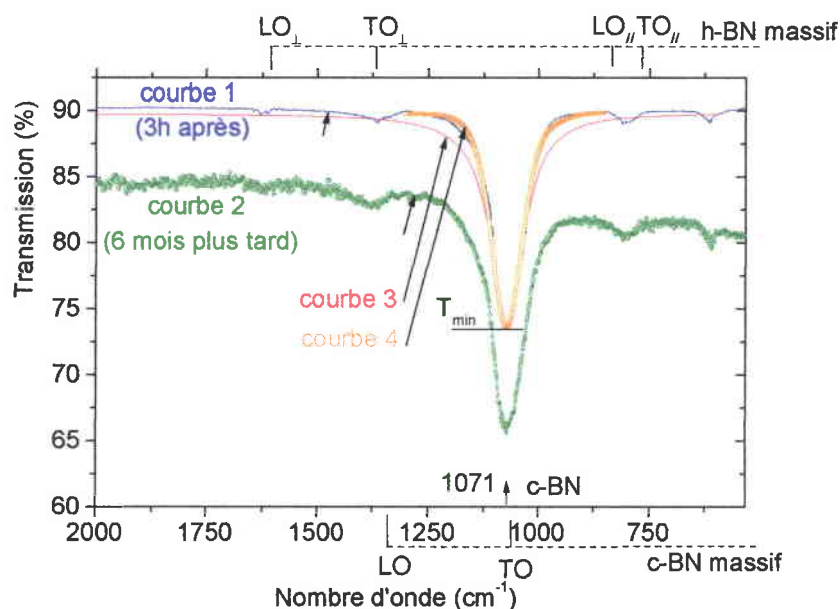


Figure IV.10: Spectres de transmission expérimentale de l'échantillon BN310 (91 nm) juste après le dépôt et six mois plus tard. Courbes ajustées selon deux méthodes Kramers-Krönig et Mogab et Jones. La courbe 2 est volontairement décalée pour plus de clarté.

Le domaine analysé s'étend de 2000 cm^{-1} ($5 \text{ }\mu\text{m}$) à 500 cm^{-1} ($25 \text{ }\mu\text{m}$) puisque aucun autre pic d'absorption n'est observé en dehors de cet intervalle. La courbe présente quelques bandes caractéristiques du BN, l'une autour de 1370 cm^{-1} relative au mode TO de h-BN et l'autre autour de 1071 cm^{-1} , attribuée au mode TO du c-BN. Cette dernière valeur est très proche de celle donnée pour c-BN à 1065 cm^{-1} , d'après Giellisse et *al.*¹⁵, ou 1055 cm^{-1} d'après Eremets et *al.*¹⁶.

Pour pouvoir calculer les constantes optiques de ce film, nous avons procédé comme suit :

- Avec les constantes optiques de Giellisse et *al.* précédemment définies, et à l'aide du modèle de Mogab¹³ et Jones¹⁴, on détermine numériquement la transmission minimale ($T_{\min}$) et le coefficient d'amortissement (γ), à partir desquels on déduit l'épaisseur du film (d). La courbe de transmission théorique obtenue est représentée par la courbe 3 (**figure IV.10**). Cette courbe théorique ne s'ajuste pas à la courbe expérimentale. En effet, les constantes optiques utilisées

sont celles du c-BN massif et non-pas celles du film que l'on va calculer dans l'étape suivante.

- A l'aide d'une méthode itérative décrite par Kozima et *al.*¹⁷ utilisant les équations de Kramers-Krönig en ayant introduit les paramètres déterminés dans l'étape précédente (d et γ), on calcule les constantes optiques du film. La courbe théorique obtenue dans ce cas, courbe 4 (figure IV.10), s'ajuste parfaitement à la courbe expérimentale.

Les constantes optiques, ainsi déterminées, sont reportées ci dessous:

d = 90,7 nm	$\epsilon_{\infty} = 5,25$	$\omega_{TO} = 1071 \text{ cm}^{-1}$	$\gamma = 0,0774$
-------------	----------------------------	--------------------------------------	-------------------

L'épaisseur ainsi déterminée (90,7 nm) est proche des 85,2 nm obtenu en ellipsométrie à 632,8 nm avec un indice de 2,13.

La constante d'amortissement du c-BN notée $\Gamma_{1/2}$ ($\gamma = \Gamma_{1/2}/\omega_{TO}$) dans la littérature, vaut 83 cm^{-1} , ce qui correspond aux valeurs les plus petites que l'on puisse trouver dans la littérature. La permittivité haute fréquence, ϵ_{∞} , et le coefficient d'absorption α_{int} , valent respectivement 5,25 et $2,2 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, ces valeurs sont en bon accord celles de la littérature¹⁸, respectivement 5,5 et $2,6 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$.

Les constantes optiques déduites par cette méthode sont corroborées par d'autres méthodes numériques utilisant les courbes de réflexion ou de réflexion et de transmission.

En conclusion, la valeur élevée de la permittivité et la stabilité temporelle des films de c-BN confortent l'idée que nos échantillons sont de bonne qualité.

II - 2.3 Détermination quantitative des différentes phases mixées

La synthèse de la phase cubique ne s'opère jamais sans celle de la phase hexagonale, c'est pourquoi il est nécessaire de trouver un moyen d'estimer les différentes proportions présentes dans un film. La solution rapide la plus répandue est d'employer un spectre en absorbance mesuré en incidence normale en infrarouge. Les proportions de h-BN et de c-BN peuvent alors être exprimées à partir des aires respectives des bandes associées aux modes à $1380\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ pour l'hexagonal et 1065 cm^{-1} pour le cubique. Les bandes d'absorption correspondantes sont ajustées au moyen de lorentziennes (figures IV.11).

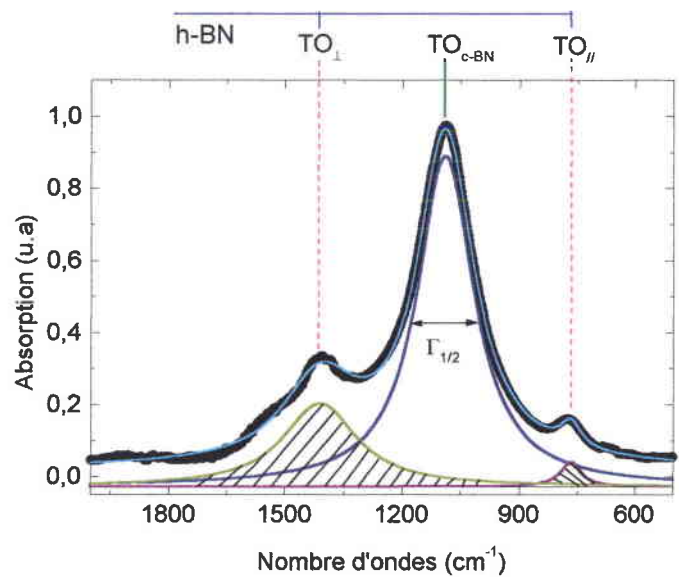


Figure IV.11: Mise en évidence et calcul des aires correspondant à chacune des phases dans un film mince (échantillon BN412).

Certains auteurs^{19,20,21} ont établi que la proportion relative de la phase cubique est donnée par l’expression suivante, où “A” représente l’aire des lorentziennes pour chaque phase (cf. annexe C):

$$c - BN_{fraction} \approx \frac{1,9A_{c-BN}}{1,9A_{c-BN} + 2,5A_{h-BN}}$$

Ce qui donne, pour notre meilleur échantillon (BN310), une composition de l’ordre de 98 % de c-BN.

II - 2.4 Mise en évidence des modes LO

Nous avons effectués des mesures sous lumière polarisée en plaçant sur le trajet du faisceau IR un polariseur en infrarouge moyen.

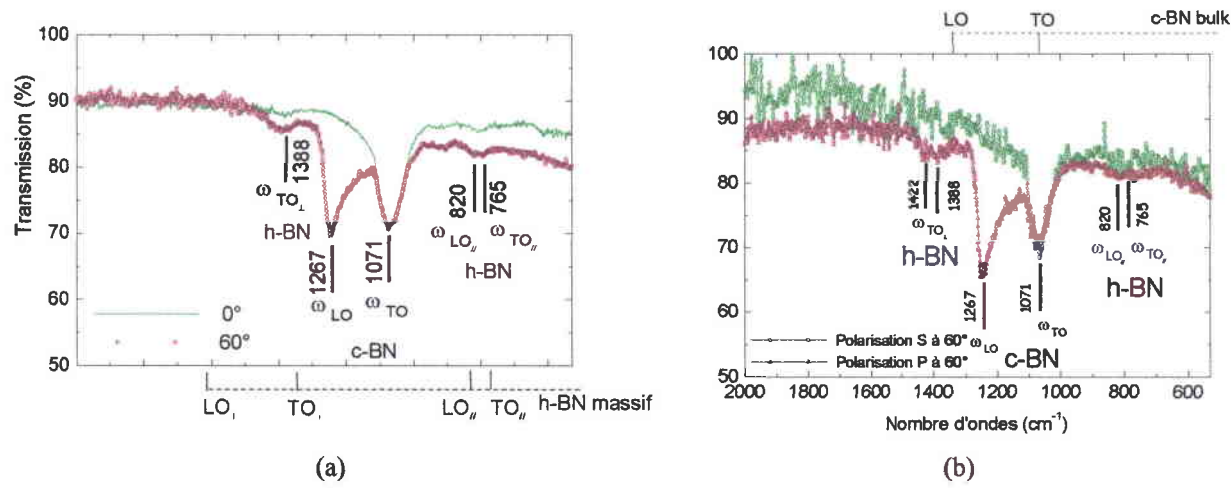


Figure IV.12: Spectre infrarouge, du film BN310, enregistré en incidence normale et oblique à 60°: sous une lumière naturelle (a) et polarisée (b).

Le polariseur (Graseby Specac IGP-225) qui couvre tout le moyen infrarouge, permet de sélectionner les composantes S ou P de l'onde incidente, ce qui permet de distinguer les modes LO des modes TO, en incidence oblique.

Une parfaite analogie, peut être constatée sur la [figure IV.12](#), entre les spectres obtenus sous lumière naturelle et sous lumière polarisée. Cette constatation nous permet d'attribuer avec certitude les fréquences caractéristiques du film mince BN310: $\omega_{c-BN}(LO) \approx 1270 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{c-BN}(TO) \approx 1070 \text{ cm}^{-1}$.

Cependant, en utilisant cette méthode pour la plupart des films contenant un mélange des phases, la désignation des modes LO des différentes phases présentes dans un film (h-BN et c-BN) est parfois très délicate. Cette difficulté peut être surmontée en soustrayant le spectre mesuré en incidence normale, du spectre mesuré en incidence oblique. C'est une méthode simple permettant d'indexer avec certitude les différents modes LO d'un film de BN. De plus, elle permet de définir avec précision la fréquence de ces modes et de quantifier leur coefficient d'absorption intégré. Un exemple est donné [figure IV.13](#) avec l'échantillon BN412.

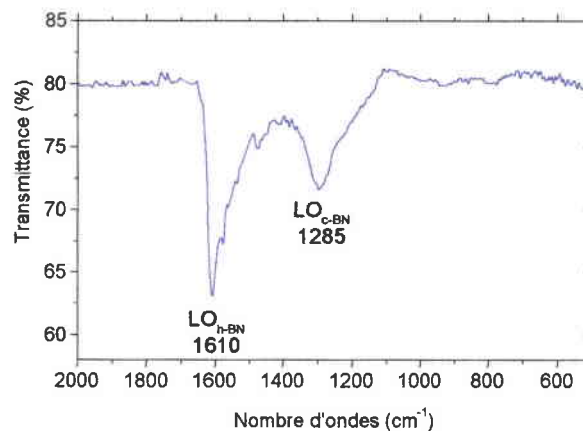


Figure IV.13: Exemple de spectre en transmission en incidence oblique à 60° d'un film mince de c-BN (BN419) duquel on a soustrait le spectre en incidence normal afin de mettre en évidence uniquement les modes LO.

II - 2.5 Evolution de certains films dans le temps

Quelques heures après le dépôt, alors que l'aspect du film ne change pas, le spectre infrarouge de certains films, fait apparaître une diminution de l'absorption du mode TO de h-BN. La partie hexagonale se "volatilise" comme on peut le constater sur la [figure IV.14](#):

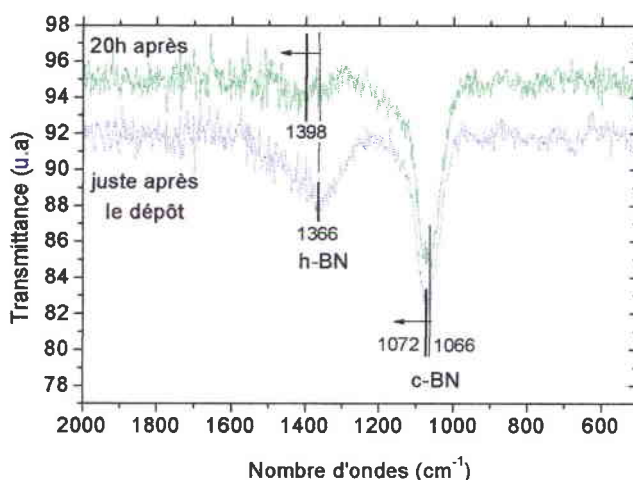


Figure IV.14: Evolution dans le temps du film mince de c-BN BN369, après dépôt.

Ce comportement a déjà été observé par McKenzie et *al.*²² pour des films élaborés par PVD. Ce phénomène s'accompagne d'un décalage fréquentiel vers les grands nombre d'onde des modes cubique et hexagonal avec respectivement, 6 cm^{-1} et 32 cm^{-1} . Le décalage du mode de c-BN peut être attribué à une relaxation des contraintes compressives du film. En effet, Sanjuyjo et *al.*²³ ont relaté une dépendance linéaire, entre les contraintes compressives d'un échantillon de c-BN massif et le déplacement de ce mode, avec un déplacement fréquentiel de $3,39\text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$. Ceci semble indiquer en l'occurrence une relaxation des contraintes de 1,8 GPa dans le film BN369. Nous avons également mesuré les contraintes résiduelles par la méthode interférométrique de Newton. Les mesures obtenus donnent une valeur maximale de 1,93 GPa. Cette faible contrainte résiduelle expliquerait probablement la raison pour laquelle nos films vieux de plus de 6 mois restent stables, ne présentent pas de craquelures et ont une bonne adhérence.

II - 3. Etude de la phase hexagonale

II - 3.1 Présentation

Le BN hexagonal massif est caractérisé par deux oscillateurs avec 4 modes normaux optiquement actifs dont deux en IR et deux en Raman (doublement dégénérés). De groupe d'espace D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$), il a pour représentation réductible: $\Gamma = E_{1u} + A_{2u} + 2E_{2g}$. On peut dénoter deux bades d'absorption dans le spectre infrarouge mesuré. Ces bandes d'absorption caractéristiques correspondent aux vibrations du nitrure de bore hexagonal dans le plan à 1380 cm^{-1} ("stretching mode" ou mode d'élongation B-N) et en dehors des plans hexagonaux à 780 cm^{-1} ("bending mode" ou mode de déformation B-N-B) et correspondent à des déformations perpendiculairement et parallèlement à l'axe optique "c"²⁴.

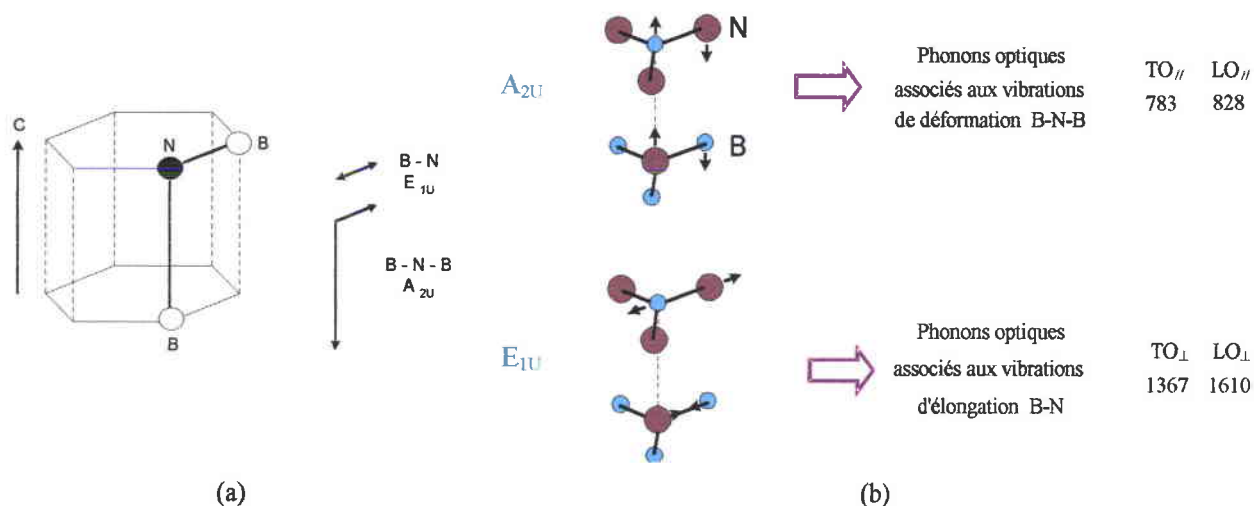


Figure IV.15: (a) Structure hexagonale et modes de vibration possibles; (b) Modes de vibration et notation utilisée dans la suite.

Des déplacements en fréquence de ces modes, ainsi que des modifications de leurs allures, sont souvent observés d'un film à l'autre. Ces comportements ont diverses origines telles que, la contrainte intrinsèque du film, sa stœchiométrie, l'orientation de l'axe optique ou encore la taille des cristallites.

II - 3.2 Mesure de l'épaisseur et quelques caractéristiques des films

Il est possible pour la majeure partie des films minces élaborés par PECVD de déterminer leur épaisseur uniquement avec leur spectre IR en transmission en incidence normale. En effet, la figure IV.16a montre que l'épaisseur des films varie linéairement avec l'aire du mode TO_⊥ à 1380 cm⁻¹. Cette méthode constitue donc un moyen simple et rapide pour estimer l'épaisseur des films minces, avec une assez bonne précision. Cette donnée est essentielle pour accéder à d'autres informations. Cette méthode reste valable pour tous les films minces quelques que soit l'orientation de l'axe optique "c".

La figure IV.16b montre que le coefficient d'absorption intégrée α_i (rapport entre l'intégrale des pics du mode TO à 1380 cm⁻¹ et l'épaisseur des films) est constant avec l'épaisseur des films de h-BN: cela prouve que la densité des films est constante au cours de leur croissance.

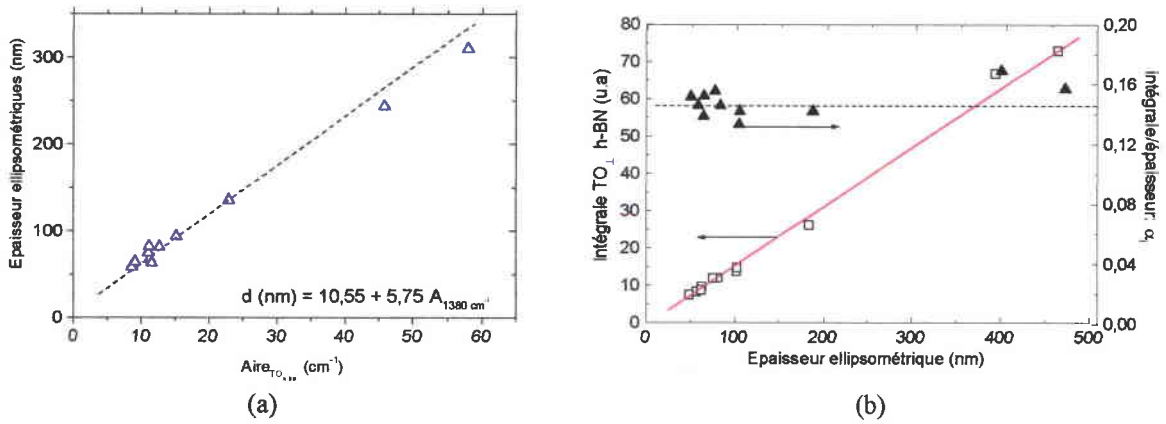


Figure IV.16: (a) Etalonnage de l'épaisseur des films déduite de l'aire sous le mode TO à 1380 cm⁻¹ avec les mesures obtenues par ellipsométrie (Epaisseur (nm)=10,55+5,75×Aire (cm⁻¹)); (b) Représentation de l'intégrale du mode TO et du rapport intégrale/épaisseur des films, en fonction de l'épaisseur obtenue en ellipsométrie.

De plus, à partir de ce coefficient α_i , nous avons calculé le nombre moyen de liaisons B-N (n_i) dans nos films par la méthode de Jäger et al.²⁵ qui s'élève à 5×10^{22} liaisons.cm⁻³. La densité massique déduite de ces films varie de 1,85 à 2,18 g/cm³. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par par IBAD qui valent en moyenne 2,3 g/cm³¹⁹. Nos films stœchiométriques ont présenté une densité volumique de 2 g/cm³, ce qui nous laisse penser qu'ils sont soit moins denses, soit plus poreux, que ceux élaborés par PVD. De plus, le nombre de liaison B-N dans le film permet aussi de remonter à la section efficace d'absorption en infrarouge moyen, dont la valeur moyenne est de l'ordre de $6,5 \times 10^{-17}$ cm².

II - 3.3 Constantes optiques du h-BN massif

Pour pouvoir comprendre l'influence de l'orientation de l'axe optique sur un spectre en infrarouge d'un film mince, il est nécessaire de connaître les constantes optiques du h-BN massif; elles constituent notre point de départ pour cette étude.

Les valeurs des constantes optiques ont été déterminées par Geick et al.²⁴, à partir de mesures par réflexion sous polarisation, sur des monocristaux massifs obtenus par HPHT. Pour ce faire, ils ont utilisé le modèle classique de Lorentz en écrivant la fonction diélectrique du h-BN massif, au moyen de deux oscillateurs. Ces valeurs sont répertoriés dans le [tableau IV.3](#) en fonction de la polarisation.

E//c	$\epsilon_{\infty} = 4,1$	$\epsilon_{0//} = 5,09$		
	$\omega_{TO//} = 783$	$\omega_{LO//} = 828$	$s_1^2 = 3,26 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$	$\gamma_1 = 8 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega_{TO//} = 1510$	$\omega_{LO//} = 1595$	$s_2^2 = 1,04 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$\gamma_2 = 80 \text{ cm}^{-1}$
E⊥c	$\epsilon_{\infty} = 4,95$	$\epsilon_0 = 7,04$		
	$\omega_{TO\perp} = 767$	$\omega_{LO\perp} = 778$	$s_1^2 = 1,23 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$	$\gamma_1 = 35 \text{ cm}^{-1}$
	$\omega_{TO\perp} = 1367$	$\omega_{LO\perp} = 1610$	$s_2^2 = 3,49 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$	$\gamma_2 = 29 \text{ cm}^{-1}$

Tableau IV.3: Paramètres des oscillateurs du h-BN massif déterminés par Geick et *al.*²⁴, où ϵ_{∞} est la permittivité haute fréquence; ϵ_0 , la permittivité basse fréquence; γ , la coefficient d’amortissement et “ s_i ”, la force d’oscillateur du mode considéré “i”.

Ces constantes optiques permettent de déterminer les permittivités relatives à chaque polarisation:

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} &= \epsilon_{\infty} + \frac{s_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_1} + \frac{s_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_2} \\ &= \left\{ \epsilon_{\infty} + \frac{s_1^2(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_1^2} + \frac{s_2^2(\omega_2^2 - \omega^2)}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_2^2} \right\} + i \left\{ -\frac{s_1^2\omega\gamma_1}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_1^2} + \frac{s_2^2\omega\gamma_2}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_2^2} \right\} \\ &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 \end{aligned}$$

A partir desquelles, il est possible de calculer les constantes optiques:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{0,5 \left(\sqrt{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} + \epsilon_1 \right)} \\ k &= \sqrt{0,5 \left(\sqrt{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)} - \epsilon_1 \right)} \end{aligned}$$

C’est ainsi qu’il est possible de calculer, pour chacune des polarisation utilisées, le spectre de réflectivité du h-BN massif (figure IV.17).

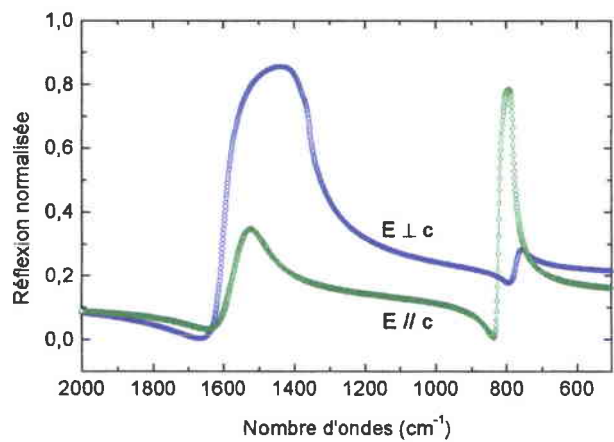


Figure IV.17: Simulation des spectres de réflectivité en incidence normale pour le même échantillon avec deux polarisations différentes.

Pour chacune des polarisations, nous avons représenté les constantes optiques n et k et leur permittivité (courbe IV.18a et IV.18b).

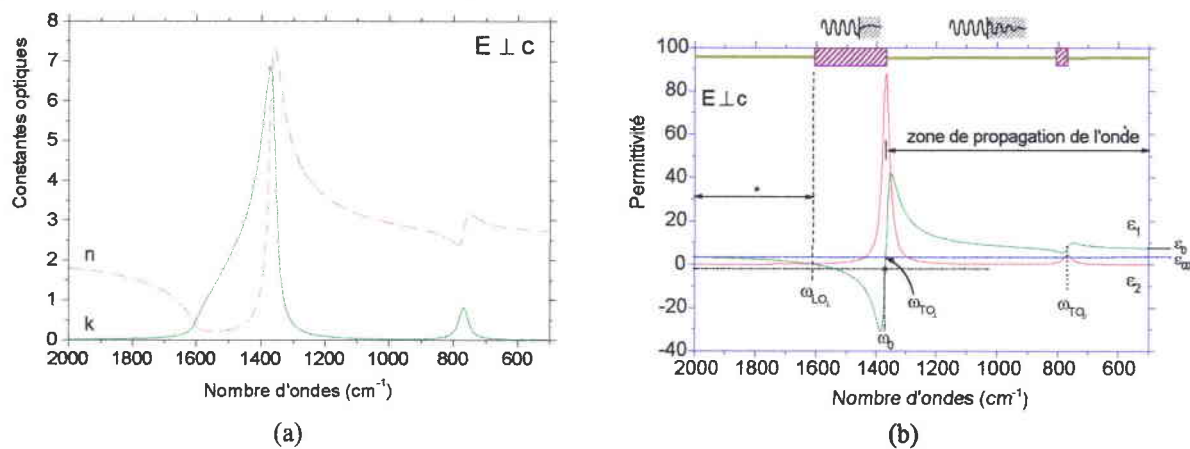


Figure IV.18a: Représentation des constante optiques et des permittivités du BN massif pour $E \perp c$.

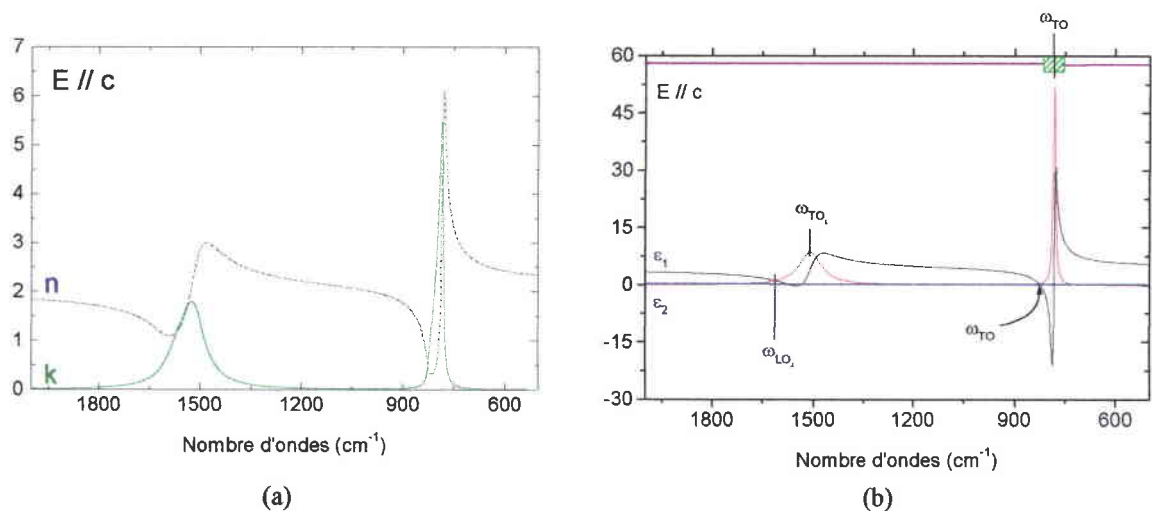


Figure IV.18b: Représentation des constante optiques et des permittivités du BN massif pour $E // c$.

Ces constantes optiques du h-BN massif nous permettront aussi d'établir une étude comparative avec les constantes optiques des films minces de h-BN.

II - 3.4 Cas d'un film épais en transmission

Des films de h-BN ont été déposés sur des substrats de silicium et caractérisés par transmission IR. On a simulé un film épais en transmission à l'aide du modèle classique de Lorentz, cependant, on peut constater qu'il ne permet pas de reproduire parfaitement le spectre expérimental de l'échantillon BN199 (figure IV.19); en particulier, on observe une différence significative vers 1250 cm⁻¹. Les constantes optiques utilisées ont été obtenues à partir d'un spectre en réflexion en incidence quasi-normale de ce film épais BN199, au moyen des équations de Kramers-Krönig et Kozima et *al.*²⁶. On se propose dans la suite d'interpréter plus précisément les spectres observés.

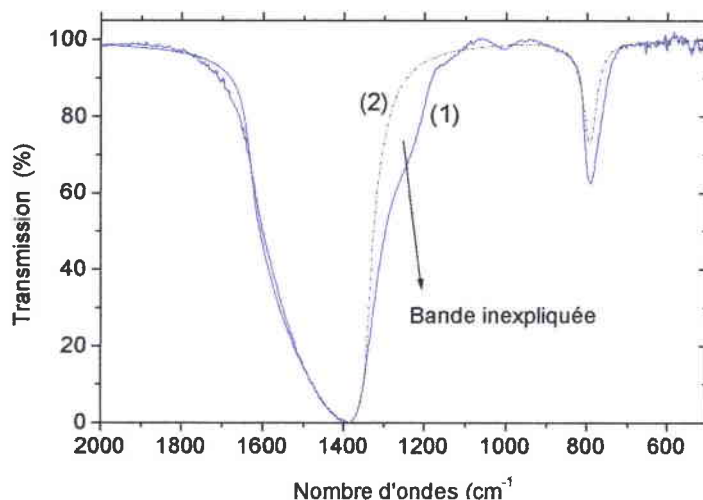


Figure IV.19: Spectre en transmission du film épais BN199: (1) mesuré, (2) calculé à partir des formules classiques de Lorentz.

II - 3.5 Détermination de l'orientation de l'axe optique

Afin d'apprécier l'orientation de l'axe optique des cristallites de h-BN, une méthode simple et rapide consiste à évaluer le rapport des pics des modes A_{2u} et E_{1u} . Dans la littérature, ce rapport a été, depuis plus d'une décennie, utilisé de façon à remonter à une orientation grossière de l'axe optique "c". La figure IV.20 montre l'évolution de ce rapport en fonction du potentiel flottant dans le cas de quelques uns de nos films h-BN élaborés par PECVD. Cependant, cette description assez sommaire se doit d'être précisée.

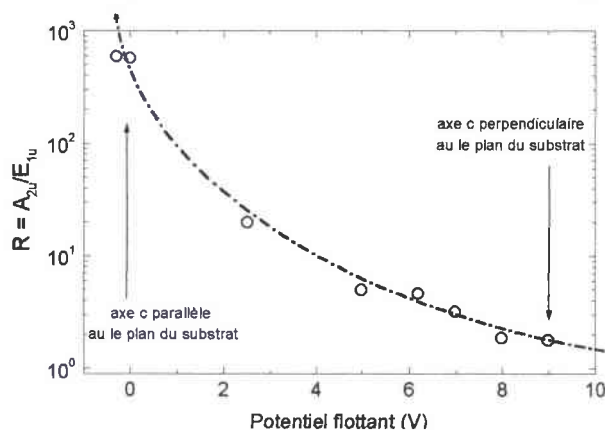


Figure IV.20: Evolution du rapport R (rapport des hauteurs des pics A_{B-N} et A_{B-N-B}) suivant le potentiel flottant au substrat.

II - 3.6 Modélisation du film mince: fonction diélectrique effective

Les ajustements des courbes expérimentales au moyen du modèle à deux oscillateurs ne permettent pas de décrire la diversité des spectres mesurés. On a donc recours à un modèle de la fonction diélectrique effective dont une démonstration est donnée en annexe D. Ce modèle est utilisable pour la raison suivante: lors des mesures IR sous incidence

oblique, les modes optiques LO et TO ne se déplacent pas en fréquence lorsqu'on tourne l'échantillon autour de sa normale sur le support incliné. On peut en conclure que les films sont isotropes dans le plan. Ceci n'est pas surprenant dans la mesure où l'enceinte de dépôt présente une symétrie cylindrique. L'origine de rotation θ de l'axe optique réside uniquement dans l'intensité du champ électrique qui règne au niveau du porte-substrats. En effet, le réacteur ayant une symétrie cylindrique, le champ électrique reste toujours perpendiculaire aux substrats au cours du dépôt, seul son intensité change en fonction des conditions expérimentales.

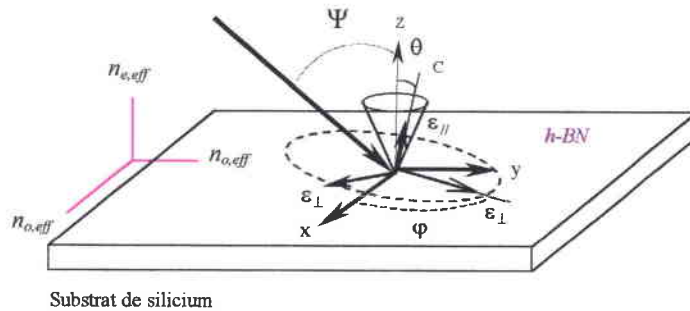


Figure IV.21: Représentation de l'orientation de l'axe optique avec z , la normale à la surface de l'échantillon; θ est l'angle entre " z " et l'axe optique " c " de la cristallite hexagonale et Ψ , l'angle d'incidence du faisceau incident.

Cependant, suivant le dépôt considéré, l'observation des modes excités en IR en incidence oblique, peut donner lieu à des résultats différents. Apparition ou non des modes $LO_{\perp}$ ou $LO_{\parallel}$, ou bien à des positions fréquentielles variables. Ces variations dans les spectres étaient au commencement de ce travail, pratiquement incomprises. Grâce au modèle de la fonction diélectrique effective, applicable à un milieu uniaxe, nous avons pu interpréter l'ensemble de nos spectres. Le film est décrit par une fonction diélectrique effective dans laquelle intervient l'angle θ , décrivant l'orientation moyenne des axes " c " des cristallites par rapport à la normale au film (cf. figure IV.21), mais avec une projection dans le plan isotrope.

Les permittivités classiques de Lorentz constituent le point de départ de la nouvelle fonction diélectrique:

$$\epsilon_j = \epsilon_0 \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{LOj}^2} + \epsilon_0 \omega_{TOj}^2 \frac{1 - \frac{\omega_{TOj}^2}{\omega_{LOj}^2}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}$$

indice $j \equiv //$ (en dehors du plan) ou $\perp$ (dans le plan)
 $\theta \equiv$ angle au cône

Les fonctions diélectriques effective ordinaire et extraordinaire sont alors données:

- Pour une polarisation S, par:

$$\epsilon_{o,eff} = \epsilon_{\perp} \left[\frac{3 + \cos 2\theta}{4} \right] + \epsilon_{\parallel} \left[\frac{1 - \cos 2\theta}{4} \right]$$

- Pour une polarisation P, par:

$$\varepsilon_{e \text{ eff}} = \varepsilon_{//} \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \sin^2 \theta$$

Le film étant polycristallin, deux cas peuvent être distingués, comme le montre la **figure IV.22**. Compte tenu de l'isotropie de nos couches dans le plan, seul le cas (b) est à prendre en considération pour nos films.

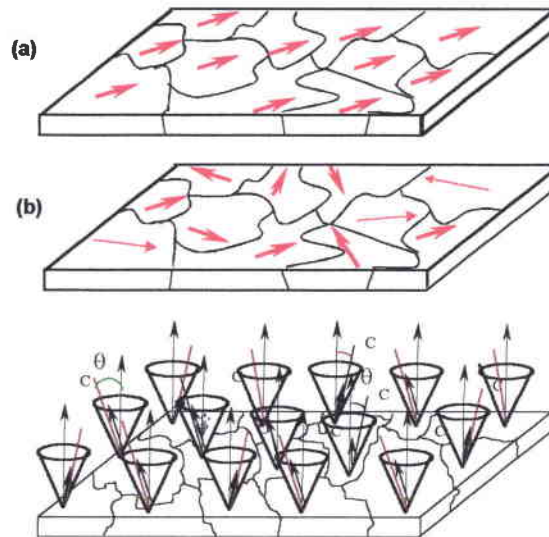


Figure IV.22: Les différentes orientations possibles des cristallites de h-BN. Les flèches rouges représentent la projection de l'axe optique "c" sur le plan du substrat ($\theta \neq 0$). Le cas (a) n'est pas celui rencontré avec nos échantillons.

II - 3.7 Cas particuliers ($\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$)

Les modes excités en réflexion sont les mêmes que ceux excités en transmission. Comme les calculs en réflexion sont plus simples, l'étude théorique sera menée dans la suite uniquement en réflexion. L'effet de l'orientation de l'axe optique sur le spectre en réflexion d'un film mince de h-BN sera développée par la suite. Dans cette partie, on désire déterminer l'influence de trois orientations particulières de l'axe optique, des films minces de h-BN déposés sur silicium et ayant diverses épaisseurs, sur le spectre de réflexion. Deux cas limites peuvent être identifiés suivant que l'axe "c" des cristallites est orienté soit suivant la normale ($\theta = 0^\circ$), soit dans le plan ($\theta = 90^\circ$) du substrat. Dans le cas des films de h-BN avec $\theta = 90^\circ$, deux cas sont à considérer: l'un pour lequel l'axe optique est parallèle au plan d'incidence et l'autre pour lequel il est perpendiculaire au plan d'incidence. Les mesures sont également dépendantes de l'état de polarisation de la lumière qui peut être soit de type P ou S suivant que la composante électrique de l'onde est respectivement dans le plan d'incidence parallèle ou perpendiculaire. Les résultats de cette étude sont donnés sur les **figures IV.23**. La réflectivité a été calculée au moyen de la fonction diélectrique effective sous un angle d'incidence $\Psi = 30^\circ$.

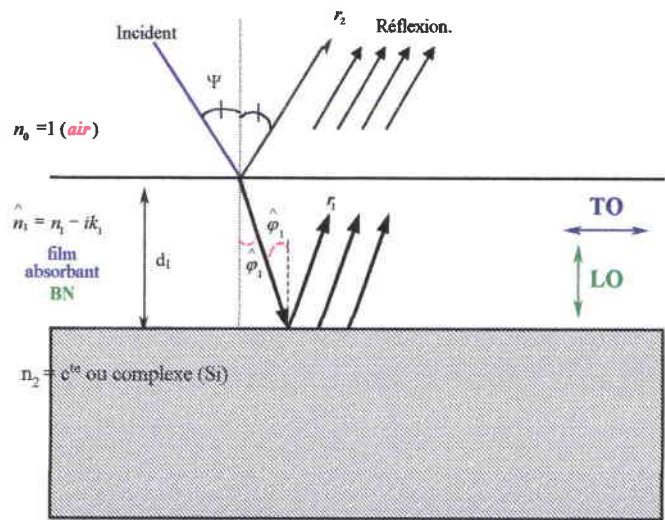
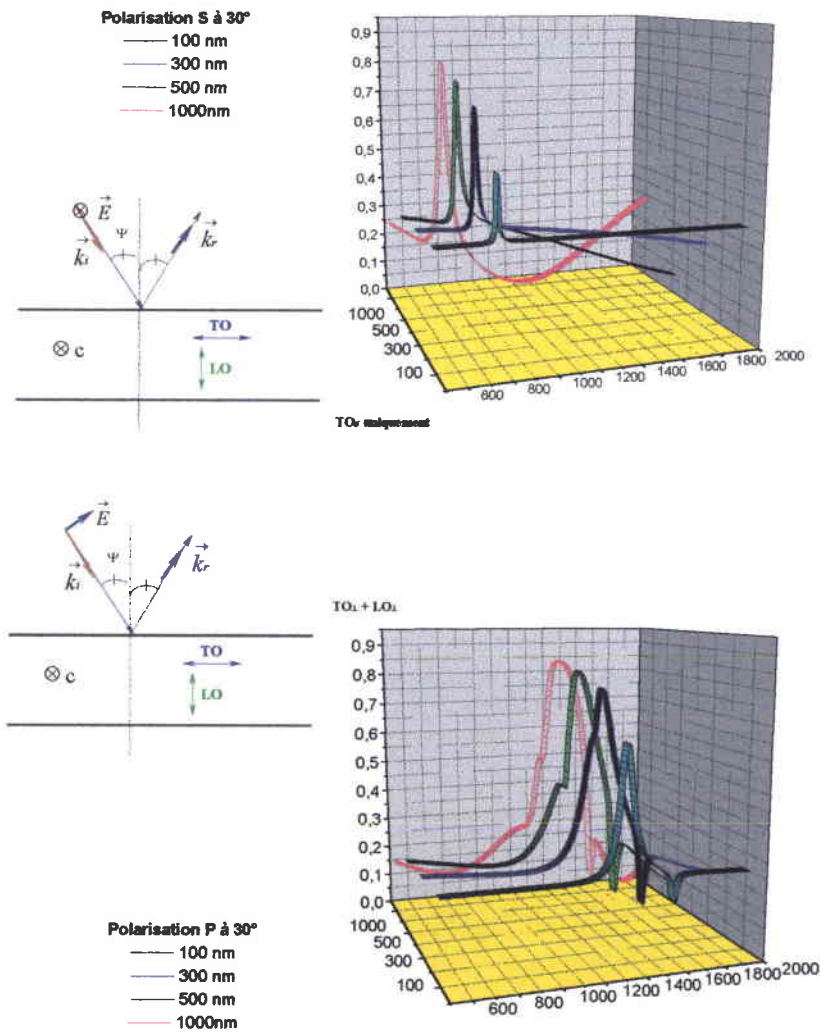


Figure IV.23: Représentation schématique des réflexions multiples dans le film et sens de vibrations des atomes selon le type de mode TO ou LO (angle d’incidence $\Psi = 30^\circ$).

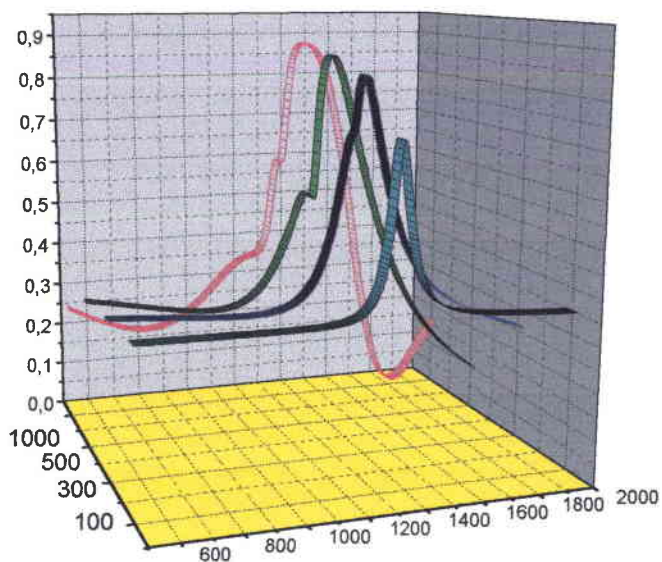
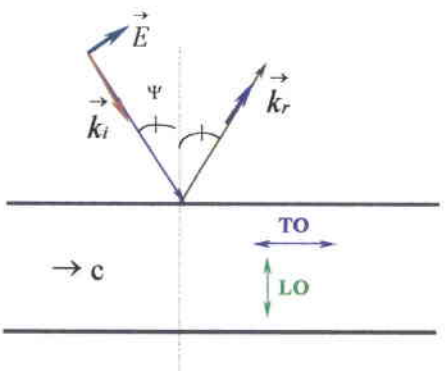
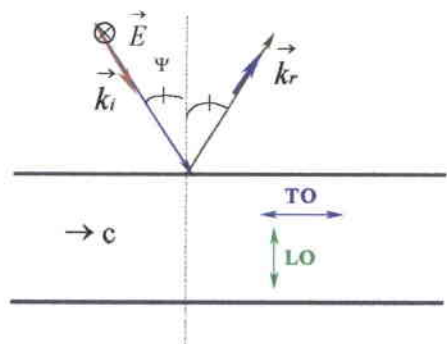
- 1^{er} cas : Axe “c” perpendiculaire au plan du substrat de silicium. réflexion



- 2^{ème} cas : Axe c parallèle au plan du substrat de silicium et au plan d'incidence.

Polarisation S à 30°

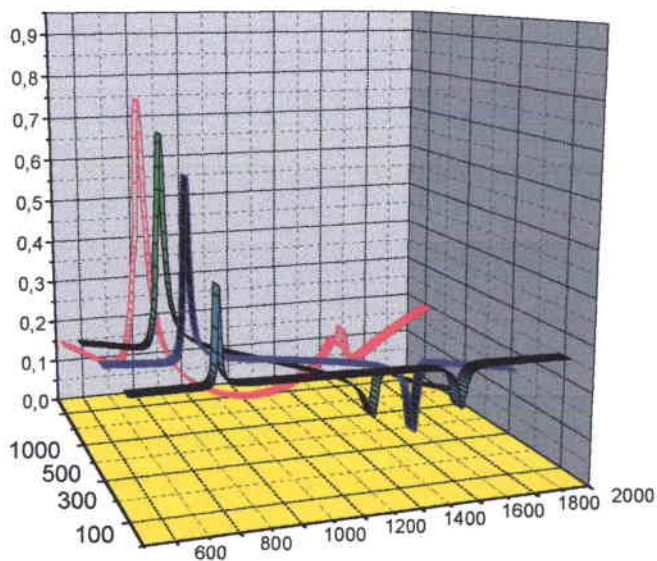
— 100 nm
— 300 nm
— 500 nm
— 1000nm



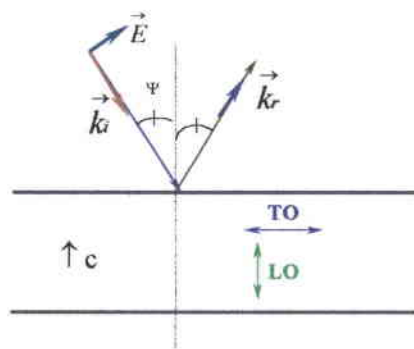
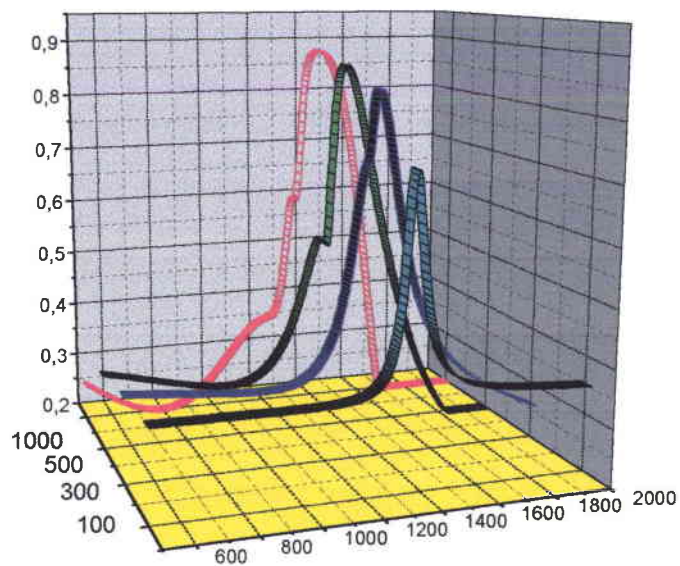
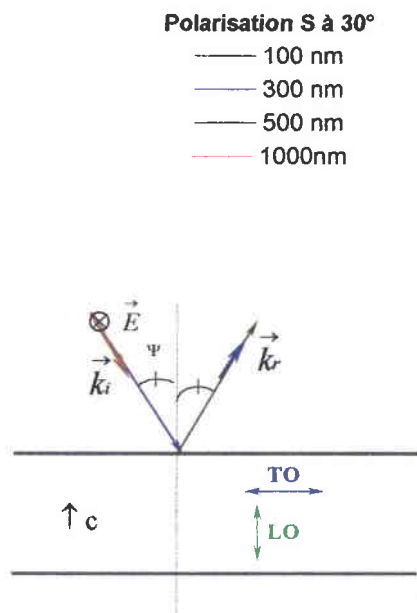
Polarisation P à 30°

— 100 nm
— 300 nm
— 500 nm
— 1000nm

TO_r + LO_t

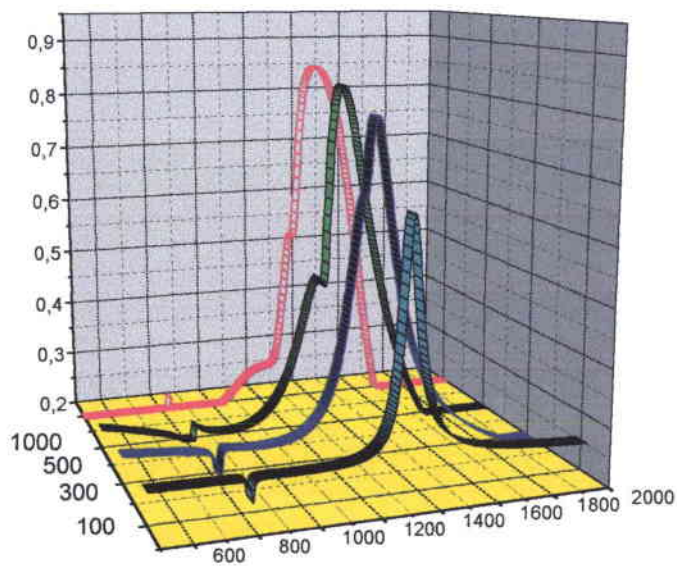


- 3^{ème} cas : Axe c parallèle au plan du substrat de silicium et perpendiculaire au plan d'incidence.



Polarisation P à 30°

— 100 nm
— 300 nm
— 500 nm
— 1000nm



Ces figures donnent une indication sur le comportement général des films de h-BN:

- Les modes LO ne sont jamais activés en polarisation S.
- Le mode $LO_{//}$ n'est activé en polarisation P que si "c" est perpendiculaire à la surface.
- Le mode $LO_{\perp}$ n'est activé en polarisation P que si "c" est parallèle à la surface.
- Par ailleurs, le mode $TO_{//}$ n'est pas observé quand "c" est perpendiculaire à la surface.

Ces divers comportements nous renseignent sur l'orientation de l'axe optique à partir du type de mode excité pour une polarisation donnée. De plus, il apparaît que l'épaisseur a une influence sur l'allure des spectres de réflectivité. En effet, au-delà de 300 nm, des épaulements commencent à apparaître et s'amplifient avec l'augmentation de l'épaisseur.

Comparé au simple modèle des oscillateurs de Lorentz, l'orientation de l'axe optique, dans le cadre du modèle de la fonction diélectrique effective, expliquerait ainsi le spectre IR de la **figure IV.19**:

- Le déplacement en fréquence du mode $TO_{//}$,
- La variation de son intensité,
- L'épaulement vers 1250 cm^{-1} , qui pourrait être attribué à un effet dû à l'épaisseur. Néanmoins, cette bande pourrait aussi provenir de la présence de liaisons B-O (**cf. chapitre III, II-2**).

L'influence de l'orientation de l'axe optique sur les spectres en réflexion d'un film mince de h-BN, de 300 nm d'épaisseur sur substrat de silicium, est présentée en annexe.

II - 3.8 Etude expérimentale des spectres en réflexion et transmission

II - 3.81 Axe optique dans le plan du substrat

L'analyse des modes normaux du film BN205, dont l'axe "c" est parallèle au substrat, montre de façon évidente que les modes excités en incidence oblique sont les mêmes en réflexion et en transmission (**figure IV.25**). Aussi, travailler en incidence oblique revient à exciter les modes longitudinaux optiques que l'on peut très facilement découpler sous polarisation. En polarisation P et sous incidence oblique, les modes LO ressortent davantage que les modes TO.

La **figure IV.24** montre le sens de vibrations des atomes lorsque l'axe "c" est parallèle au substrat et au plan d'incidence, ainsi que les modes excités correspondant.

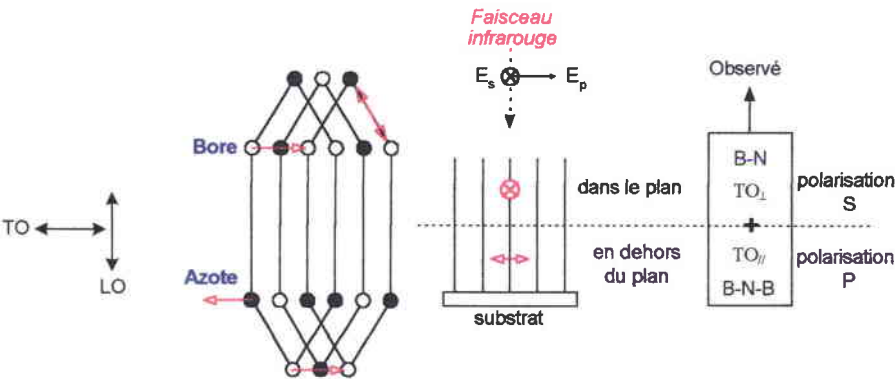


Figure IV.24: Représentation schématique des vibrations dans la structure hexagonale quand l'axe optique est parallèle au substrat.

De la figure IV.25, on obtient le même type d'informations que ce soit sous lumière naturelle en incidence oblique et en incidence normale, qu'en lumière polarisée en incidence oblique.

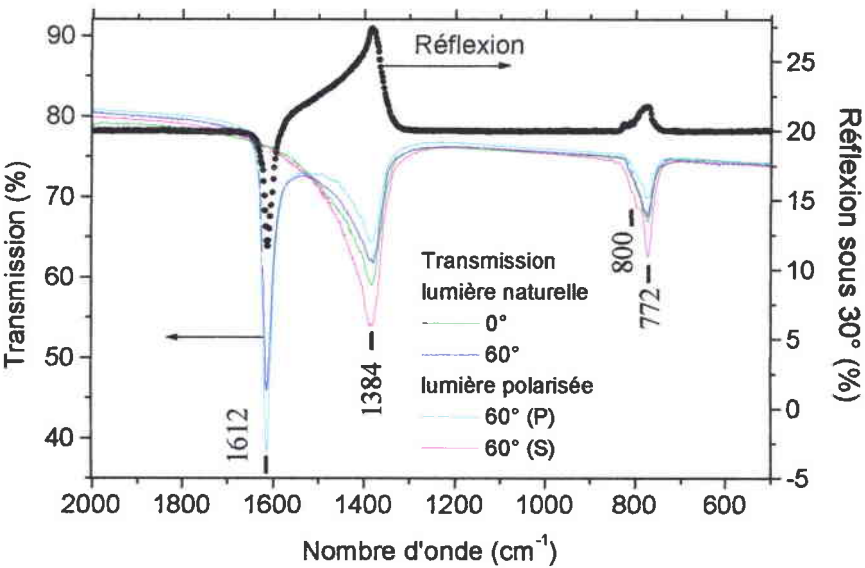


Figure IV.25: Exemple d'échantillon BN205 avec l'axe optique parallèle au substrat.

L'orientation de l'axe optique de cet échantillon a été confirmée par des analyses HRTEM (figure IV.26).

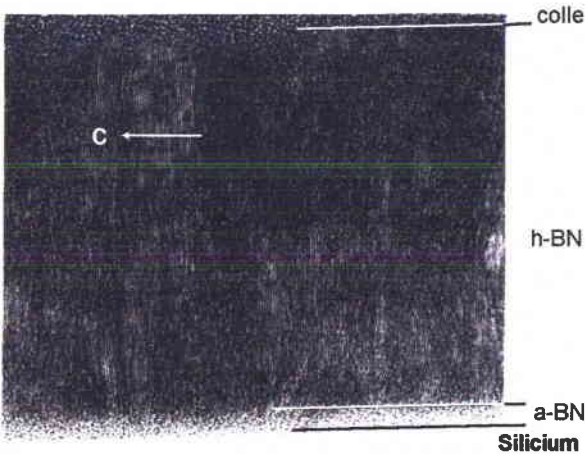


Figure IV.26: Image HRTEM du film mince BN205 avec l'axe optique parallèle au substrat. La figure montre aussi la séquence des couches h-BN(0002)/a-BN/Si.

II - 3.82 Axe optique perpendiculaire au substrat

Comme on peut le constater sur les deux figures (a) et (b) de la figure IV.27, le mode $TO_{//}$ disparaît et le mode $TO_{\perp}$ est parfaitement symétrique en incidence normale. L'axe optique des grains possède donc une orientation préférentielle suivant la normale. Notons que $LO_{\perp}$ (1610 cm^{-1}) n'est activé que quand l'axe optique est normal au substrat. Par contre, comme il a déjà été vu, le mode $LO_{//}$ (820 cm^{-1}) n'est observable que si l'axe "c" est perpendiculaire au substrat.

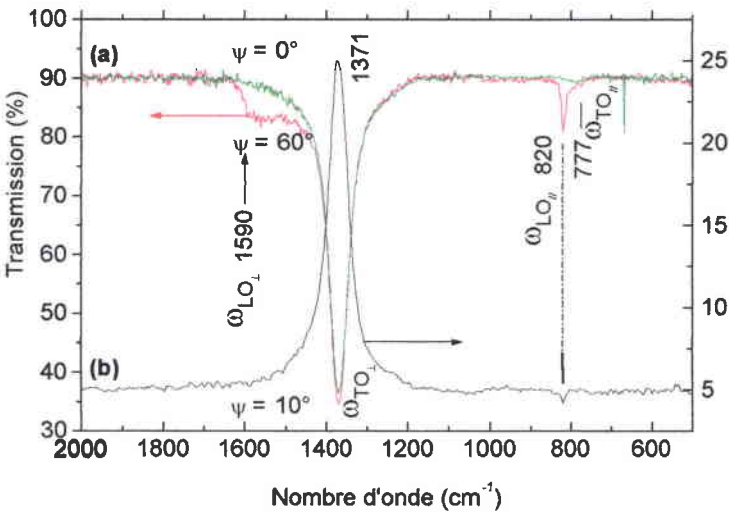


Figure IV.27: Courbe de transmission en incidence normale et oblique de l'échantillon BN218 avec l'axe optique perpendiculaire au substrat. Notons l'excitation du mode LO à 820 cm^{-1} . La courbe en réflectivité en incidence quasi-normale permet aussi de percevoir le mode $LO_{//}$.

La figure IV.28 montre le sens de vibrations des atomes lorsque l'axe "c" est perpendiculaire au substrat ainsi que les modes excités correspondant.

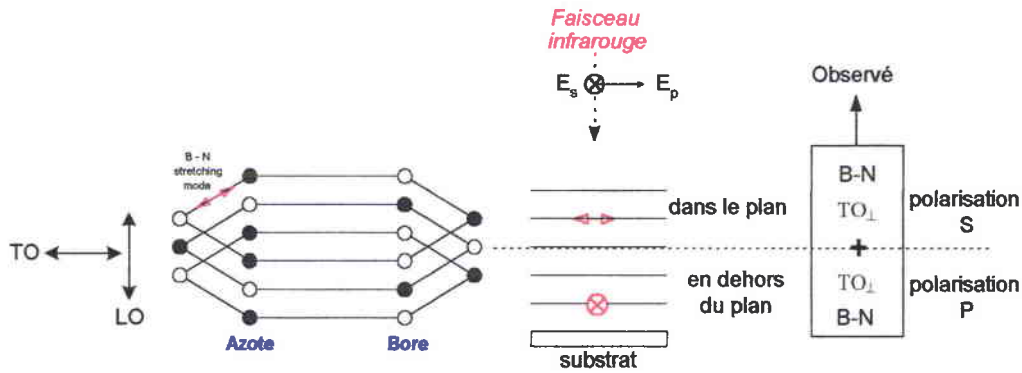


Figure IV.28: Représentation schématique des vibrations dans la structure hexagonale quand l'axe optique est perpendiculairement au substrat.

Cette orientation de l'axe "c" est aussi corroborée par des clichés HRTEM (figure IV.29), où l'on voit clairement l'empilement des plans hexagonaux parallèlement au substrat de silicium.

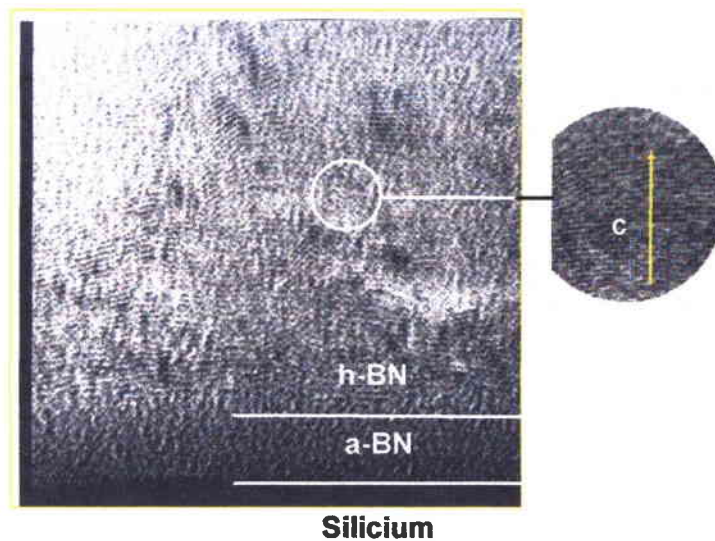


Figure IV.29: Image HRTEM d'un film mince h-BN avec l'axe optique perpendiculaire au substrat. La figure met aussi en évidence la superposition h-BN(0002)/a-BN/Si.

II - 3.83 Orientation quelconque de l'axe optique

L'objectif de cette étude est de déterminer l'orientation de l'axe optique d'un film mince dans le cas le plus général. Ce propos sera illustré à l'aide de l'échantillon BN288, d'épaisseur 115 nm. Il nous faut d'abord déterminer la permittivité diélectrique classique de Lorentz du film BN288. Afin de minimiser les erreurs éventuelles, deux méthodes ont été employées.

La première méthode consiste à calculer, à partir du spectre mesuré en réflexion sous incidence quasi-normale (12°), les constantes optiques du film mince au moyen de la méthode classique de Kramers-Krönig. La deuxième méthode consiste à calculer ces mêmes constantes optiques au moyen des courbes mesurées de transmission en incidence normale et réflexion

en incidence quasi-normale. On obtient deux équations (R et T) à deux inconnues (n et k) dont la résolution se fait numériquement au moyen de la méthode de Ralphson-Newton. La permittivité complexe ϵ déduite de ces deux méthodes donne des valeurs comparables. Ces données injectées dans la permittivité diélectrique effective permettent de calculer la réflectivité théorique du film sous incidence oblique où l'angle au cône θ est inconnu. Il nous reste à faire varier ce paramètre θ jusqu'à l'ajustement de la courbe expérimentale et de la courbe théorique. θ ainsi fixé correspond à l'angle que fait l'axe optique à la normale à l'échantillon.

Ce procédé a été employé sur le film mince BN288 illustré **figure IV.30**.

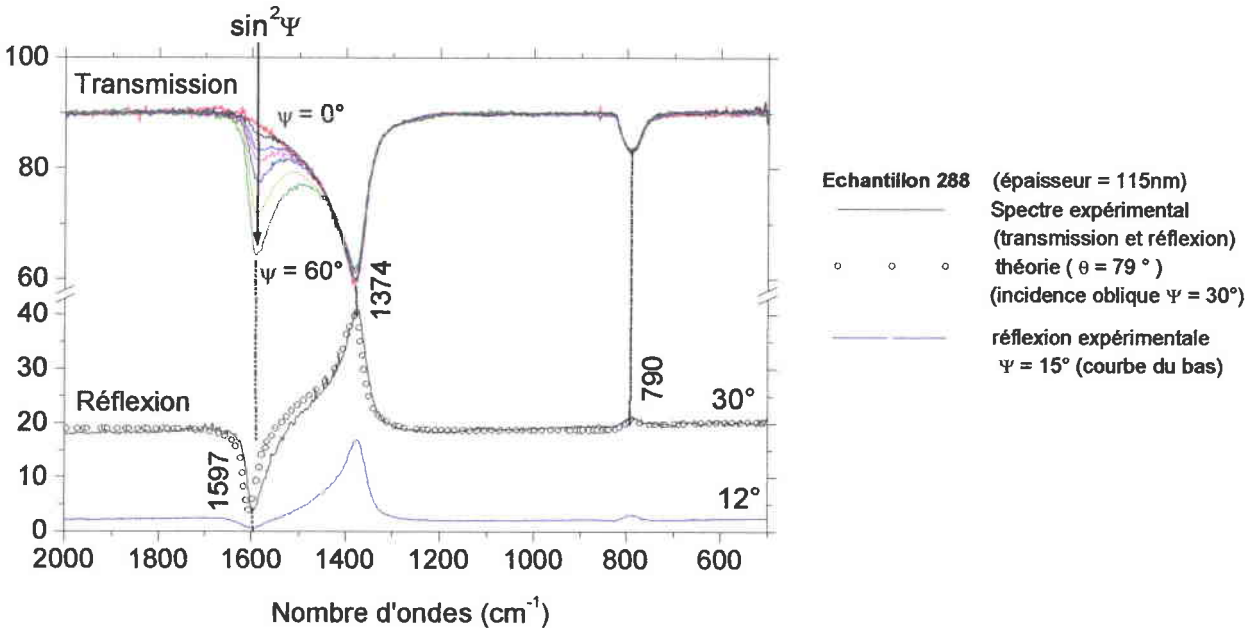


Figure IV.30: (a) Courbes de transmission expérimentales de l'échantillon BN288 pour plusieurs angle d'incidence allant de 0° (normale) à 60°. (b) Courbes de réflexion expérimentales en incidence quasi-normale et sous 30°, de l'échantillon BN288. °°°: Réflectivité théorique obtenue pour une orientation de l'axe optique θ de 79°.

Le meilleur ajustement obtenu (cercle ouvert) correspond à un angle $\theta = 79^\circ$. Les constantes optiques et quelques autres grandeurs relatives au film BN288 sont reportées dans le **tableau IV.4**.

Epaisseur = 115nm	$\gamma_{\perp} = 73 \text{ cm}^{-1}$
$\epsilon_0 \sim 3,62 \text{ (K-K) et } 3,61 \text{ (R-T)}$	$\gamma_{//} = 42 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\text{TO}\perp} = 1374 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_{\perp} = 3,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\text{LO}\perp} = 1597 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_{\text{in}\perp} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$
$\omega_{\text{TO}\parallel} = 790 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_{\parallel} = 3,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
$\omega_{\text{LO}\parallel} = 808 \text{ cm}^{-1}$	$\alpha_{\text{in}\parallel} = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$

Tableau IV.4: constantes optiques et coefficient d'absorption intégré du film mince BN288.

Notons que la permittivité du film BN288 (3,6) est comparable à d'autres valeurs reportées dans la littérature^{27,28,29,30}. Par contre, elle est plus faible que de h-BN massif (5,09). Ceci pourrait être interprété comme, soit une densité plus faible, soit une certaine porosité.

A titre d'illustration, la **figure IV.31** montre l'orientation moyenne des cristallites d'un film BN343 dont l'axe optique est incliné.

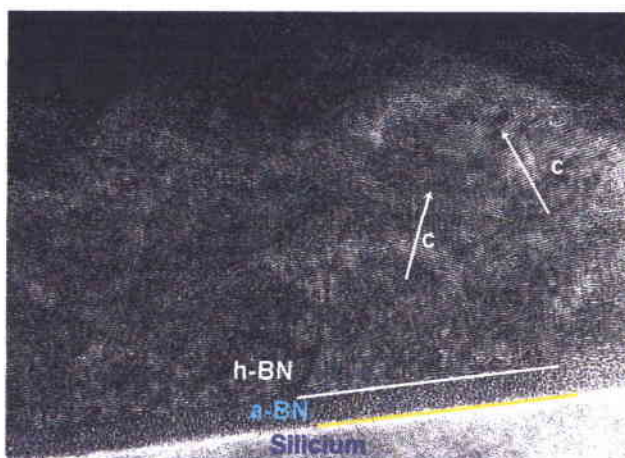


Figure IV.31: Image HRTEM du film BN343 pour lequel l'axe optique est incliné. La figure montre aussi la superposition Si/a-BN/h-BN.

De façon générale, lorsque les modes LO sont difficiles à mettre en évidence, on peut, comme pour c-BN, soustraire la réponse du spectre en incidence normale de celui en incidence oblique (cf. **figure IV.32**).

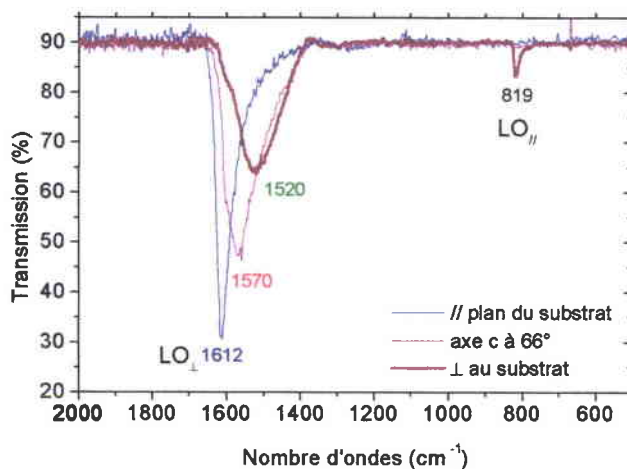


Figure IV.32: Mise en évidence des modes LO pour 3 échantillons dont l'angle au cône θ vaut 0° , 66° , 90° sous un angle d'incidence ψ de 60° .

Cette figure montre clairement :

- Les décalages en fréquence du mode $LO_{\perp}$ en fonction de θ .
- Le mode $LO_{\perp}$ est symétrique quand l'axe "c" est perpendiculaire au substrat, et le mode $LO_{//}$ est très visible.

- Disparition du mode LO// quand l'axe "c" est parallèle au plan du substrat, asymétrique importante du mode LO_⊥.

II - 3.9 Modèle de Schubert

Schubert et *al.*³¹ ou Lousa³² ont été les premiers à utiliser une fonction diélectrique effective appliquée au h-BN.

Schubert a utilisé ce modèle dans un formalisme appliqué à l'optique ellipsométrique en infrarouge.

Les modes TO et LO ne varient pas de la même façon suivant l'orientation de l'axe optique (cf. annexe E):

a) Pour les modes de phonon transverse optique, les fréquences $\omega_{\text{TOh-BN}}$ sont obtenues à partir des pôles de $\epsilon_{\text{o,eff}}$ excepté pour $\theta = 0^\circ$, où seul le mode $\omega_{\text{TO}\perp}$ peut être excité. Deux fréquences de résonances TO sont observées en polarisation S et P lesquels donnent les fréquences dans le plan et en dehors du plan, respectivement $\omega_{\text{TO}\perp}$ et $\omega_{\text{TO}\parallel}$. Les modes TO se déplacent très légèrement comme:

$$\tilde{\omega}_{\text{TO}} = \omega_{\text{TO}} \left\{ 1 - \left[\frac{\Gamma}{2\omega_{\text{TO}}} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

où ω_{TO} est la fréquence apparente. Dans la simulation des courbes de réflectivité, nous avons utilisé des coefficients d'amortissement relatifs à la polarisation appliquée à l'échantillon ($\Gamma_{\parallel} = 40 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{\perp} = 60 \text{ cm}^{-1}$), c'est pourquoi, on ne peut observer que de faibles variations de la fréquence du mode TO, fréquence qui est indépendante de l'angle au cône.

b) Pour les modes de phonons longitudinaux optiques, les fréquences ω_{LO} du h-BN sont obtenues à partir des pôles de $\epsilon_{\text{e,eff}}$. Dans le cas d'un cristal massif, les ondes électromagnétiques planes ne sont pas couplées aux modes des phonons LO. Cependant, cette situation change si l'épaisseur du film est plus petite que la longueur d'onde de l'onde incidente comme rappelé dans le cas de la structure cubique avec l'effet Berreman. Sous incidence oblique, le mode optique LO absorbe la polarisation incidente P. Dans ce cas, les fréquences des modes $\tilde{\omega}_{\text{LO}\parallel}$ (noté ω_-) et $\tilde{\omega}_{\text{LO}\perp}$ (noté ω_+) dépendent de l'angle au cône θ et peuvent être calculés à partir de l'équation [1].

$$\tilde{\omega}_{\pm} = \sqrt{\frac{\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta} (\epsilon_{0\parallel} \cos^2 \theta + \epsilon_{0\perp} \sin^2 \theta) \omega_{\text{LO}\parallel}^2 \omega_{\text{TO}\parallel}^2 \omega_{\text{LO}\perp}^2 \omega_{\text{TO}\perp}^2}{2\beta}} \quad [1]$$

$$\alpha = \epsilon_{0\parallel} \omega_{\text{LO}\perp}^2 \omega_{\text{TO}\parallel}^2 (\omega_{\text{TO}\perp}^2 + \omega_{\text{LO}\parallel}^2) \cos^2 \theta + \epsilon_{0\perp} \omega_{\text{TO}\perp}^2 \omega_{\text{LO}\parallel}^2 (\omega_{\text{LO}\perp}^2 + \omega_{\text{TO}\parallel}^2) \sin^2 \theta$$

$$\beta = \epsilon_{0\parallel} \omega_{\text{LO}\perp}^2 \omega_{\text{TO}\parallel}^2 \cos^2 \theta + \epsilon_{0\perp} \omega_{\text{TO}\perp}^2 \omega_{\text{LO}\parallel}^2 \sin^2 \theta$$

$\epsilon_{0//}=5,09$; $\epsilon_{0\perp}=7,04$

$\omega_{LO\perp}=1610$; $\omega_{TO//}=783$; $\omega_{LO//}=828$; $\omega_{TO\perp}=1367\text{cm}^{-1}$

Les fonctions ω_- et ω_+ sont tracées sur la figure IV.33 et permettent par l’observation des fréquences des modes LO d’un film mince d’en déduire la valeur de l’angle θ correspondant.

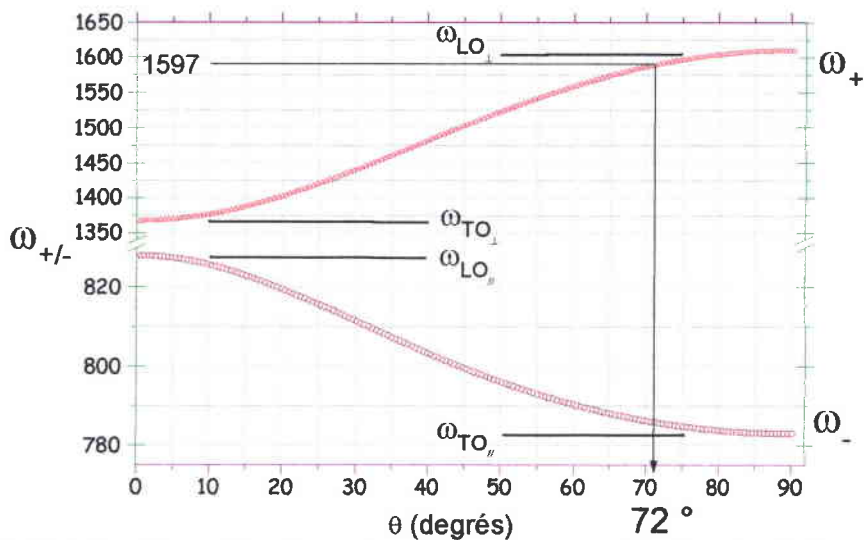


Figure IV.33: Variation fréquentielles des modes optiques par rapport à l’orientation de l’axe optique³¹.

Schubert et al.³¹ ont quantifié ces variations fréquentielles des modes optiques par rapport à l’orientation de l’axe optique. Quand l’orientation de l’axe “c” varie entre 0 et 90° alors $\omega_{LO//} \geq \tilde{\omega}_{LO//} > \omega_{TO//}$ et $\omega_{TO\perp} < \tilde{\omega}_{LO\perp} \leq \omega_{LO\perp}$.

Ces figures de Schubert obtenus à partir d’ellipsométrie en infrarouge, peuvent servir à exploiter directement nos résultats en spectroscopie IR. A titre d’exemple, l’échantillon BN288, pour lequel nous avons trouvé un angle θ de 79° à partir du modèle de la fonction diélectrique effective, a été examiné à l’aide de cet abaque. La fréquence $LO_{\perp}$ à 1597 cm^{-1} , correspond dans la figure IV.31 à un angle $\theta \approx 72^\circ$, corroborant notre résultat IR.

Ceci a été fait pour d’autres échantillons et nous avons observé une bonne concordance avec les deux procédures.

L’utilisation des courbes de Schubert constitue un moyen rapide et efficace pour estimer avec une bonne précision l’orientation de l’axe optique des films de h-BN.

La spectroscopie infrarouge et la technique ellipsométrique conduisent aux mêmes conclusions.

III - Spectroscopie des lignes noires (m-lines)

Le BN hexagonal a été étudié au laboratoire en vue d’applications en optique planaire. La spectroscopie des lignes noires permet de confronter les résultats déjà obtenus en infrarouge ou en microscopie à haute résolution (HRTEM). En effet, cette technique permet de

déterminer l'épaisseur des films et leurs indices ordinaire n_o et extraordinaires n_e , ainsi que l'angle θ .

Trois échantillons, ayant des valeurs de θ différents, ont été considérées et ont corroboré les résultats obtenus en IR³³. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

échantillons	infrarouge		m-lines			
	Epaisseur (IR)	Angle θ	Epaisseur (m-lines)	n_o	n_e	Angle θ
BN342 (c $\perp$)	583 nm	12°	0, 67 μ m	1,6877	1,6193	0-10°
BN343 (c incline)	1,458 μ m	66°	1,69 μ m	1,5637	1,6589	45-70°
BN345 (c //)	0,33 μ m	90°	0,37 μ m	1,8157	1.6891	90°

IV - Spectroscopie Micro-Raman (MR)

IV - 1. Analyse du nitrure de bore hexagonal

Les spectres Raman d'un échantillon de h-BN polycristallin massif orienté de manière à ce que le faisceau incident soit parallèle à l'axe "c" et à la direction de la lumière diffusée ont été présentés pour la première fois par Hoffman et *al.*³⁴. On constate qu'ils sont composés de 2 modes de vibration: l'un à $1366\pm2\text{cm}^{-1}$ et l'autre à $52 \pm 2\text{cm}^{-1}$.

Rappelons que les modes de vibrations Raman observés pour la phase hexagonale correspondent à l'excitation engendrée par la lumière polarisée dans le plan x0y: Ce sont les vibrations de symétrie E_{2g} que l'on peut scinder en 2 représentations irréductibles correspondant à deux modes (cf. Hoffman et *al.*):

- $E_{2g}(1)$: Mode de vibration à basse fréquence caractérisant les plans du h-BN glissant les uns sur les autres (mode de cisaillement des couches rigides).
- $E_{2g}(2)$: Mode de vibration à haute fréquence des atomes B et N dans la même couche (plan x0y).

Similairement à des travaux effectués pour le graphite, Nemanich et *al.*³⁵ ont calculé l'effet de la taille des grains cristallisés de films de nitrure de bore hexagonal en poudre. A partir de la fréquence et de la largeur de raie du mode LO E_{2g} ².

Une dépendance inversement linéaire entre la taille des cristallites dans le plan et la largeur à mi-hauteur du pic a été trouvé :

$$\Gamma_{1/2} = 9\text{cm}^{-1} + 1420 \text{ cm}^{-1} / L_a \text{ (Å)}$$

$\Gamma_{1/2}$ est la largeur à demi hauteur du pic Lorentzien E_{2g} ² et L_a est diamètre moyen des cristallites.

Cependant, il n’a pas été possible de faire du Raman “classique” sur des échantillons aussi minces que les nôtres, c’est pourquoi nous avons opté pour la technique microRaman.

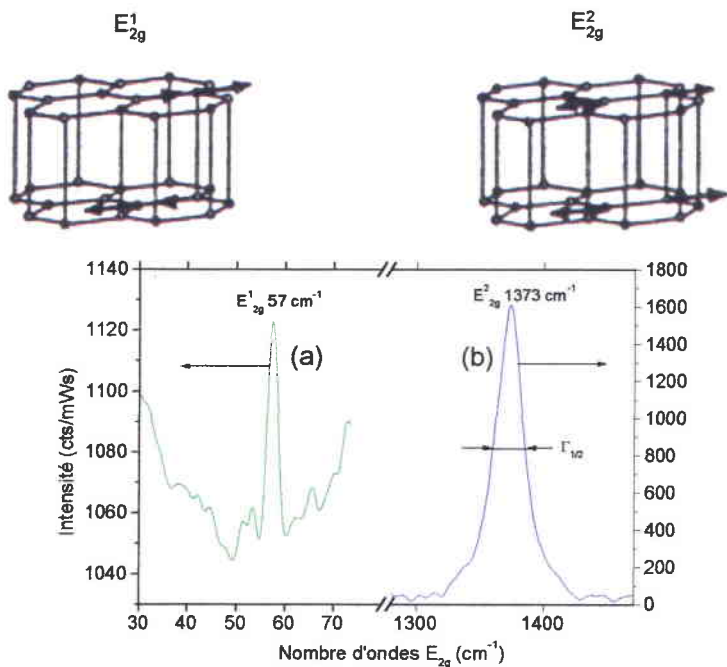


Figure IV.34: Spectre Raman de (a) mode E_{2g}^1 à basse fréquence, (b) mode E_{2g}^2 à haute fréquence d’un film mince de h-BN élaboré au laboratoire (échantillon BN215)

A partir d’un spectre comme celui de la figure IV.35, on peut déterminer la taille des cristallites à partir de la valeur de $\Gamma_{1/2}$ à 1373 cm⁻¹. Pour l’échantillon BN215, on a obtenu 11 nm. Pour nos échantillons, la taille des grains variait de 3 à 13 nm. La figure IV.35 montre la spectre MR de l’échantillon BN218, pour lequel on a $L_a = 13$ nm.

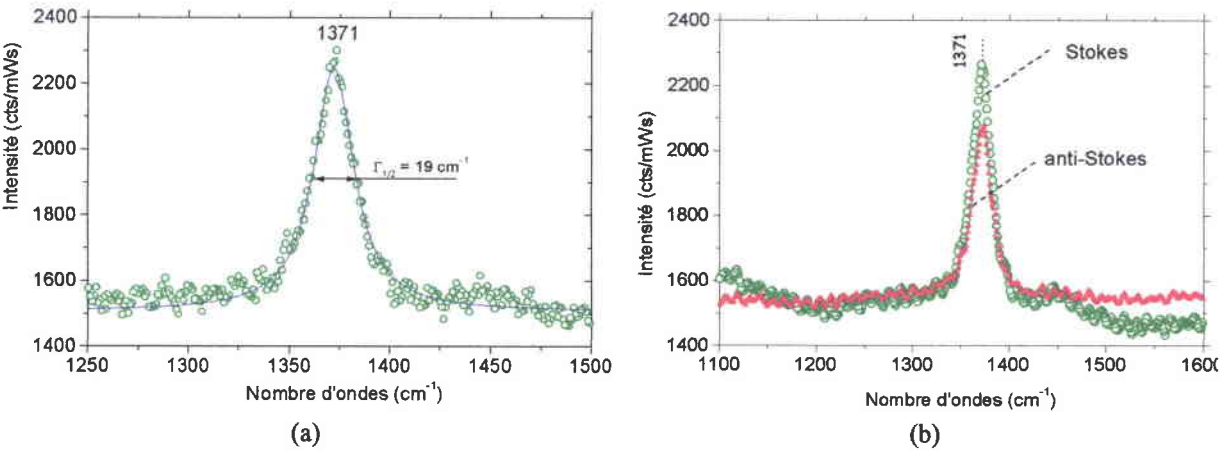


Figure IV.35: (a) Echantillon BN215 ayant 185 nm d’épaisseur, pour lequel $L_a = 13$ nm; le mode E_{2g}^2 a été ajusté par une Lorentzienne. (b) raie Stokes et anti-Stokes de l’échantillon BN215.

IV - 2. Effet du recuit sur les films minces de h-BN

Nous avons voulu étudier l’effet des recuits sur la qualité de nos films minces de h-BN. Une série de recuits de 400 °C à 1000 °C a été effectuée sur des échantillons de h-

BN BN285. La figure IV.34a montre les spectres Micro-Raman, obtenus en fonction de la température de recuit.

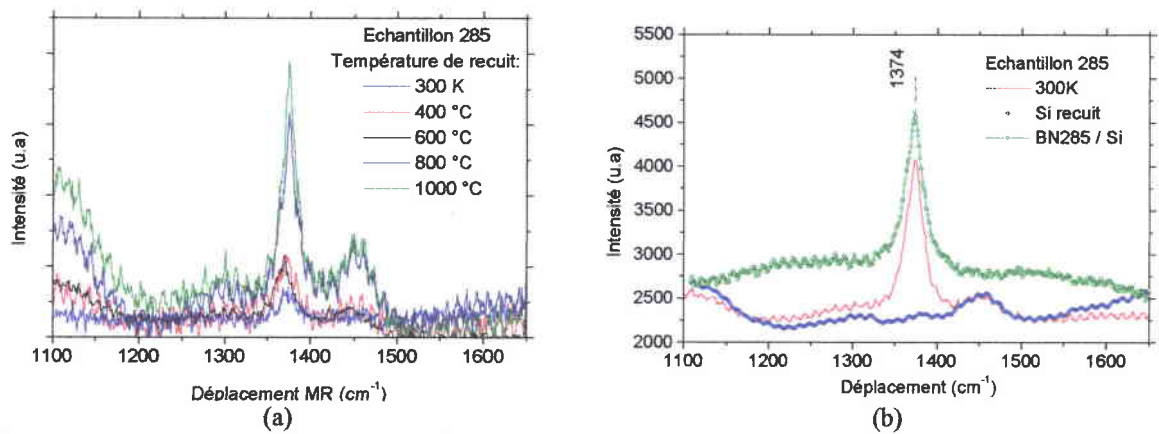


Figure IV.36: (a) Intensité Raman d'un film BN285 recuit à différentes températures, (b) en soustrayant la réponse du substrat.

La figure IV.36b montre les spectres obtenus en soustrayant la réponse du substrat afin d'obtenir un spectre correspondant uniquement à la couche de h-BN.

On remarque que l'effet du recuit ne se répercute pas au niveau de la largeur à mi-hauteur du pic mais seulement au niveau de l'intensité du mode. Vraisemblablement le recuit n'entraîne pas d'amélioration notable de la cristallinité.

Une étude similaire sur ces mêmes échantillons a été faite par spectroscopie infrarouge et a montré que la largeur du pic d'absorption à 1380 cm⁻¹ ne change pas et que l'axe optique des films de h-BN s'oriente vers le plan du substrat avec la température de recuit.

IV - 3. Etude du c-BN par spectroscopie MR

La majeure partie des analyses reportées dans la littérature en spectroscopie Raman sur c-BN, a été réalisée sur des cristaux synthétisés en hautes pressions et hautes températures^{36,23,37,38,39,40} et rarement sur des films minces de c-BN^{41,42}.

Les paramètres qui influencent la mesure tiennent autant de l'échantillon que du dispositif expérimental employé. On peut citer principalement: (i) la longueur d'onde et la puissance de la lumière du laser incident et, (ii) la taille des cristallites des films minces de c-BN, ainsi que la contrainte du matériau.

Les réponses du matériau ont été les plus intéressantes avec un laser à 488 nm⁴³, considéré alors comme l'énergie la plus sensible pour l'étude du c-BN. Cependant, ne disposant pas de cette longueur d'onde, toutes nos mesures ont été faites avec un laser rouge à 632,8 nm.

Des études^{44,45,46,47} ont été consacrées à d'autres films minces polycristallins et ont montrées l'influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman. Trois effets ont été observés: (i)

l’élargissement des spectres, (ii) l’asymétrie des modes, et (iii) leurs décalages vers les basses fréquences, à dimension décroissante des cristallites.

L’ensemble des ces observations peut être expliqué au moyen du modèle de corrélation spatial que nous décrirons dans la suite. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés essentiellement à la taille des cristallites.

IV - 3.1 Spectre Raman du c-BN massif (HPHT)

Pour une meilleure interprétation de nos mesures expérimentales sur nos films minces, les données de la littérature nous servent de référence.

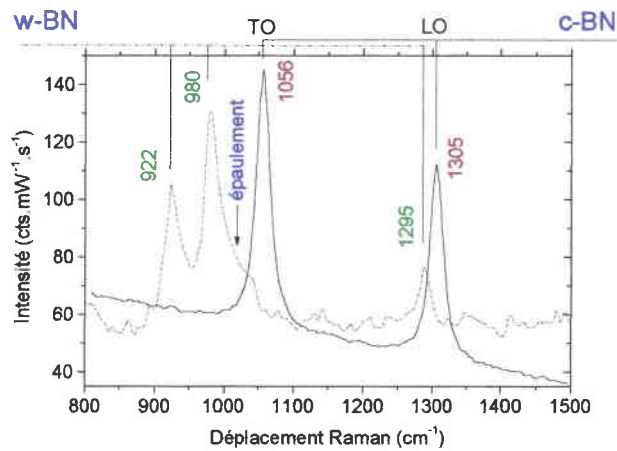


Figure IV.37: Spectre Micro-Raman d’échantillons de c-BN massif obtenu par HPHT et une poudre de w-BN submicrométrique⁴⁸.

La figure IV.34 présente la réponse Raman d’un échantillon de c-BN massif et d’une poudre de w-BN. On constate que ces deux matériaux ont des diffusions en Raman parfaitement discernables alors qu’en IR, leurs allures se superposent.

IV - 3.2 Spectres MR d’une couche épaisse de c-BN (HPHT)

La couche (BN-HPHT) de 900 µm d’épaisseur environ, déposée sur du carbure de tungstène WC, est obtenue par HPHT. Sa couleur noire est représentative des impuretés (cf. tableau II.1, chap. II, III.4) présentes dans la matrice de c-BN. Elle nous a été donnée par M. Djouadi. Elle nous servira de référence pour apprécier les résultats sur nos films minces de c-BN.

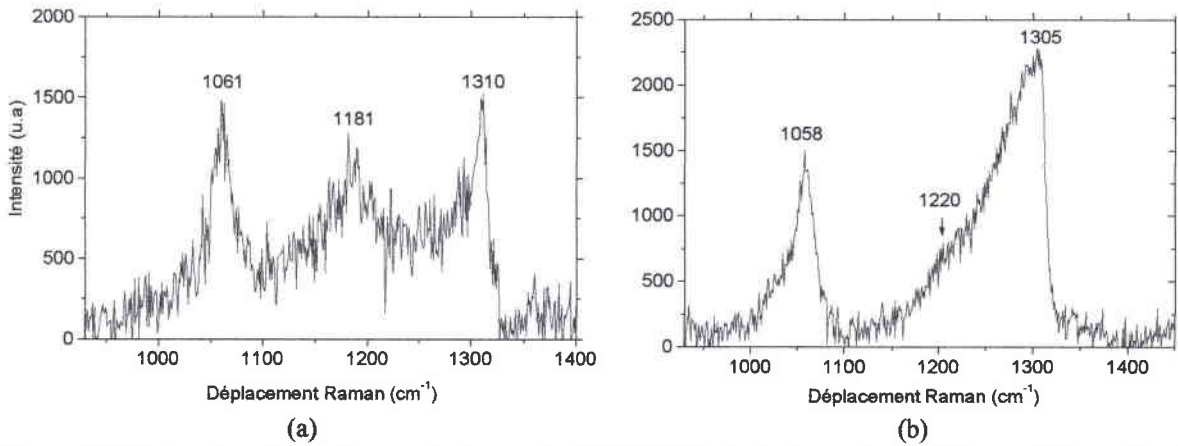


Figure IV.38: Spectres Micro-Raman de la couche BN-HPHT pris à des endroits différents à la surface de l'échantillon.

Les figures IV.38 présentent deux spectres MR de l'échantillon de référence BN-HPHT pris à deux endroits différents de la surface de la couche. Les modes TO et LO du c-BN apparaissent respectivement vers 1060 cm^{-1} et 1305 cm^{-1} . De plus, une bande centrée vers 1150 cm^{-1} n'est pas toujours présente d'un spectre à l'autre. L'allure générale des modes optiques, diffère d'un endroit à l'autre de la surface. Ces observations mettent en évidence la non homogénéité de la couche.

IV - 3.3 Spectres MR de films minces de c-BN

Après avoir étudié l'ensemble des films minces de c-BN ou ayant un mélange des phases h-BN et c-BN, nous avons classé les échantillons en deux catégories dans la gamme de fréquence de travail:

Catégorie 1 : échantillons dont les spectres présentent deux pics correspondants aux modes Raman TO et LO du c-BN;

Catégorie 2 : échantillons dont les spectres présentent une bande unique vers 1120 cm^{-1} et qui constituent l'essentiel de nos films de c-BN.

Dans la suite, nous présentons des résultats concernant deux films minces de c-BN (BN310 et BN412)

- Films de catégorie 1

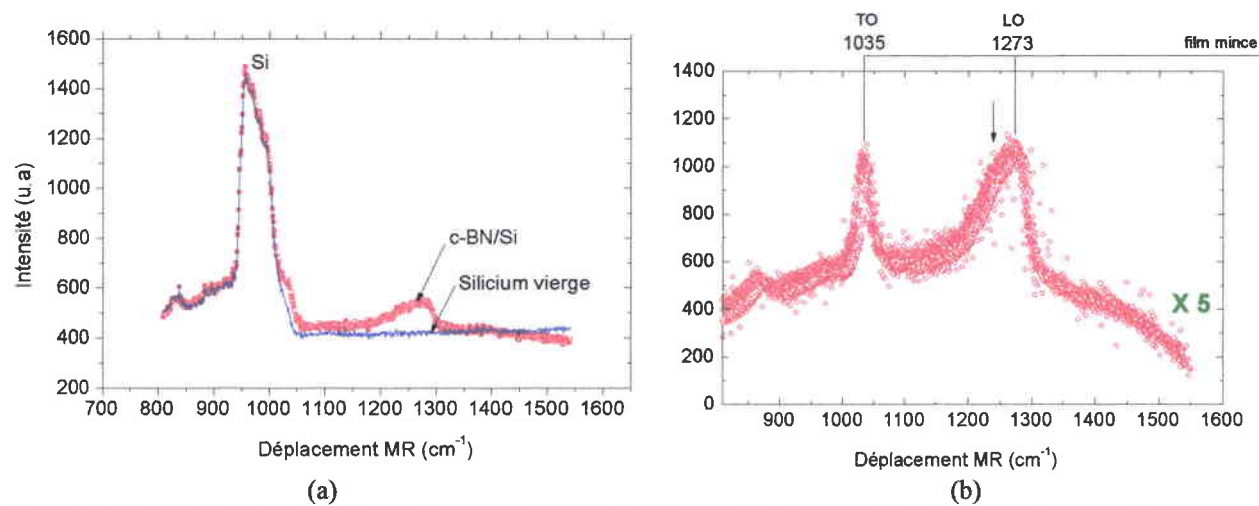


Figure IV.39: (a) Spectre d'un film mince de c-BN/Si de 91 nm d'épaisseur, (b) même spectre auquel on a soustrait la réponse du substrat.

La figure IV.39a montre un spectre du film mince BN310 sur silicium, ayant plus de 95 % de c-BN. La figure IV.39b présente le même spectre en soustrayant la réponse du substrat. Dans ce cas, on peut observer parfaitement les deux modes MR LO et TO, caractéristiques d'un film de c-BN de bonne qualité, cependant, il faut noter la relative asymétrie du mode LO. Zhang et al.⁴⁹ ont obtenus des résultats similaires sur un film polycristallin de c-BN avec $\omega_{LO} \approx 1304 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_{TO} \approx 1035 \text{ cm}^{-1}$.

- Films de catégorie 2

Pour la majorité de nos films, nous obtenons une large bande centrée autour de 1120 cm^{-1} , qui est généralement observée pour des films élaborées par PVD ou CVD assistés par ions^{50,51}.

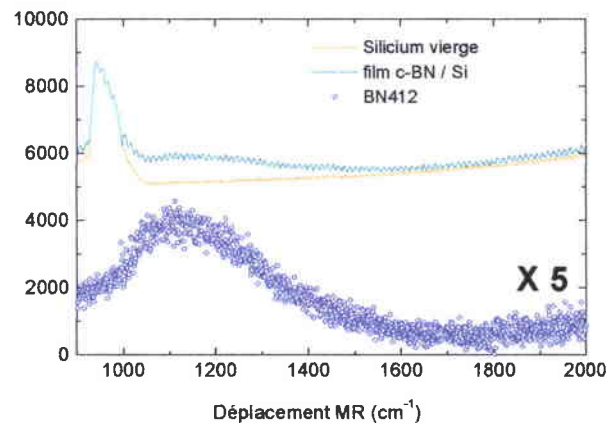


Figure IV.40: Spectre du film mince BN412 obtenu par PECVD.

La figure IV.40 montre le spectre MR de l'échantillon BN412 et le spectre auquel on a soustrait la réponse du substrat de silicium.

IV - 4. Etude théorique

IV - 4.1 Rappel du modèle de corrélation spatiale: Analyse Raman du désordre

Dans le cadre de l'approximation harmonique, à un mode propre de vibration d'un réseau parfait correspond une onde plane de vecteur d'onde q , de pulsation $\omega(q)$ et un état de polarisation $e(q, \omega)$. Celui-ci décrit les déplacements corrélés dans l'espace et dans le temps des atomes du cristal. Selon la règle de sélection $k_i - k_d \approx 0$, seuls les modes à $q \approx 0$ (ou $\sum q_x \sim 0$) interviennent dans la diffusion de la lumière. Ainsi dans un cristal III-V tel le BN, seuls les phonons de centre de zone LO (Γ) et TO (Γ) sont impliqués au premier ordre.

Dans un cristal désordonné, les imperfections citées précédemment altèrent par endroit la symétrie du cristal. Les atomes ne vibrent plus tous en phase et leurs déplacements ne sont plus aussi parfaitement corrélés. Puisqu'une onde plane ne suffit plus pour décrire une vibration de réseau d'un tel cristal, il est alors indispensable de faire appel à un ensemble d'ondes planes (paquet d'ondes) choisies parmi celles décrivant les vibrations dans un cristal parfait.

Dans le cas des films minces polycristallins, à un mode de vibration de grande longueur d'onde correspond alors un ensemble de phonons du cristal parfait dont les vecteurs d'onde sont pris dans une région de largeur Δq centrée sur le point Γ de la première zone de Brillouin. En première approximation, l'extension spatiale L du paquet d'onde est donnée dans un modèle unidimensionnel par : $L = \Delta x \approx 2\pi / \Delta q$. Elle délimite le domaine dans lequel les déplacements atomiques restent corrélés et est appelée longueur de corrélation du mode de vibration. L'origine physique de la fonction d'onde utilisée est détaillée en [annexe F](#) et nous fournit:

$$I_d(\omega) \propto \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{qS}{4\pi}\right)^2} 4\pi q^2 dq}{\left[\omega - \omega(q)\right]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

L'intensité mesurée relative à la section efficace de la diffusion Raman I_d , est exprimée en introduisant une fonction poids $g(S)$ de type Gaussien grâce au modèle de corrélation spatiale ($g(S) = \exp[-(qS/4\pi)^2]$). Ce dernier, basé sur la théorie des perturbations, permet de décrire l'effet d'un faible taux de désordre en invoquant des modes à $q \neq 0$ mais voisins du centre de la zone de Brillouin, d'où sa justification.

Ainsi, compte tenu de la relation de dispersion des phonons décrite précédemment $\omega_L(q)$, les pics MicroRaman obtenus, sont élargis, asymétriques et décalés vers les basses fréquences (Figure IV.41). Ce modèle relie entre eux les divers paramètres Raman (décalage, élargissement, asymétrie), ce qui permet de le confronter efficacement à l'expérience et d'en déduire une longueur de corrélation L des modes de vibrations.

Ce modèle n'est pas spécifique à un type de désordre puisqu'il traite de la même manière aussi bien les défauts étendus (joints de grains), que ponctuels (impuretés). Pour ce qui est de nos préoccupations, cela ne change rien puisque le seul paramètre qui est étudié dans cette partie est la taille des cristallites L'effet des contraintes sera discuté en fin de partie.

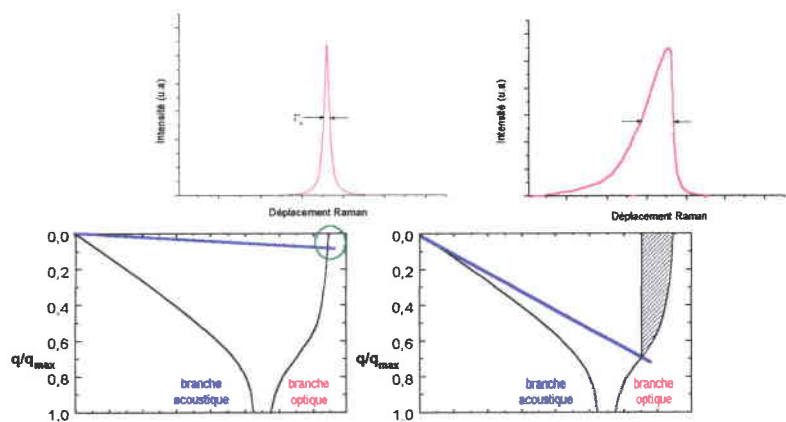


Figure IV.41: Représentation schématique de l'influence des phonons de la branche optique participant à la dispersion fréquentielle sur l'allure de la section efficace de diffusion Raman.

Dans un premier temps, nous avons établi l'influence de la taille des cristallites et retracé l'allure de la fonction poids dans la première zone de Brillouin (figure IV.42).

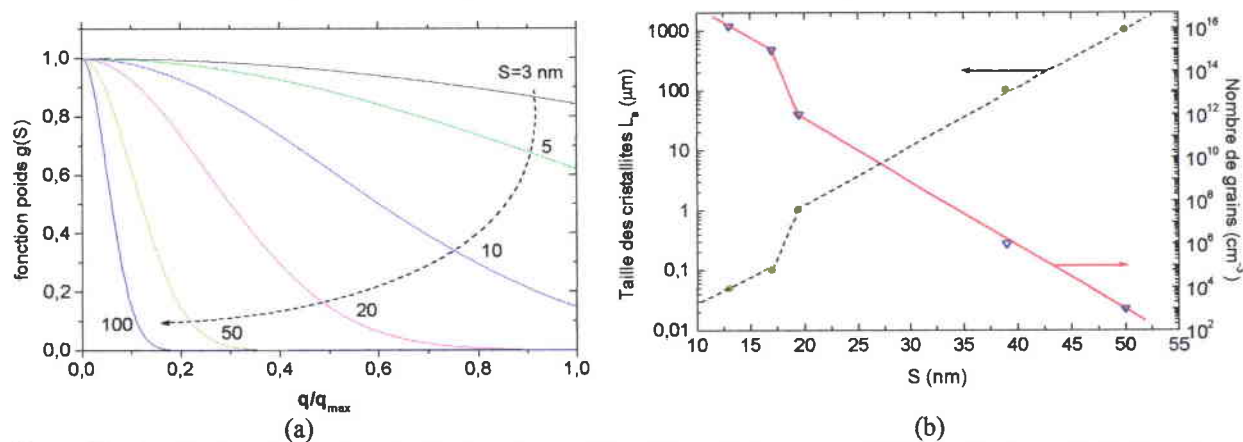


Figure IV.42: (a) Représentation de la fonction poids $g(S)$ utilisées pour différents facteurs S (tailles de cristallites); (b) relation entre la taille de cristallites et le coefficient S prise de la littérature⁵².

On remarque que plus la taille des cristallites est petite, plus elle fera intervenir de phonons.

Le polynôme que nous utilisons pour reconstruire la branche optique $\omega_1(q)$ du nitrure de bore est de la forme:

$$\omega(q/q_{\max}) = A + B(q/q_{\max}|\pi) + C(q/q_{\max}|\pi)^2 + D(q/q_{\max}|\pi)^3 + E(q/q_{\max}|\pi)^4 + F(q/q_{\max}|\pi)^5 + G(q/q_{\max}|\pi)^6$$

avec ses coefficients associés.

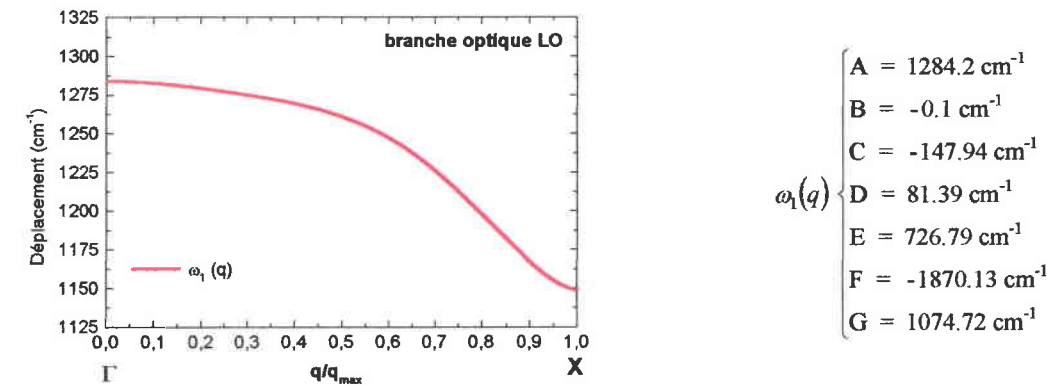


Figure IV.43: Branche optique $\omega_1(q)$ tirée de la littérature, ajustée au mieux avec un polynôme de degrés 6 dont les constantes sont tabulées à droite^{40,53}

IV - 4.2 Confinement du mode LO

Sur les figures IV.44, nous avons retracé l’allure de l’intensité Raman par rapport à la taille des cristallites. On peut observer qu’une diminution de la taille des cristallites induit un décalage vers les basses fréquences de $22,1 \text{ cm}^{-1}$ en plus de l’apparition d’un nouveau pic vers 1150 cm^{-1} responsable du caractère nanométrique des grains constituant le film. D’après Werninghaus et al.⁴³, le coefficient S est généralement linéairement dépendant de la taille des grains (figure IV.40b).

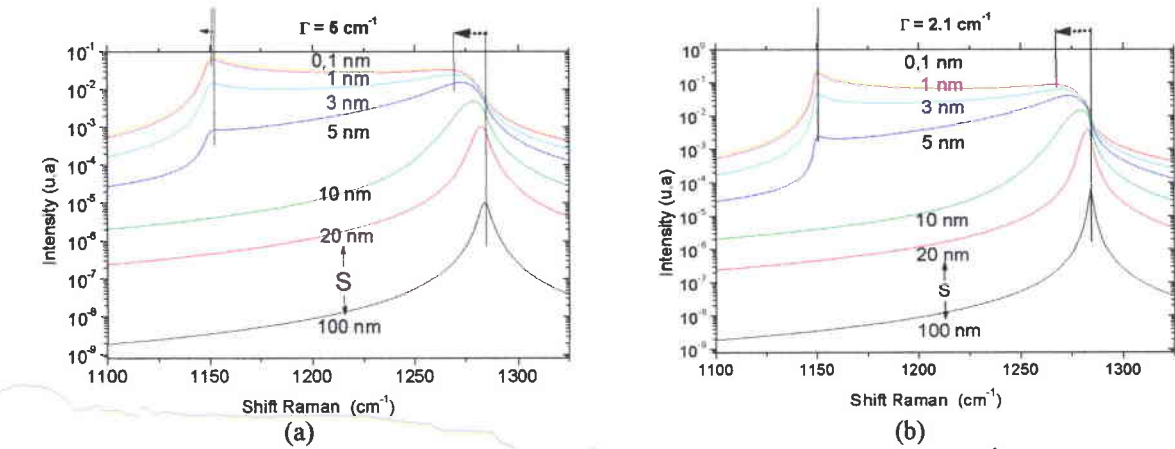


Figure IV.44: (a) Simulation du mode LO pour différentes tailles de cristallites et $\Gamma=5 \text{ cm}^{-1}$; (a) simulation du même mode LO pour différentes tailles de cristallites et $\Gamma=2,1 \text{ cm}^{-1}$.

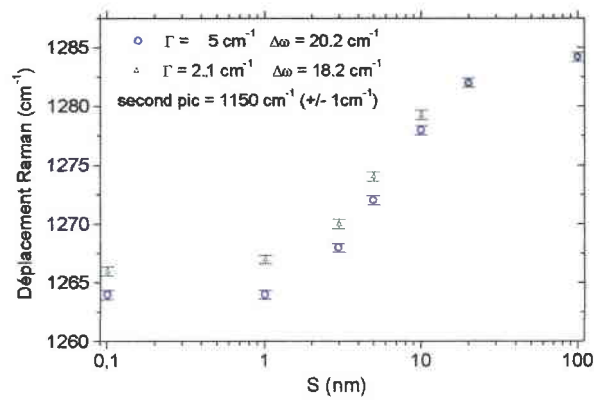


Figure IV.45: Calcul du déplacement en fréquence du mode LO pour différents coefficients S ⁵³.

Cette étude théorique appliquée au mode LO peut aussi être faite au mode TO du c-BN: les résultats conduisent aux mêmes conclusions.

La figure IV.45 montre que le coefficient Γ n'a que peu d'influence sur les déplacements Raman observés, mais qu'il est d'autant plus influent que la taille des cristallites est petite.

De plus, en prenant un coefficient S toujours de plus en plus petit jusqu'à ce que $S \approx a$ (paramètre du réseau), alors le mode LO simulé forme une large bande centrée approximativement autour de 1220 cm^{-1} . Cette bande est donc caractéristique du c-BN nanocristallin.

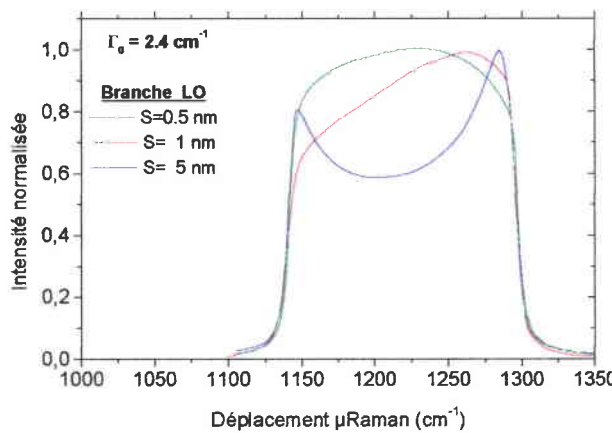


Figure IV.46: Calcul de l'allure de la section efficace de diffusion Raman I_d pour le mode LO du c-BN pour différentes tailles de cristallites.

On estime la taille des cristallites de c-BN pour $S \approx a$ entre 10 et 20 nm ⁵⁴.

IV - 3.43 Application aux films épais (BN-HPHT) et minces

Pour pouvoir ajuster au mieux la réponse Raman de l'échantillon BN-HPHT, nous avons été obligé de modifier légèrement la branche optique ($\omega_1(q)$, cf. IV-4.2) LO pour une valeur de S fixée (figure IV.47).

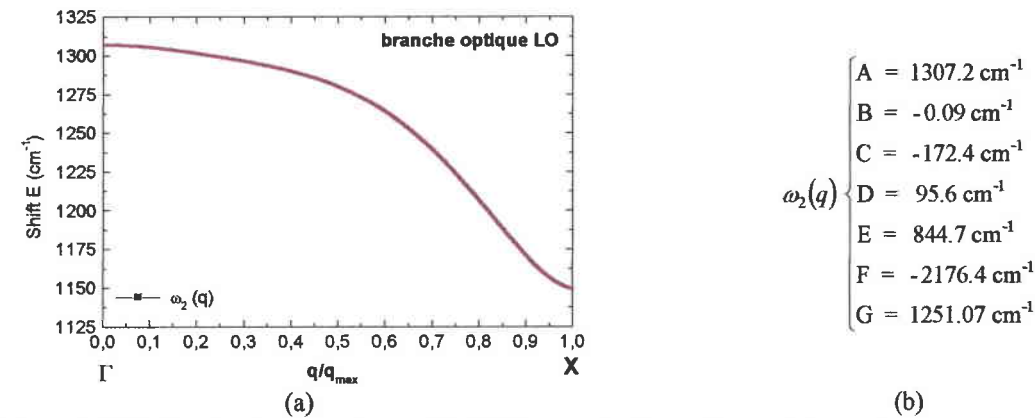


Figure IV.47: Courbe de dispersion $\omega_2(q)$ déduit à partir d'un point expérimental en centre de zone de Brillouin obtenu à partir du spectre microRaman obtenu expérimentalement sur BN-HPHT.

Nous avons alors pu obtenir un très bon accord avec la mesure expérimentale de l'échantillon BN-HPHT.

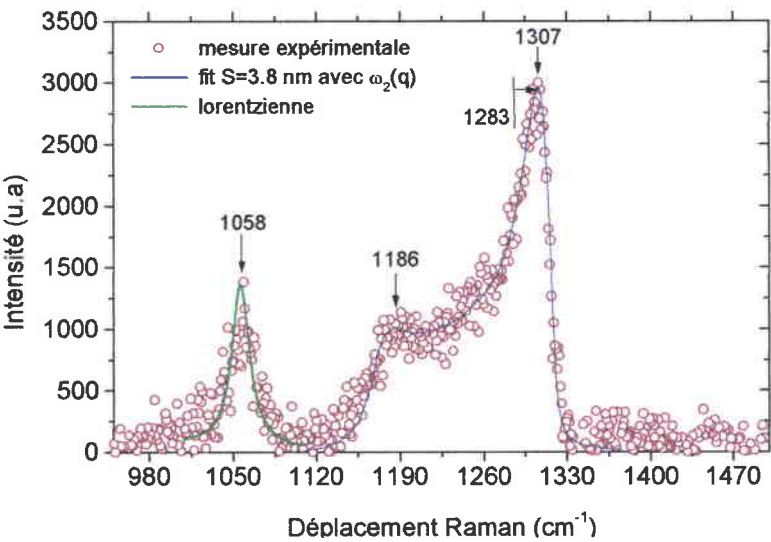


Figure IV.48: Spectre Micro-Raman d'une couche épaisse de c-BN (BN-HPHT) auquel on a utilisé une simple lorentzienne pour simuler le mode TO (1058 cm^{-1}) et le modèle de corrélation spatiale pour le mode LO (1186 et 1307 cm^{-1}).

La figure IV.48 montre le spectre de l'échantillon BN-HPHT épais à partir duquel plusieurs informations peuvent être retrouvées comme la taille des cristallites et la branche optique associés. En effet, l'ajustement du mode LO à 1307 cm^{-1} nous permet de remonter à la branche optique calculée et représentée en figure IV.47 ($\omega_2(q)$). Quant au facteur S, il est représentatif de la taille des cristallites.

- Films de catégorie 1

Ils sont très semblables à ceux observés sur le film BN-HPHT et ne seront donc pas détaillés.

- Films de catégorie 2

Pour l'exemple, nous avons effectué les calculs sur le film BN412. En simulant la réponse d'un film mince de (c-BN avec le coefficient $S=0,36\text{ nm}$), on retrouve dans un premier temps uniquement la bande centrée vers 1220 cm^{-1} (figure IV.49, courbe 1). En fonction du déplacement fréquentiel que l'on évalue par rapport à l'expérience, on peut remonter à une relaxation éventuelle de la contrainte dans le film d'après Sanjurjo et al.²³. En effet, le déplacement fréquentiel du mode LO aurait une pente de $3,45\text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$. En conséquence on pourrait estimer le déplacement en fréquence par rapport à la théorie.

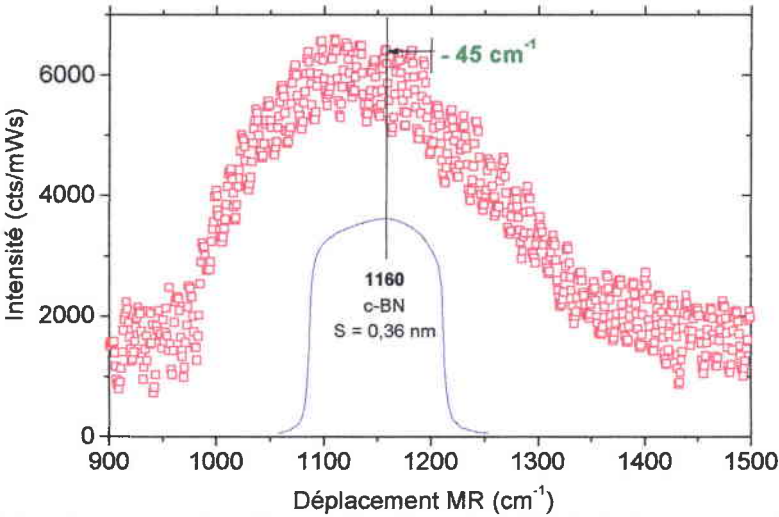


Figure IV.49: Simulation du spectre micro-Raman d'un film mince de c-BN obtenu par MWPACVD RF bias, pour des échantillons dont la taille cristallite est plus faible.

Nous traçons dans un premier temps la courbe théorique d'un film mince nanocristallin (S très petit). Puis, nous décalons volontairement la courbe théorique afin d'ajuster au mieux la courbe expérimentale. Ce décalage en fréquence que l'on s'est imposé nous permet d'estimer la contrainte intrinsèque dans le film de l'ordre d'une dizaine de GPa. Cette valeur très élevée est à prendre avec précaution. En effet, l'ajustement du spectre expérimental peut être faite avec une courbe théorique dont la position peut être modulée en fréquence, faussant de la même la valeur de la contrainte ainsi déduite.

V - Analyse par ellipsométrie spectroscopique dans le visible

Une étude a été entreprise sur les propriétés optiques du film c-BN BN310 par cette technique optique. Nous retrouvons des résultats analogues à ceux de la littérature notamment un indice de réfraction de 2,1 à 632,8 nm. Les propriétés optiques des films minces de c-BN semblent identiques aux films épais, ou au nitrure de bore cubique massif.

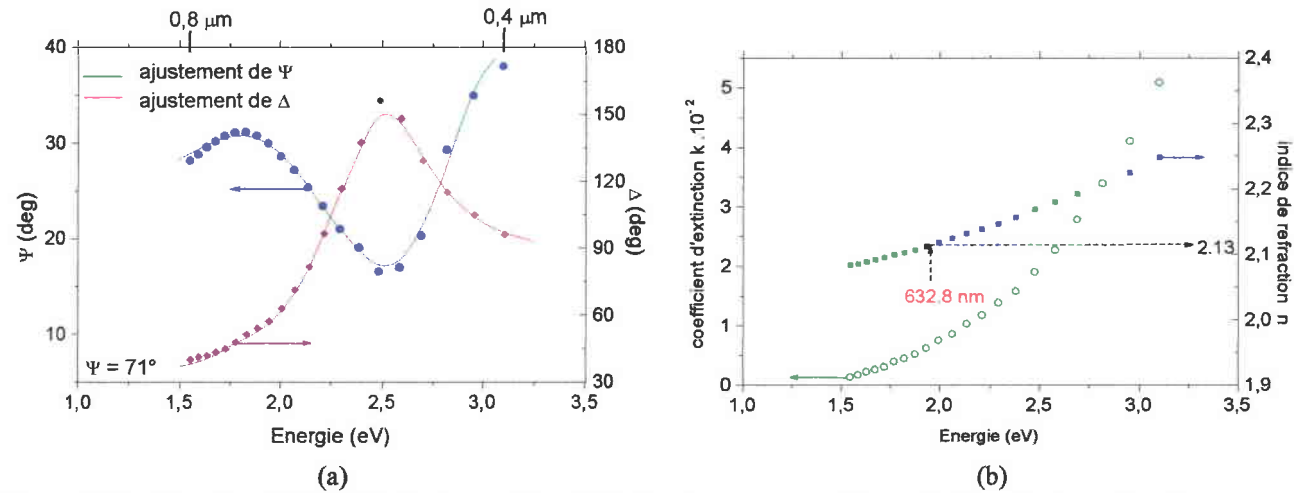


Figure IV.50: Film de c-BN BN310 (épaisseur 85 nm) (a) Représentation graphique de Ψ et de Δ , en fonction de l'énergie des photons incidents; (b) Calculs des constantes optiques dans le visible d'un film de c-BN de 85 nm.

L'épaisseur déduite de la méthode ellipsométrique est de 85,3 nm et corrobore bien les résultats obtenus par l'épaisseur déduite des mesures IR (91 nm).

On peut aussi conclure, vu la faible valeur de k , à la bonne transparence optique du film dans la gamme de longueur d'onde étudiée.

VI - Analyse de surface

VI - 1. Analyse AFM de la surface d'un film de nitrure de bore cubique

Pas de morphologie particulière à constater sur la photo AFM de la **figure IV.50**, si ce n'est sa faible rugosité avec 1,78 nm d'amplitude entre extremums et une rugosité moyenne de l'ordre de 0,18 nm, ce qui traduit la faible rugosité vu que le paramètre de maille "a" est de 0,66 nm.

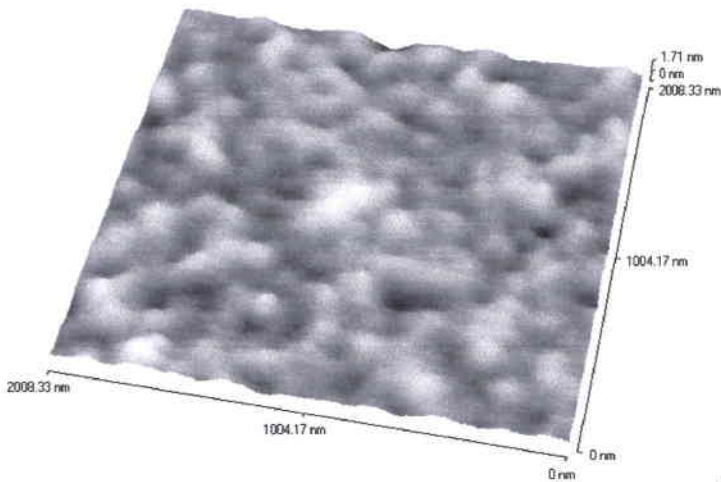


Figure IV.51: Image AFM de la surface d'une couche de c-BN.

VI - 2. Analyse AFM de la surface d'un film de nitrure de bore hexagonal

Notons la faible rugosité de cet échantillon de h-BN de 2 ans d'âge avec 3,75 nm crête à crête et une rugosité moyenne de 0,43 nm (en comparaison avec les paramètres de maille $a = 0,25\text{nm}$ et $b = 0,66\text{nm}$).

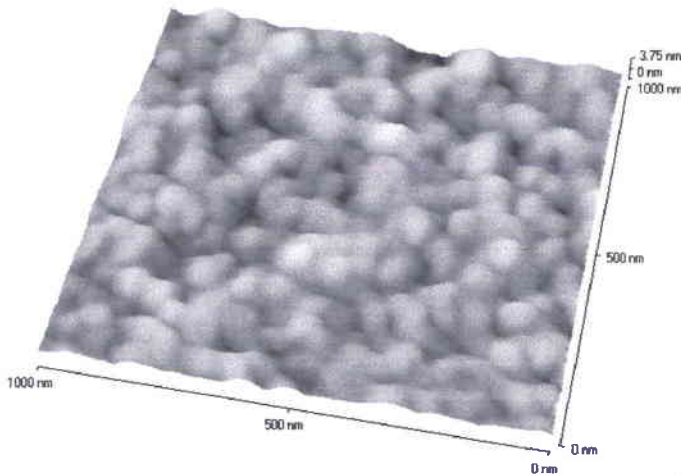


Figure IV.52: Image AFM de la surface d'une couche de h-BN.

VII - Analyse physico-chimique: XPS appliqué à h-BN et à c-BN

Des mesures par XPS sur des films minces de h-BN et c-BN ont été effectuées pour évaluer la composition chimique des films élaborés.

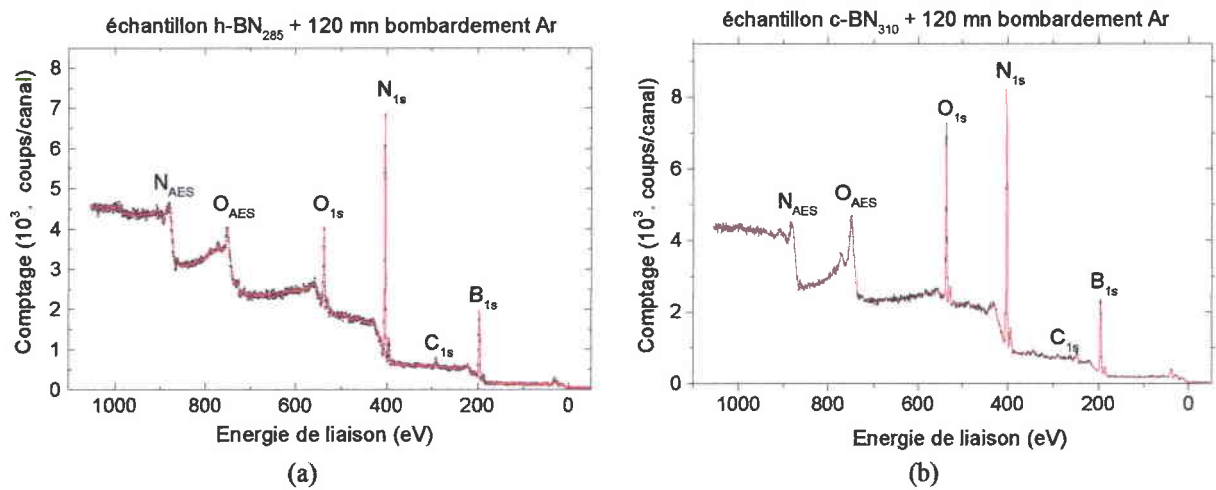


Figure IV.53: Spectres XPS d'un film de h-BN BN285 (a) et c-BN BN310 (b).

La figure IV.53 présente les spectres XPS de deux échantillons typiques de h-BN et c-BN. Les pics caractéristiques des espèces présentes dans nos films, pour h-BN et c-BN, sont répertoriés dans le tableau IV.6.

Composition (%)	h-BN	Energie de liaison (eV)	c-BN	Energie de liaison (eV)
N _{1s}	45,2	404	39,1	403,3
B _{1s}	47,1	196,8	41,8	195,4
O _{1s}	6,5	538,4	18,2	537,7
C _{1s}	1,13	290,6	0,83	289,9
N/B	0,96		0,94	

Tableau IV.6: Energies de liaisons associées aux espèces chimiques pour chaque phase considérés h-BN et c-BN.

Les figures IV.54 montrent les pics BN B(1s) et N(1s). Ces pics Les pics présentent une différence appréciable représentatif de l'environnement chimique de ces atomes dans la structure c-BN ou h-BN. Dans le cas de h-BN, les électrons π peuvent être observées.

Les mesures XPS montrent que la couche est composée en majorité d'azote et de bore, liés sous forme de nitrure de bore et sont stœchiométriques. Mais, pour certains films, on a un déficit en azote et on constate également que le film contient alors une proportion non négligeable d'oxygène.

La décomposition des pics nous a permis d'établir un certain nombre d'hypothèses sur la composition du film.

Composante	Energie* eV	Δ ** (eV)	Attribution envisagée
N _{1s}	397,1		B-N
	400,8	2	N-O/C-N/C=N
B _{1s}	188,0	-2,3	B-B
	190,3		B-N
	192,1	1,8	B-O
C _{1s}	282,3	-2,3	
	283,2		C-H/C-C
	287,0	2,4	C-O/C=O/C-N/C=N
	288,9	4,3	CH=O
O _{1s}	530,9	2,3	O=
	532		O-

*En gras sont indiquées les positions des pics les plus intenses.
**Décalage par rapport au pic principal.

Tableau IV.7: Attributions possibles des différents pics en XPS pour le BN.

Pour c-BN, les films déposés sont composés majoritairement de liaisons B-N sous forme de nitrure de bore cubique. L'analyse XPS démontre l'absence de liaisons de type B-C (186,7 eV).

VIII - Conclusion

La technique UV-Visible nous a renseigné sur la bonne qualité des couches élaborés et que la majorité des films sont stœchiométrique (déterminé par XPS). Cependant, pour les grandes vitesses de dépôts, les films se sont révélés moins denses, voir poreux. Aussi, nous avons pu constater que plus l'échantillon présentait un déficit en azote, plus son gap optique diminue.

La technique infrarouge nous a permis de déterminer l'épaisseur des films de h-BN et c-BN. Que l'on a déduit leurs constantes optiques. Dans le cas de film composé d'un mélange de phase, il est possible de quantifier les proportions des phases correspondantes.

En travaillant sous incidence oblique, nous avons établi des méthode pour discriminer de manière plus précise la phase cubique par rapport à l'hexagonale au moyen du mode LO.

Nous avons utilisé une fonction de la permittivité diélectrique effective, qui nous a permis de connaître avec précision l'orientation de l'axe optique. Ce qui nous permet aujourd'hui de

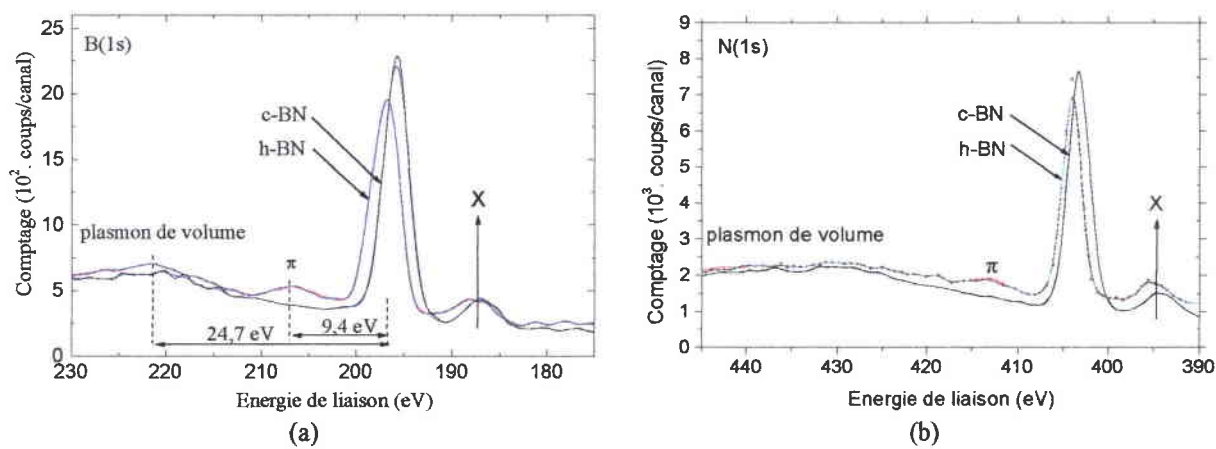


Figure IV.54: Spectres XPS d'un film de BN B(1s) (a) et N(1s).

Le pic X, toujours présent dans chaque spectre, est représentatif du pic principal puisque aucun filtre n'a été utilisé au cours de la manipulation. Elle n'a pas de sens physique.

Les résultats sont similaires de ceux de D.H Berns et *al.*⁵⁵ pour les pics N_{1s} ou B_{1s}.

L'énergie des plasmons de volume déterminées sur le figure IV.54 correspond à 24,7 eV. Cette valeur est similaire à celle trouvée par Mc Kenzie et *al.*⁵⁶ en corrélation avec une contrainte intrinsèque au film de c-BN inférieure à 2 GPa. Cette valeur de la contrainte corrobore bien nos résultats obtenus par interférométrie de Newton.

Cependant, chaque pic peut présenter des décalages et peut être décomposé de façon plus précise. Ceci permet de déterminer le type de liaisons possibles avec d'autres atomes d'impuretés. La figure IV.55 donne un exemple de telle décomposition réalisée sur l'un de nos échantillons.

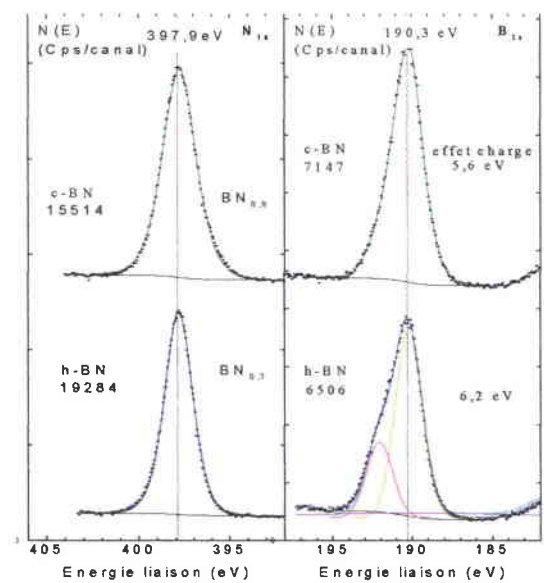


Figure IV.55: Exemple de décomposition du spectre d'un film mince de h-BN (BN295), de qualité moindre.

contrôler l'orientation préférentielle de l'axe optique "c" au cours de la croissance de h-BN. Enfin, la technique Raman nous a permis d'estimer qualitativement la taille des cristallites composant les matrices h-BN ou c-BN. Les films se sont révélés pour la majorité d'entre eux, nanocristallins. Un premier essai de la quantification de la contrainte intrinsèque au film à l'aide du modèle de corrélation spatial.

Enfin, nous sommes en mesure aujourd'hui de mieux interpréter les spectres microRaman en tenant compte de l'effet de la taille des cristallites sur le spectre mesuré.

Les techniques d'analyses optiques IR et MR, développées et mises au point dans ce chapitre, serviront à évaluer la qualité des films obtenus.

Références bibliographiques

- ¹ J.C. Manificier et al. "a simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film", Journal of physics E (1976) 1002-1004
- ² M. McClain et al. "An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves", Computers in physics (1991)
- ³ P. Nagels, E. Sleetx, R. Callaerts, E. Marquez, J.M. Gonzalez, A.M. Bernal-Oliva, Solid State Comm. **102**(7) (1997) 539-543.
- ⁴ J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Stat. Solid., **15** (1966) 627.
- ⁵ C.W. Ong, K.F. Chan, C.L. Choy, Thin Solid Films **388** (2001) 217-225.
- ⁶ D.M. Hoffman and al. "Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05-10 eV", Physical Review B **30**(10) (1982) 6051-6056.
- ⁷ M.S. Nakhmanson, V.P. Smirnov, Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) **13** (1971) 905 (Soviet Phys.-Solid State **13**, 752 (1971)) ; **13**, 3288 (1971) [**13**, 2763 (1972)].
- ⁸ D.R. McKenzie, W.G. Sainty, D. Green, in *Synthesis and Properties of Boron Nitride*, Mat. Science Forum **54&55**, edited by J. J. Pouch and S. A. Alterovitz, Trans Tech Publications, Zürich, Switzerland (1990) 201.
- ⁹ G.L. Doll, Raman and IR Reflection Spectra of BN. The Properties of Group III Nitrides (1994) 241-248.
- ¹⁰ T. Sato, Proc. Japan Acad. **61B** (1985) 459.
- ¹¹ J. Liu Y.K. Vohra, T.J.T., S.S. Vagarali, Phys. Rev. **B51** (1995) 8591.
- ¹² D.W. Berreman, Phys. Rev. **130** (1963) 2193.
- ¹³ C.J. Mogab J. Electrochem. Soc. **120** (1973) 932.
- ¹⁴ G.O. Jones, D.H. Martin, P.A. Mawer and C.H. Perry, Proc. Roy. Soc. **A261** (1961) 10.
- ¹⁵ P.J. Gielisse, S.S. Mitra, J.N. Plendl, R.D. Griffis, L.C. Mansur, R. Marshall, E.A. Pascoe, Phys. Rev. **155** (1967) 1039.
- ¹⁶ M.I. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, et al., Phys. Rev. **B52** (1995) 8854.
- ¹⁷ K. Kozima, W. Suetaka, N. Schatz, J. Opt. Soc. Am. **56** (1966) 181.
- ¹⁸ P. Scheible, A. Lunk, Thin Solid Films **364** (2000) 40.
- ¹⁹ Djouadi Mohamed Abdou, Thèse de doctorat, Orsay 1993.
- ²⁰ Mirkarimi et al.
- ²¹ Kuhr et al., Diamond & Related Materials **4** (1995) 375-380.
- ²² D.R. McKenzie, D.J.H. Cockyne, D.A. Muller, M. Murakawa, S. Miyake, S. Watanabe, P. Fallon, J. Appl. Phys. **70** (6) (1991) 3007-3012.
- ²³ J.A. Sanjuyjo, E. Lopez-Cruz, P. Vogl, M. Cardona, Physical Review B, **28**(8) (1983) 4579.
- ²⁴ R. Geick and C. H. Perry, Phys. Rev. **146** (1966) 543.
- ²⁵ S. Jäger, K. Bewilogua et C. P. Klages, Thin Solid Films, **245**, 50, (1994).
- ²⁶ K. Kozima, W. Suetaka, N. Schatz, J. Opt. Soc. Am., **56** (1966) 181.
- ²⁷ E. Franke, M. Schubert, H. Neumann, T.E. Tiwald, D. Thompson, J.A. Woollam, J. Hahn, F. Richter, J. Appl. Phys., **82**(6) (1997) 2906-2911.
- ²⁸ K.-L. Barth, A. Lunk, Surface and Coatings Technology **74-75** (1995) 110-117.
- ²⁹ M.C. Polo, M. Ben el Mekki, J. L. Andujar, N. Mestres, J. Pascual, Diamond & Related Materials **6** (1997) 1550-1554.
- ³⁰ J.A. Zapien, R. Messier, R.W. Collins, Diamond & Related Materials, soumis (2001).
- ³¹ M. Schubert, B. Rheinlander, E. Franke, H. Neumann, J. Hahn, M. Roder, F. Richter, Appl. Phys. Lett. **70** (1997) 1819.

³² Communication privée.

³³ A. El Yadouni, A. Soltani, P. Thévenin, A. Boudrioua, A. Bath, J. C. Loulergue, *Optical Materials*, **17** (2001) 319-322.

³⁴ D.M. Hoffman, G.L. Doll, P.C. Eklund, *Physical Reviews B* **10** (1984) 6050-6056.

³⁵ R. J. Nemanich, S. A. Solin and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 6348.

³⁶ O. Brafman, G. Lengyel, S.S. Mitra, P.J. Gielisse, J.N. Plendl, L.C. Mansur, *Sol. State Comm.* **6** (1968) 523.

³⁷ A.I. Lukomskii, V.B. Shipilo, E.M. Shishonok, N.G. Anichenko, *Phys. Stat. Sol. A* **102** (1987) K137.

³⁸ H. Herchen, M.A. Capelli, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 14193.

³⁹ E. Knittle, R.B. Kaner, R. Jeanloz, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12149.

⁴⁰ T. Werninghaus, M. Friedrich, J. Hahn, F. Richter, D.R.T. Zahn, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 612.

⁴¹ W.D. Halverson, T.G. Tetreault, J.K. Hirvonen, *Mat. Sci. Forum* **54&55** (1990) 71.

⁴² T. Werninghaus, M. Friedrich, J. Hahn, *Phys. Stat. Sol. A* **154** (1996) 269.

⁴³ T. Werninghaus, M. Friedrich, J. Hahn, F. Richter, D.R.T. Zahn, *Diam. Relat. Mater.* **6** (1997) 612.

⁴⁴ F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona, *Phys. Rev. B* **5**(2) (1972) 580-589.

⁴⁵ H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, *Solid State Communications* **39** (1981) 625-629.

⁴⁶ M. Yoshikawa, Y. Mori, M. Maegawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, *Appl. Phys. Lett.* **62**(24) (1993) 3114-3116.

⁴⁷ P. Parayanthal, F.H. Pollak, *Phys. Rev. Lett.* **52**(20) 1822-1825.

⁴⁸ G.L. Doll, Raman and IR Reflection Spectra of BN. The Properties of Group III Nitrides, (1994) 241-248.

⁴⁹ W.J. Zhang, S. Matsumoto, *Appl. Phys. A* (2000), Rapid Communication.

⁵⁰ T. Klotzbucher, M. Mergens, D.A. Wesner, E.W. Kreutz, *Surface and Coatings Technology* **100-101** (1998) 388-392.

⁵¹ H. Saitoh, W.A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **58**(20) (1991) 2228-2230.

⁵² T. Werninghaus, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, *Phys. Stat. Sol. A* **70** (1997) 958.

⁵³ T. Werninghaus, J. Hahn, F. Richter and D. R. T. Zahn, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 958.

⁵⁴ M. Ben el Mekki, M.A. Djouadi, E. Guiot, V. Mortet, J. Pascallon, V. Stambouli, D. Bouchier, N. Mestres, G. Nouet, *Surface and Coatings Technology* (1998).

⁵⁵ D.H Berns, M.A. Cappelli, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(19) (1996) 2711-2713.

⁵⁶ Mc Kenzie, D. Muller, B.A. Pailthorpe, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(6) (1992) 773-776.

Chapitre V

*Propriétés électriques
des films minces de
nitrure de bore*

Introduction

De part ses caractéristiques intrinsèques permettant d’obtenir des propriétés remarquables, le nitrure de bore intéresse nombre de chercheurs et d’industriels, notamment en tant que films minces en vue d’applications dans le domaine de l’électronique. Cependant les propriétés électroniques du BN à l’état massif sont encore mal connues, et peuvent en plus, dans le cas des films minces, varier amplement selon la technique de dépôt employée.

Afin d’avoir une meilleure idée des propriétés électriques de nos films, quant à leur application dans des dispositifs SAW ou en tant que détecteur nucléaire, une étude plus approfondie a été entreprise.

L’objet de ce chapitre est, en conséquence, de présenter et d’analyser les caractéristiques électriques de nos couches minces.

Afin d’atteindre ces objectifs, nous avons réalisé des structures tests à partir de capacités MIS (Métal/Isolant/Semiconducteur) ou MIM (Métal/Isolant/Métal), le nitrure de bore étant l’isolant électrique (cf. chapitre II, IV-2.1). Deux types de mesures électriques ont été mis en oeuvre :

- i) Des mesures capacité-tension, en hautes et basses fréquence (HF et BF)
- ii) Des mesures courant-tension en fonction de la température et du taux d’humidité.

I - Mesures capacité-tension C(V)

Le **tableau IV.1** résume quelques informations sur la constitution des structures test élaborées.

Substrat semiconducteur	Electrodes métalliques
Silicium dopé p au bore Orientation <100> Résistivité 5 à 14 Ω .cm Epaisseur: 450 à 550 μ m	Or (Au) évaporé avec 200 nm d’épaisseur Surface de grille : 0,0018 cm ² - 0,0063 cm ²

Tableau IV.1 : Données relatives aux structures MIS.

Pour ces structures, nous n’avons pas pu utiliser la méthode quasi-statique (QS) à cause de courants de fuite encore trop importants, et pour ce qui concerne ce paragraphe I.1, nous ne présentons donc que des mesures hautes fréquences (HF). Les mesures capacité-tension effectuées sur nos structures MIS (Au/h-BN/p-Si) ont mis en évidence de grandes variations dans leur comportement.

La **figure IV.1** illustre cette diversité : sur la figure (a), on observe une hystérésis importante et sur la figure (b) des croisements avec sens de parcours opposés.

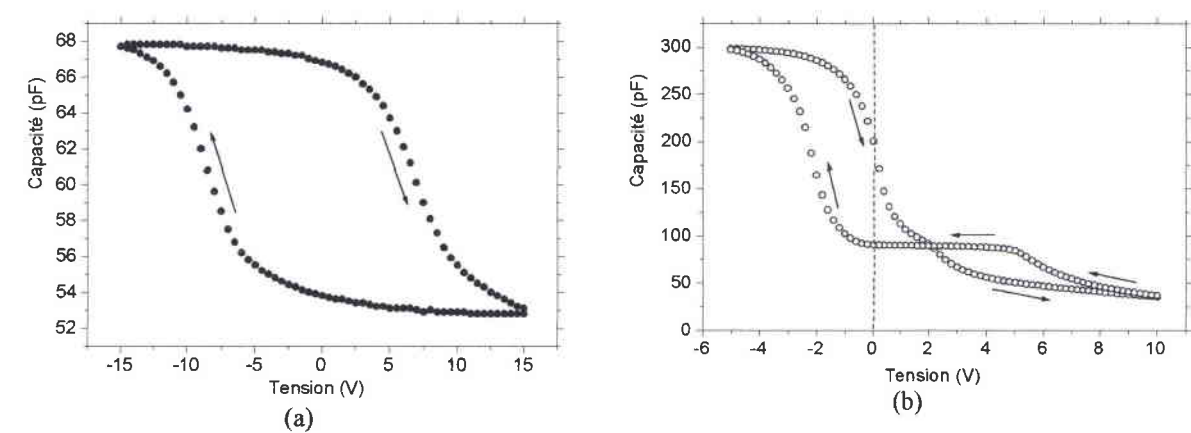


Figure V.1: Caractéristiques C(V) de deux échantillons h-BN/Si : (a) largeur de l’hystérésis, (b) sens de parcours opposés.

Une MIS réelle est caractérisée par la capacité de l’isolant à qui il faut rajouter en parallèle une capacité C_{es} et une conductance G_{es} variables, qui rendent compte de la présence des charges électriques supplémentaires dans la structure à l’interface isolant/SC et dans le SC.

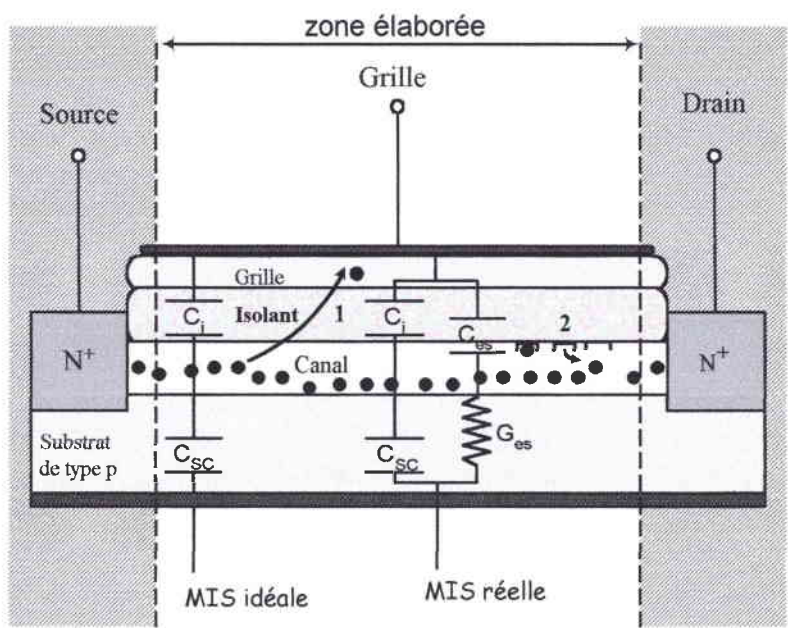


Figure V.2: Représentation schématique d'un transistor MISFET, avec la représentation électrique de la structure idéalisée MIS et de la structure MIS réelle. (• porteurs de charges).

La figure V.2 représente le schéma d’un transistor MISFET avec la structure test MIS qui correspond sur ce schéma à la partie “zone élaborée”. Lorsqu’une tension est appliquée à la capacité réelle, une émission ou une capture de porteurs de charges se produit par ces états électroniques supplémentaires et conduisent à des variations sur l’allure des caractéristiques électriques.

La capacité totale s’en trouve alors modifiée par rapport à la structure MIS idéale. Il en découle un décalage et un étirement de la courbe de la capacité mesurée, comparée à la

capacité théorique de la structure idéale. C'est pourquoi, cette mesure permet de déterminer quantitativement l'importance des charges présentes dans nos structures.

Dans une structure MIS idéale, on considère qu'il n'y a pas d'états d'interfaces, pas de charges dans l'isolant, qui est supposé parfait, et que les travaux de sortie du métal et du semiconducteur sont identiques.

Dans une structure MIS réelle, on distingue les charges piégés à l'interface entre l'isolant et le semi-conducteur (SC), et les charges dans l'isolant.

- Le piégeage et le dépiégeage des porteurs par les états d'interface conduisent à un étirement des caractéristiques $C(V)$ mesurés selon l'axe des tensions.
- Les charges fixes dans l'isolant se traduisent par une translation des courbes $C(V)$ parallèlement à l'axe des tensions.
- La présence éventuelle des charges mobiles dans l'isolant, contribue aussi à la déformation des caractéristiques $C(V)$.

Les phénomènes d'hystérésis observés sont caractéristiques de la différence de capture ou d'émission des porteurs par les états d'interfaces, et du déplacement éventuel du barycentre des charges mobiles dans l'isolant.

La méthode de Terman, qui est simple et rapide d'emploi, se base sur la comparaison de pente entre la caractéristique $C(V)$ mesurée en HF et la courbe $C(V)$ idéale pour déterminer la densité des états d'interface. Cette méthode suppose qu'on est en régime de haute fréquence, c'est-à-dire nécessite qu'aucun état d'interface n'arrive à suivre le signal alternatif. De plus, le calcul de la courbe théorique suppose que le profil de dopage dans le SC soit constant. Cette méthode donne une évaluation acceptable de la densité des états d'interface, si la contribution des ions mobiles de l'isolant reste négligeable, au cours de la mesure.

Nous allons utiliser les mesures capacité-tension afin de quantifier les défauts à l'interface isolant/SC et la résistivité de l'isolant.

I - 1. Film mince de h-BN

Les caractéristiques $C(V)$, aux polarisations croissantes et décroissantes, ne sont pas superposées et présentent une hystérésis qui varie avec la vitesse de balayage en tension.

Les résultats obtenus pour l'échantillon BN233 sont reportés sur la [figure V.3](#).

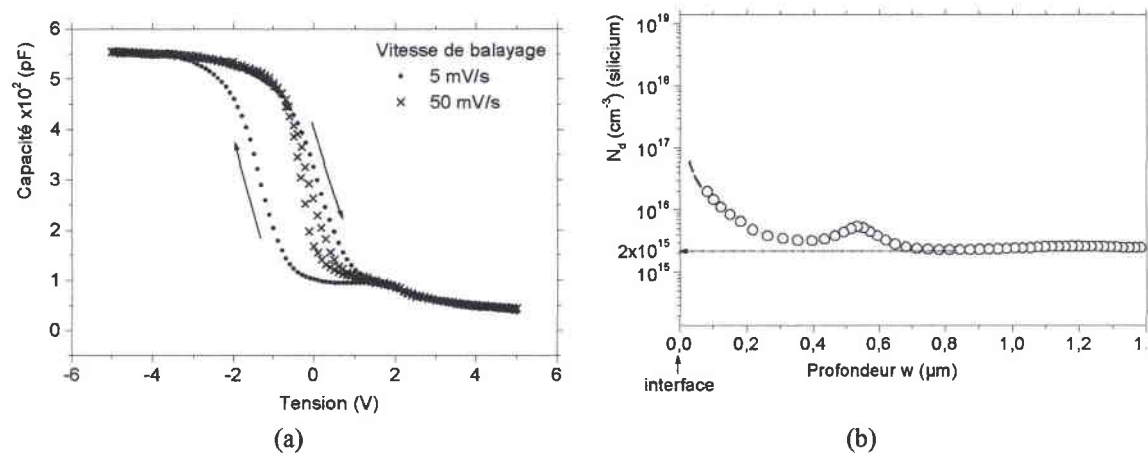


Figure V.3: (a) C(V) effectué à une fréquence de 1 MHz pour deux vitesses de balayage, 5 et 50 mV/sec ; (b) Calcul du profil de dopage (du SC dopé p, cf. tableau IV.1).

L’annulation à certaines vitesses de balayage, ici autour de 50 mV/s, de l’hystérésis ou son changement de sens de parcours, montre qu’il peut y avoir compensation entre l’effet des ions mobiles dans l’isolant et celui des charges à l’interface.

La figure V.3b montre le profil de dopage évalué à partir des mesures C(V). Ces résultats indiquent un profil de dopage pratiquement uniforme et dont la valeur correspond aux indications du fabriquant.

L’épaisseur de l’isolant a été déterminé par mesures IR (cf. chapitre IV) et, combinée avec la mesure de la capacité en accumulation, on peut évaluer la constante diélectrique de h-BN (à 1 MHz). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.2. La constante diélectrique étant connue, la capacité mesurée en accumulation nous fournit une épaisseur de 65,8 nm, en bon accord avec celle déterminée par nos mesures IR.

Epaisseur de l’isolant	67,3 nm
Permittivité diélectrique (à 1 MHz)	$\epsilon_r = 6,55$
Résistivité (entre 2 et 5 V)	$\rho \sim 1,6 \times 10^{14} \Omega.cm$
Densité moyenne des états d’interface	$\langle D_{it} \rangle \sim 7 \times 10^{11} eV^{-1}.cm^{-2}$

Tableau V.2: Résultats obtenus pour l’échantillon BN233.

Des mesures comparables sur plusieurs échantillons, ont conduit à des valeurs minimales de l’ordre de $4 \times 10^{11} eV^{-1}.cm^{-2}$ pour la densité des états d’interfaces, ce qui est relativement comparable aux valeurs déjà obtenues au laboratoire avec BN/InP.

On peut en conclure que la qualité de l’interface devrait être améliorée, et qu’elle est en moyenne une à deux décades plus mauvaise que pour les structures de type SiO₂/Si.

I - 2. Films minces de c-BN

Afin d’évaluer la qualité de nos films minces de c-BN et de quantifier les pièges présents à l’interface BN/Si, deux méthodes ont été utilisées dont les résultats pourront être comparés: la méthode quasi-statique qui a pu être employée avec succès, et la méthode de Terman.

La méthode C(V) quasi-statique (QS:“Quasi Static Method”) constitue une des principales techniques utilisées pour caractériser les états d’interface. Elle permet de déterminer D_{it} au voisinage du milieu de la bande interdite. Deux variantes de cette méthode existent :

- La méthode de Berglund¹ qui permet de calculer D_{it} et le potentiel de surface par comparaison de la capacité quasi-statique obtenue expérimentalement avec la courbe calculée théoriquement pour une capacité idéale².
- Castagné et Vapaille^{3,4,5} ont signalé qu’il est plus convenable d’utiliser la capacité haute fréquence comme courbe de référence au lieu d’utiliser un calcul théorique de la capacité quasi-statique. Ils ont aussi proposé la méthode de la rampe pour déterminer la capacité quasi-statique en mesurant le courant de déplacement circulant dans la structure MIS lorsqu’elle est soumise à une rampe de tension ce qui a donné un regain d’intérêt pour la méthode QS. C’est cette dernière méthode que nous avons utilisée.

La **figure V.3** représente les résultats des mesures C(V) QS effectuées sur l’échantillon BN310, ainsi que celles obtenues à 1 MHz. Pour comparaison, la courbe théorique C(V) idéale à haute fréquence y est aussi reportée. Sur la **figure V.4**, nous avons tracée le profil de dopage calculé à partir des mesures HF.

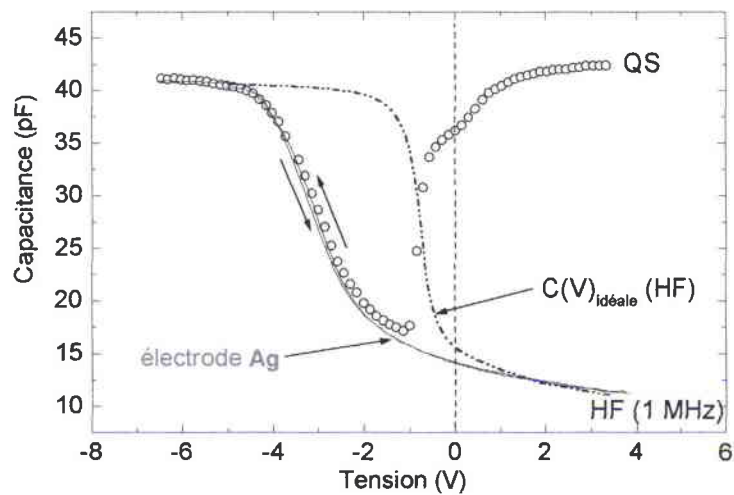


Figure V.3: Echantillon BN310: Mesures C(V) QS et HF (1 MHz), ainsi que C(V) HF théorique de la structure.

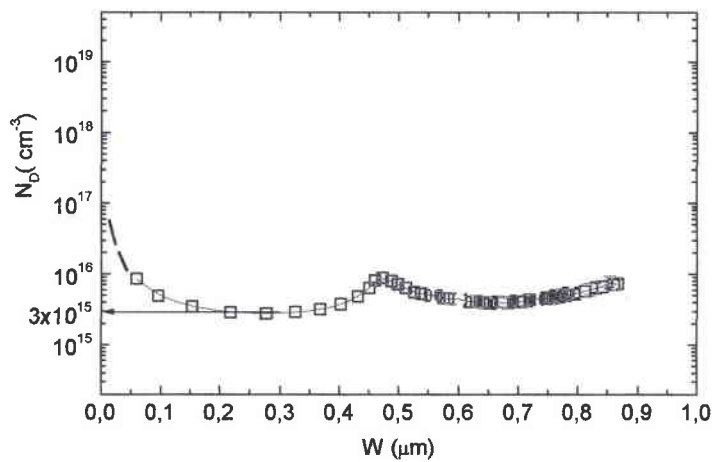


Figure V.4: Profil de dopage calculé pour l'échantillon BN310.

Ces résultats montre que le profil de dopage est peu affecté par le bombardement des espèces énergétiques lors du dépôt. De plus, l'hystérésis est très faible, ce qui a aussi été observé sur d'autres échantillons. Ceci, ajouté au fait d'avoir pu réaliser des mesures QS indique une qualité de l'isolant bien supérieure à celle de h-BN.

I - 3. Calcul de la densité d'états d'interfaces

La figure V.5 donne l'allure des densités d'états d'interface D_{it} obtenues à l'aide des deux méthodes. Les valeurs fournis par la méthode QS sont supérieures à celles de la méthode de Terman, mais à peu près du même ordre de grandeur.

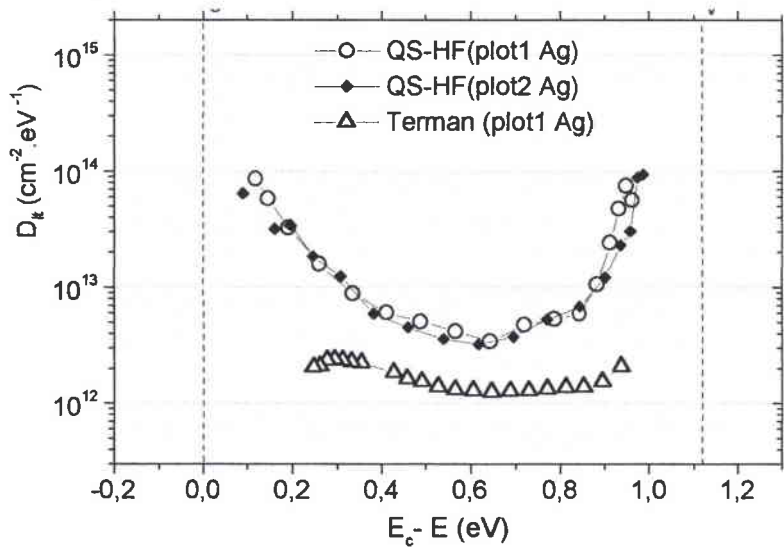


Figure V.5: Calcul de la densité des états d'interfaces pour une structure MIS selon la méthode de Terman et selon la méthode QS.

On trouve $D_{it} \geq 10^{12} \text{ cm}^{-2}.\text{eV}^{-1}$. Ces valeurs plutôt élevées résultent vraisemblablement de la présence d'espèces énergétiques bombardant la surface lors des premières étapes du dépôt. Ces mesures montrent que le c-BN pourrait être un isolant de bonne qualité pour des

dispositifs microélectronique, mais il est clair que le fort bombardement nécessaire à la croissance pour l'apparition de la phase cubique conduit à une interface dégradée. Une voie à explorer serait sans doute d'effectuer d'abord un dépôt doux de h-BN et ensuite seulement de favoriser la croissance de c-BN.

II - Mesures courant-tension I(V)

Dans un premier temps, il s'agit de suivre l'évolution du courant en fonction de la tension à température ambiante. Ces mesures donnent accès à la résistivité de l'isolant déposé.

II - 1. Résistivités des films minces de h-BN

Les figures V.6 (a) et (b) montrent des exemples de caractéristiques courant-tension obtenues pour des films plutôt épais ($\geq 1\mu\text{m}$). Des résultats similaires sont reportés sur les figures V.7 (a) et (b) pour des épaisseurs plus minces (typiquement de l'ordre de 100 nm).

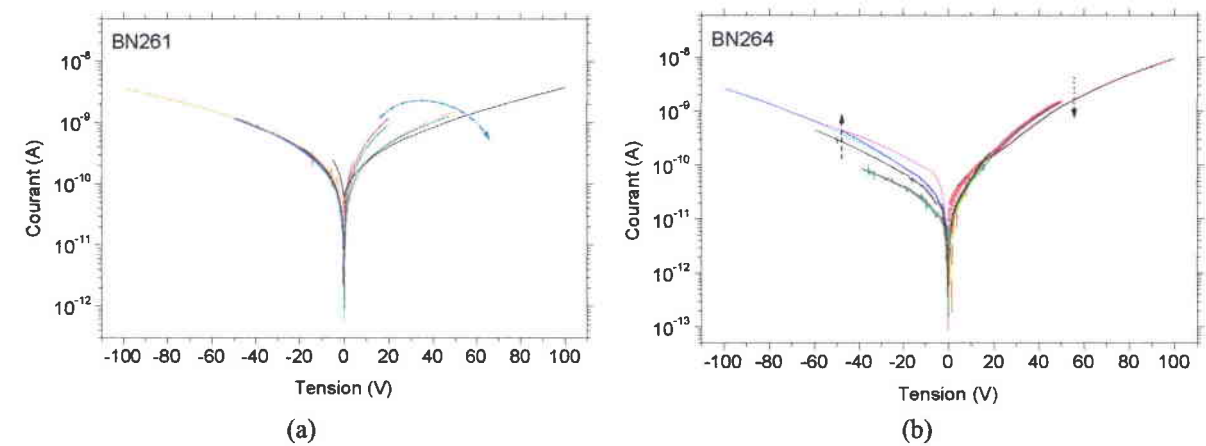


Figure V.6: Mesures I(V) successives pour des échantillons épais de l'ordre du micromètre.

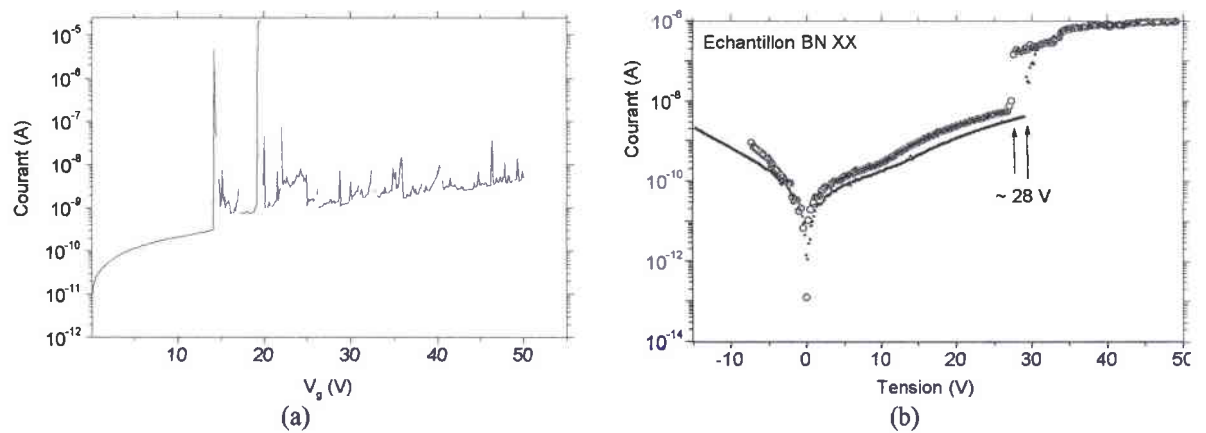


Figure V.7: Mesures sur des échantillons minces (de l'ordre de 100 nm); (b) Mesures sur deux plots différents d'un même échantillon.

On constate que des variations se produisent en fonction du temps. Pour les films minces, des discontinuités sont observées à des tensions relativement basses, et qui peuvent parfois être observées dans le cas des films épais mais à des tensions plus élevées.

Le tableau V.3 résume, pour quelques échantillons, les résistivités (cf. chapitre 2, IV 2.2), à partir des mesures courant-tension effectuées sur plusieurs jours.

Epaisseur (nm)	Electrode	N° plot	Résistivités (Ω.cm)			
			1 ^{er} jour	4 ^{ème} jour	5 ^{ème} jour	7 ^{ème} jour
136	Au BN218	1	4 10 ¹⁴	1,7 10 ⁶	3,1 10 ⁸	2,3 10 ¹³
		2	4,5 10 ¹⁴	3,5 10 ¹¹ 3,1 10 ⁷	4 10 ¹²	3,3 10 ¹⁴
3250	Cr BN324	1		1,3 10 ¹⁴	3 10 ¹⁴	1 10 ¹⁴
		2		1,3 10 ¹⁴	1,9 10 ¹⁴	1,3 10 ¹⁴
147	Al BN285	1	10 ¹⁴	5×10 ¹¹		
		2	3×10 ¹²	5,3×10 ¹³	8,9 10 ¹¹	
6440	Au BN295	1	3,6×10 ¹⁴	5,4×10 ¹³	1,4 10 ¹⁴	10 ¹⁴
		2	3×10 ¹³ 8,4×10 ¹⁰	3×10 ¹³ 8,4×10 ¹⁰	9,4 10 ¹³ 4,8 10 ¹¹	
		Entre 1 et 2	9,8×10 ¹³	5,4×10 ¹³	1,7 10 ¹⁴	8,6 10 ¹³
		Entre 1 et 3	1,1×10 ¹⁴ 4,6×10 ¹¹	3,1×10 ¹³ 8,9×10 ¹⁰	7,7 10 ¹³ 4,3 10 ¹¹	
	Al BN295	1	10 ¹³	3,1×10 ¹⁴		3,1×10 ¹⁴
		2	9,9×10 ¹²	1,8×10 ¹⁴		1,8×10 ¹⁴
110	Ag BN273	1	2,2×10 ¹⁴	2,1×10 ¹⁴	8,9×10 ¹²	7,8×10 ¹³
		2	4,1×10 ¹⁴	3,6×10 ¹⁴	2,2×10 ¹¹	2×10 ¹⁴

Tableau V.3: Evolution des résistivités de certains films minces de h-BN dans le temps.

Le tableau V.3 représente un exemple typique de mesures courant-tension faites sur des structures MIS, pour lesquelles l'épaisseur de l'isolant varie de 110 nm à 6,5 μm. Nous avons disposé sur chaque échantillon des électrodes métalliques différentes afin de connaître leur influence. Les mesures ont été effectuées sur plusieurs plots d'un même échantillon. Des mesures similaires ont été faites sur des structures MIMOS (Au/h-BN/ITO/SiO₂/Si) et sur des structures MIM.

Des comportements comparables ont déjà été observés depuis les années 1960, pour des diélectriques tels que SiO₂⁶ ou Al₂O₃⁷.

II - 2. Résistivités des films de c-BN

Des mesures similaires ont été faites sur des structures avec c-BN comme isolant, un exemple étant donné sur la figure V.8.

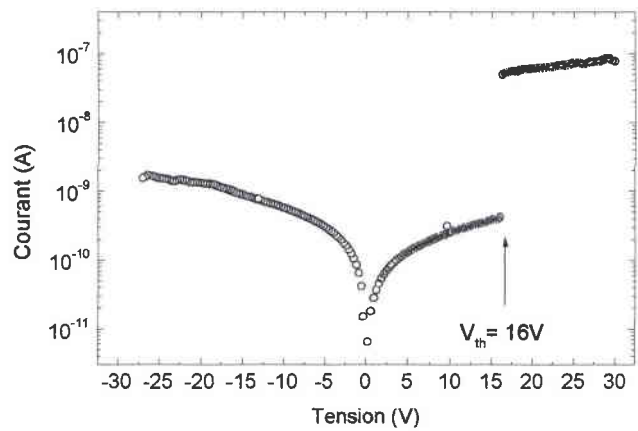


Figure V.8: Mesures I(V) pour la structure MIS BN310.

Epaisseur (nm)	Electrode	N° plot	Résistivités (Ω.cm)			
			1 ^{er} jour	4 ^{ième} jour	5 ^{ième} jour	7 ^{ième} jour
85	Au	1	4×10 ¹⁵	2,7×10 ¹³	3,6×10 ¹³	2,3×10 ¹⁵
		2	4,5×10 ¹⁵	10 ¹³	4×10 ¹⁴	3,3×10 ¹⁵
	Ag	1	2×10 ¹⁵	1,3×10 ¹⁴	3×10 ¹⁴	10 ¹⁴
		2	5,5×10 ¹⁵	9,3×10 ¹⁴	9×10 ¹⁴	1,3×10 ¹⁵

Tableau V.4: Exemple typique de mesures courant-tension faites sur l'échantillon BN310 avec 85 nm d'épaisseur.

Le tableau V.4 montre quelques résultats de résistivités déterminées entre 5 et 10 V. On observe aussi des instabilités pour les caractéristiques courant-tension, mais les valeurs de résistivité sont plus élevées et plus reproductibles que pour les films de h-BN.

II - 3. Conductivité électrique en fonction de la température

La figure V.9 montre la caractéristique I(V) de l'échantillon BN310 (c-BN) en fonction de la température. Plusieurs modèles ont été testés pour trouver le type de mécanisme de conduction et seul un courant limité par la charge d'espace comme décrit par Schmolla et al.^{8,9}, sous forme exponentielle, a permis un bon ajustement. De plus, à partir de ces données, il nous est possible de déterminer la conductivité électrique en fonction de la température et de remonter à l'énergie d'activation tout comme il est représenté figure V.10.

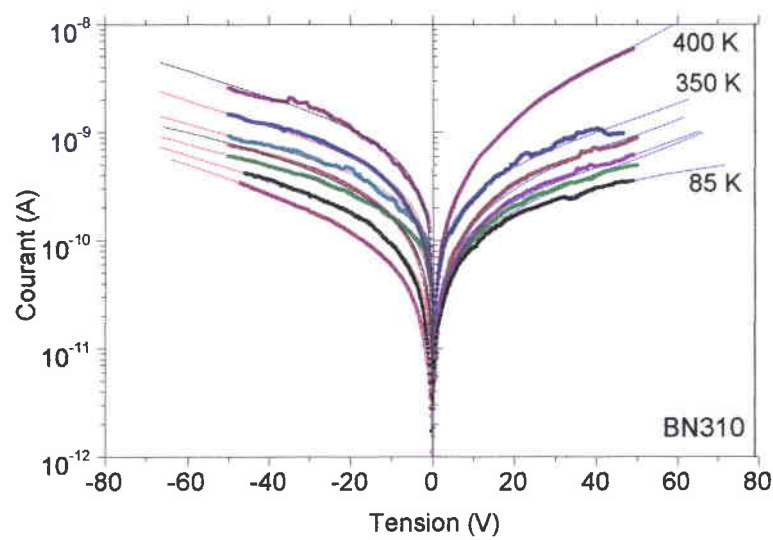


Figure V.9: Courbes I(V) d’une structure Ag/c-BN(90 nm)//Au avec la température comme paramètre simulé selon le modèle de Schmolla.

La figure V.10 montre la conductivité électrique en fonction de la température, sur des structures test de h-BN et c-BN ainsi qu’à titre comparatif, des résultats de produits à base de BN commercialisé tirés de la littérature.

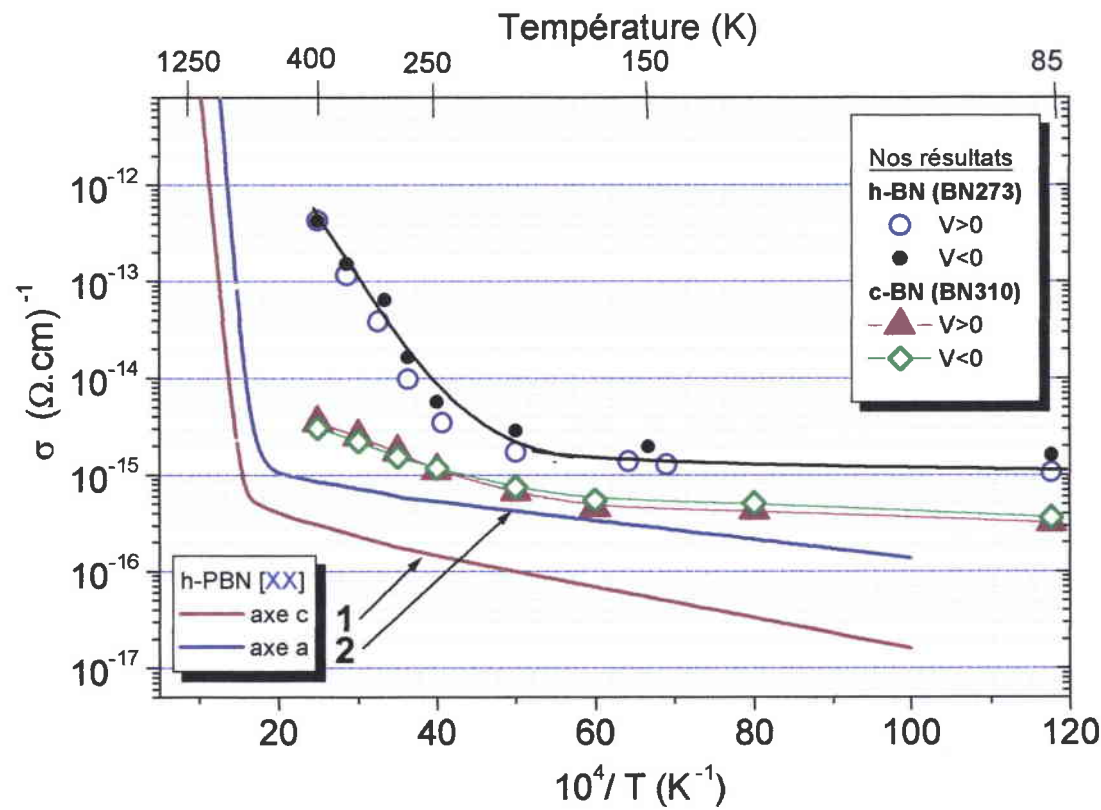


Figure V.10: Conductivité de deux de nos films minces (h-BN BN283 et c-BN BN310) en fonction de la température; Pour comparaison, les courbes correspondent à h-BN pyrolytique (h-PBN) tirées de la littérature sont reportées.

On peut distinguer sur les courbes de conductivité électrique en fonction de T^{-1} , deux pentes différentes qui changent autour de 250 K pour les films minces de h-BN, et autour de 200 K pour les films minces de c-BN. Entre 85 K et 400 K, on pourra donc ajuster la conductivité par une équation de la forme:

$$\sigma = \sigma_1 e^{\left(\frac{-E_1}{kT}\right)} + \sigma_2 e^{\left(\frac{-E_2}{kT}\right)}$$

Le **tableau V.5** regroupe des résultats représentatifs de nos films minces, avec les énergies d'activation E_1 et E_2 , ainsi que des valeurs correspondantes pour du BN de "référence"^{10,11}.

		T (K)	E_1, E_2 (eV)	σ_1, σ_2 ($\Omega.cm$) ⁻¹
h-BN film	V>0	85-400	0,015	5×10^{-11}
			0,0039	$1,4 \times 10^{-14}$
	V<0	85-400	0,17	$6,3 \times 10^{-11}$
			0,0055	2×10^{-13}
[Erreur ! Signet non défini.]	h-PBN*	<700	0,2	10^{-16}
	h-BN fritté*		0,2 – 1	10^{-10}
c-BN film	V>0	85-400	0,065	$2,5 \times 10^{-13}$
			0,079	10^{-16}
	V<0	85-400	0,063	2×10^{-13}
			0,082	10^{-14}
[12]	c-BN monocristallin*	500 – 900	0,09-0,17	–
	c-BN polycristallin*		0,23-0,7	–

Tableau V.5: Calculs des énergies d'activation et des conductivités à différentes températures et comparaison avec la littérature.

Différents auteurs ont essayé d'attribuer les énergies d'activations pour h-BN à des défauts tels que des vacances d'azote (V_N), des vacances complexes (V_{N-B} et V_{N-3B}), des vacances de bore V_{N-B} , etc... , ou des impuretés complexes avec des atomes de carbone^{13,14}, mais beaucoup d'incertitudes demeurent sur cette question^{Erreur ! Signet non défini.,15,16}.

Pour c-BN, les énergies d'activations reportées dans la littérature (cf. **Tableau V.5**) sont comprise entre 0,09 et 0,17 eV pour c-BN monocristallin¹⁷, et entre 0,23 et 0,7 eV pour c-BN polycristallin¹⁸.

Litvinov et al.¹⁹, par une technique ECR (pulvérisation magnétron assisté par ions), ont réalisé des structures In/c-BN/Si. Leurs films de c-BN, annoncés comme purs, c'est-à-dire non volontairement dopés, présentent des spectres IR très similaires (taux de c-BN, fréquence du mode TO, $\Gamma_{1/2}$) à nos films. Leurs films possèdent une conductivité de type p à $5 \times 10^{18} cm^3$, et une énergie d'activation de 0,06 eV très comparable à nos valeurs. Les résultats plus anciens

de Bam et *al.*¹², concernant les énergies d’activations dues à différents dopants, semblent exclure de nos couches une présence significative de C et de Si (énergies d’activations respectives de $\approx 0,35$ eV et $0,24$ eV), en accord avec nos résultats obtenus en XPS (*cf.* chapitre IV, VII).

III - Etude de l’influence du taux d’humidité sur le BN

$I(V) = f(RH)$ (RH : Humidité Relative)

Les multiples variations des caractéristiques $I(V)$ et $C(V)$ des films minces de nitrure de bore demandaient à être expliquées, alors même que ces structures ne connaissent aucune variation dans le temps autant qualitative que quantitative observable en infrarouge et Micro-Raman. Seule une étude détaillée sur l’influence de l’humidité de l’air ambiant pouvait expliquer ces perturbations. En effet, les plus grandes différences étaient mesurées entre l’été et l’hiver, ce qui laissé soupçonner une hypothétique influence de l’humidité sur les mesures électriques. L’influence de l’humidité sur nos échantillons s’est avérée d’autant plus perceptible que ces derniers présentaient des craquelures (échantillons du domaine 3, *cf.* chapitre 3, II-2). Pour illustrer cette observation, la figure V.11 montre une vue agrandie de la surface d’un échantillon de 3 ans d’âge où l’on observe l’adsorption puis la désorption de l’air humide dans la couche elle-même.

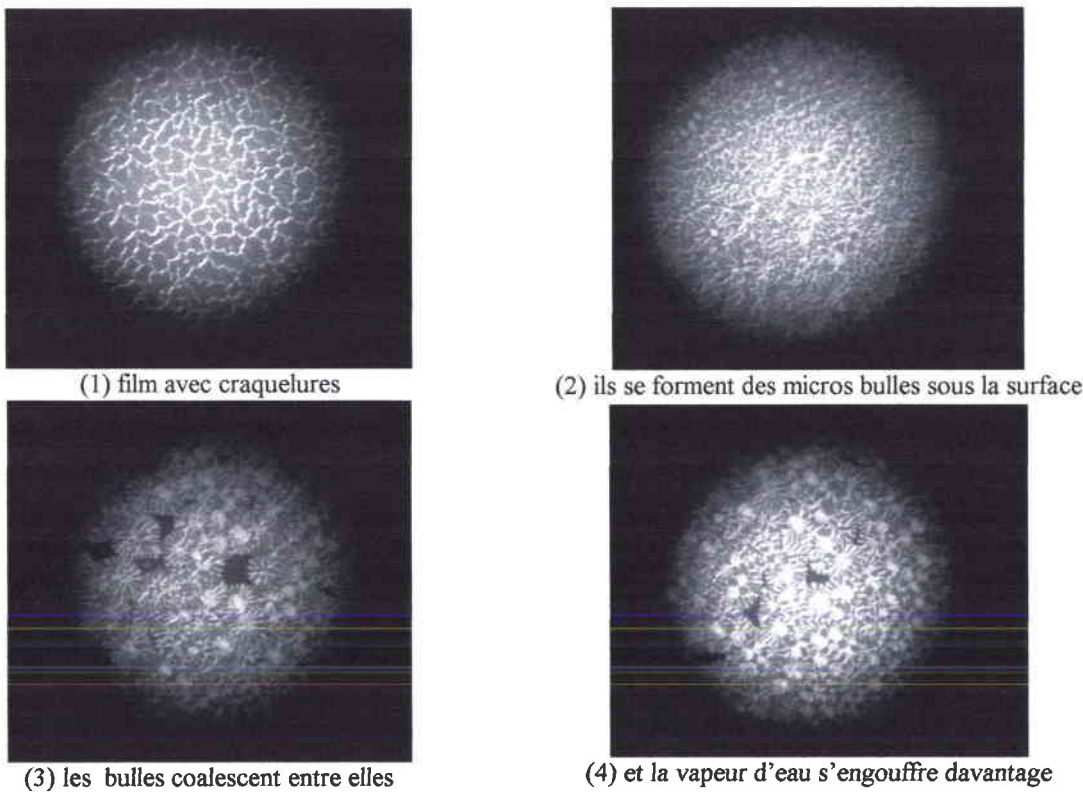


Figure V.11: Photos agrandie de l’adsorption et de la désorption de l’air humique de la surface d’un échantillon présentant des craquelures.

Si on remet l’échantillon à l’air sec, on revient à l’état (1).

III - 1. Résultats expérimentaux

III - 1.1 Films de h-BN sous humidité contrôlée

Dans un premier temps, on applique des rampes de tension, à des vitesses de balayage lentes ($\approx 0,2$ V/s- $0,5$ V/s), aux différentes structures à un taux d’humidité donné. On remarque que ces dernières présentent de très bonnes caractéristiques isolantes en air sec, souvent meilleur que 10^{14} Ω .cm pour les échantillons étudiés. Cependant cette même résistance diminue considérablement jusqu’à 7 décades lorsque le taux d’humidité RH passe à 100%. Les figures ci-dessous (V.12 et V.13) montrent quelques caractéristiques courant-tension typiques mesurées:

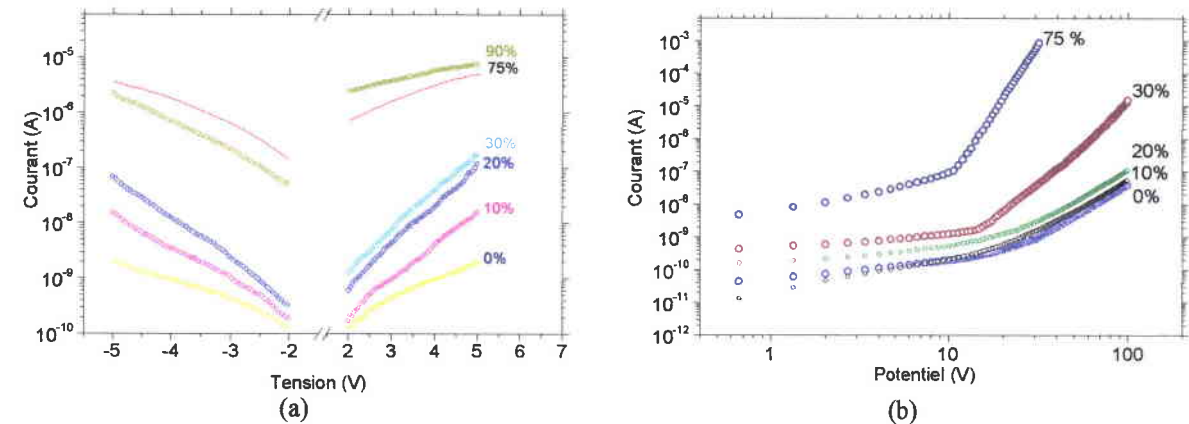


Figure V.12: Mesures courant-tension, en fonction du taux d’humidité RH pour l’échantillon :
(a) BN303 ayant pour épaisseur 75 nm.
(b) BN283 ayant pour épaisseur 5,4 μm.

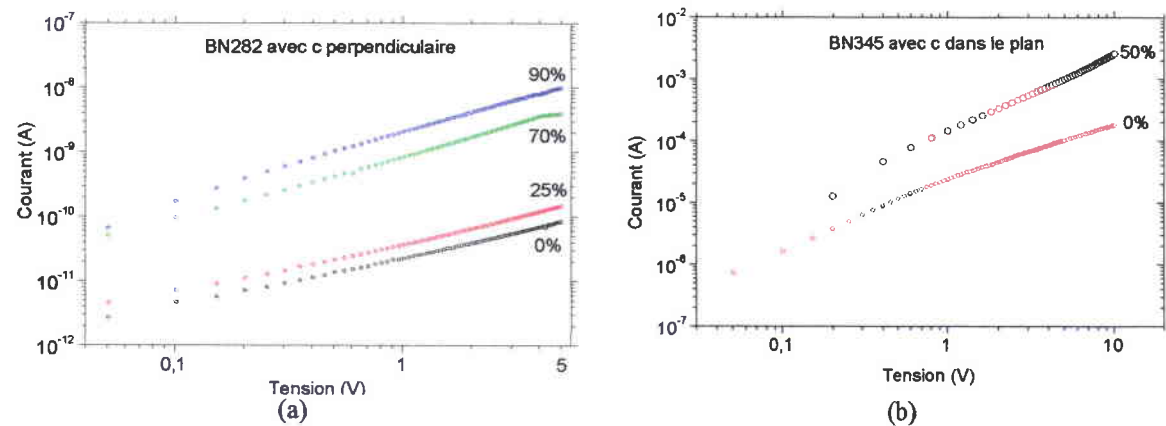


Figure V.13: Caractéristiques I(V) pour des films h-BN ayant différentes orientations de l’axe optique: (a) axe optique perpendiculaire au substrat de 115 nm et (b) parallèle aux substrat de 120 nm.

La **figure V.13** permet de mettre en évidence l’effet non négligeable de l’orientation de l’axe optique sur les mesures de résistivité à un taux d’humidité donné. Notons que la résistivité des structures est maximale lorsque l’axe optique est perpendiculaire au substrat et donc parallèle aux lignes de champ électrique permettant la mesure.

Kimura et *al.*²³ ont observé des comportements similaires sur des structures MIS métal/BN/n-Si/Al.

Il apparaît qu’aux faibles taux d’humidité et aux bas champs électriques, la caractéristique courant-tension obéit à la loi d’Ohm^{23,7}. Par contre, dans le cas de films épais, aux hauts champs électriques et hauts taux d’humidité, cette dernière suit plutôt une loi de type $I \propto V^n$ (avec n constant allant de 1 à 2,3), montrant que le courant est limité par la charge d’espace. Ces résultats pourrait s’interpréter par une adsorption de protons (H_3O^+) à l’intérieur du film de BN, qui participent à la conduction électrique suivant le modèle de Kimura et *al.*²⁰.

Dans la suite, de façon à éviter l’échauffement des échantillons par effet Joule, on applique un signal en dent de scie (**figure V.14**), d’amplitude maximale 20 V, avec dV/dt variant typiquement de 0,3 à 1 V/ms.

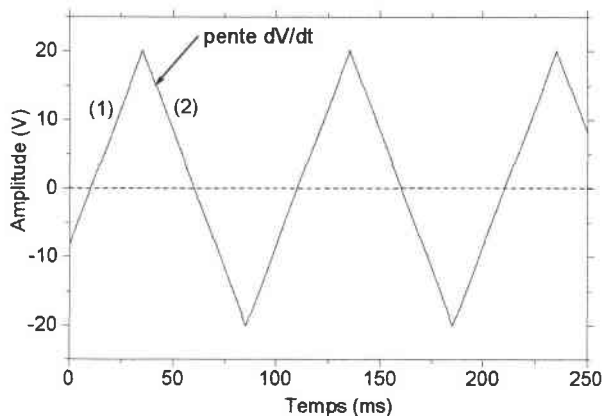


Figure V.14: Impulsions triangulaires utilisées.

Cela permet de faire des mesures plus fiables. En effet, un échauffement pourrait provoquer une évaporation plus ou moins prononcée de l’eau contenue dans le film mince de BN.

III - 1.2 Commutation de seuil observée dans les structures test h-BN

Lorsque les films de BN, que l’on nommera non-formés c’est-à-dire présentant une caractéristique $I(V)$ de type ohmique (**cf. figures V.12 et V.13**), font partie d’une structure de type MIS Ag/BN/Si/Au ou MIM Ag/BN/métal et qu’ils sont soumis à un train successif d’impulsions en tension, ils présentent des caractéristiques $I(V)$ avec des commutations à

seuils contrôlés en tension et en taux d’humidité. On dit alors qu’ils sont “électroformés” ou formés.

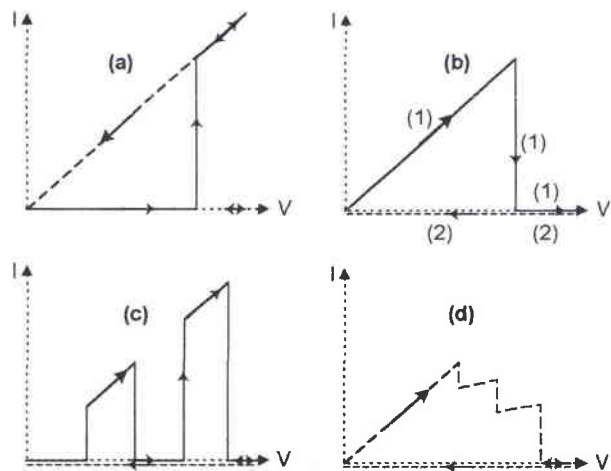


Figure V.15: Illustration schématique des courbes I(V) instables observées quand on applique aux échantillons un seul signal simple électrique triangulaire.

La figure V.15 illustre l’ensemble des I(V) que nous avons observés lorsqu’on applique un seul signal électrique triangulaire. Si on applique une tension en dent de scie périodique (figure V.14), seuls les échantillons donnant les courbes (b) gardent des caractéristiques reproductibles.

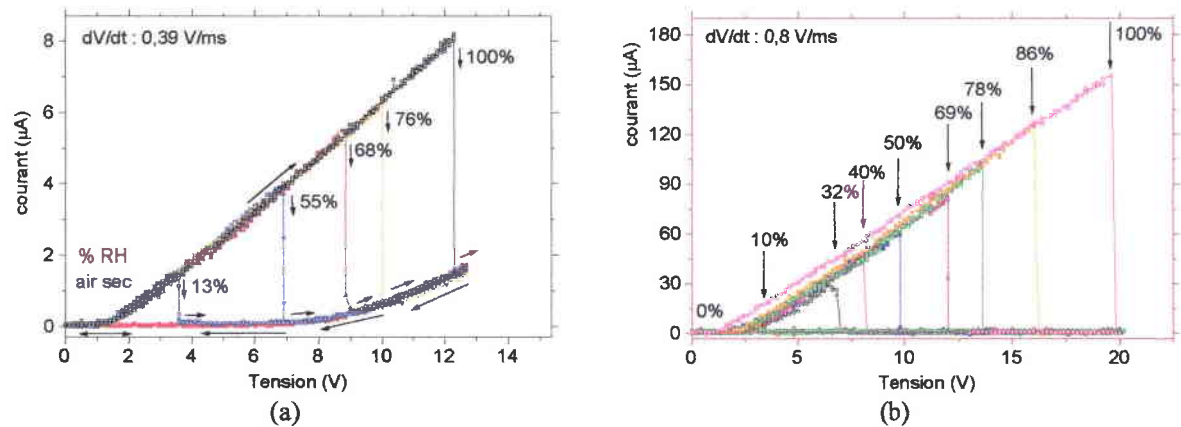


Figure V.16: Caractéristiques courant-tension des échantillons: (a) mince BN288 (110 nm) et (b) épais BN264 (3,4µm), en fonction du taux d’humidité ambiant.

Les caractéristiques I(V) avec $V < 0$ ne sont pas montrées dans ce travail. Dans le cas d’une structures MIM avec le même métal, pour les deux électrodes, les caractéristiques sont symétriques avec des seuils de tensions comparables à ceux observés pour $V > 0$. Pour les structures MIS, les résultats sont moins reproductibles en inverses, bien que présentant aussi des seuils en tension. Kimura et al.²⁰ ont reportés des comportements similaires et même plus complexes avec des films de h-BN moins résistifs. La figure V.16 montre ces effets dans le

cas correspondant à la caractéristique stable de la **figure 15b**, de deux échantillons de nitrure de bore hexagonal, l'un mince et l'autre épais.

Pour un taux d'humidité RH fixé, on observe aux faibles tensions jusqu'à une valeur seuil V_{th} , une caractéristique $I(V)$ de faible résistivité. Puis on a une diminution brutale du courant et la caractéristique pour $V > V_{th}$ correspond à une résistance plus forte (**courbe 1, figure V.15b**). La caractéristique obtenue pour les tensions appliquées décroissantes, il n'y a pas de commutation (**courbe 2, figure V.15b**) Si l'air ambiant est sec, la caractéristique $I(V)$ ne présente pas de discontinuité et correspond à une forte résistivité.

De plus, V_{th} dépend aussi de l'épaisseur de l'échantillon. La figure V.16(a) montre les variations de V_{th} pour deux échantillons d'épaisseurs très différentes, en fonction du taux d'humidité. La **figure V.16** montre la variation mesurée avant commutation ($V < V_{th}$) en fonction de l'épaisseur des échantillons.

Les temps de commutations typiques sont de l'ordre de 0,16 μs à 80 μs . Sur la **figure V.17**, deux exemples relatifs à des temps assez courts, sont reportés.

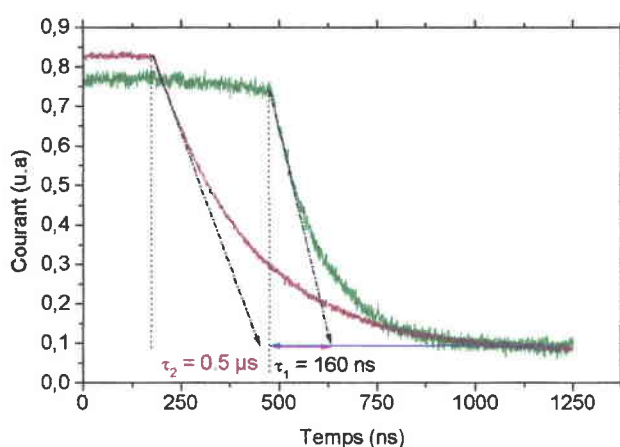


Figure V.17: Variation du courant en fonction du temps pour l'échantillon BN345.

Plusieurs paramètres peuvent générer le phénomène de “formage”. Différents auteurs ont pu l'obtenir soit, sous vide, sous azote, sous argon, sous oxygène ou sous pression partielle et ont fait état de commutations comparables sur des films minces d'oxydes ou de céramiques^{21,22}.

Ces phénomènes ont pu être observés sur les mêmes structures (MIS ou MIM) avec des électrodes de nature différente telle que l'argent ou l'or. Avec des électrodes en or quelques instabilités ont parfois été observées. Des structures avec des électrodes en aluminium et en chrome ont aussi été étudiés, mais n'ont pas donnés de résultats suffisamment reproductibles pour être exploités. En ce qui concerne la fréquence des signaux, il a été clairement observé que les phénomènes de types commutation ne sont observables qu'entre 0,2 et 18 Hz et très

épisodiquement en dehors de cette plage. Enfin, ces phénomènes sont observables et reproductibles que pour des films de h-BN dont l'épaisseur excèdent environ 50 nm.

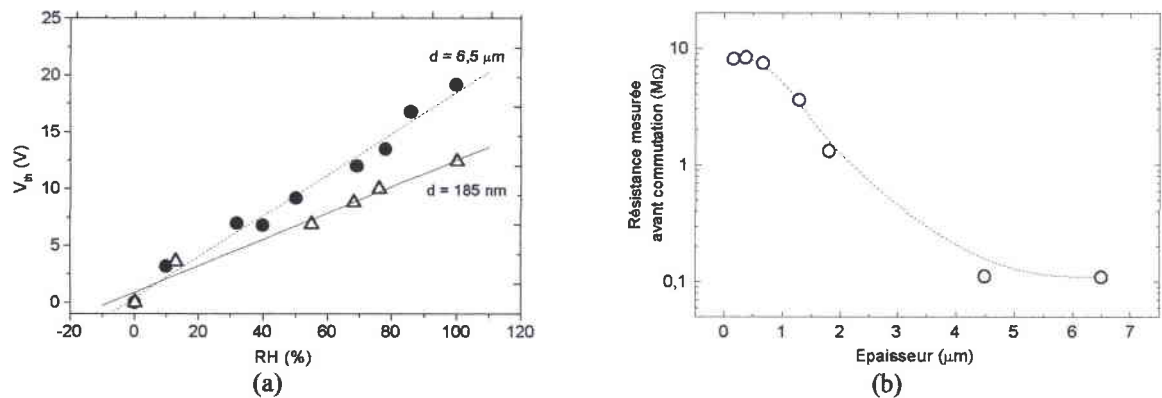


Figure V.18: (a) Evolution de la tension seuil V_{th} en fonction du taux d'humidité pour un film mince (BN288) et un film épais (BN295) et (b) Variation de la résistance des échantillons, avant commutation, en fonction de leur épaisseur.

III - 1.3 Dépendance suivant la polarité des caractéristiques en commutation

Tous les résultats présentés jusqu'à maintenant dans le paragraphe III, ont été obtenus avec des électrodes métalliques en argent. Des mesures similaires ont été réalisées avec d'autres électrodes comme l'or, l'aluminium ou le chrome. Cependant, les phénomènes observés sont de moins bonne qualité (peu reproductibles, voire inexistants). Avec ce type d'électrodes (Au, Al, Cr), sous polarisation inverse et taux d'humidité élevés, apparaissent des boursouffures comme le montre la figure V.19. Ceci n'est pas le cas avec des électrodes en argent, pour lesquelles seules des microbulles se forment à la périphérie du plot (voir aussi paragraphe c-BN).

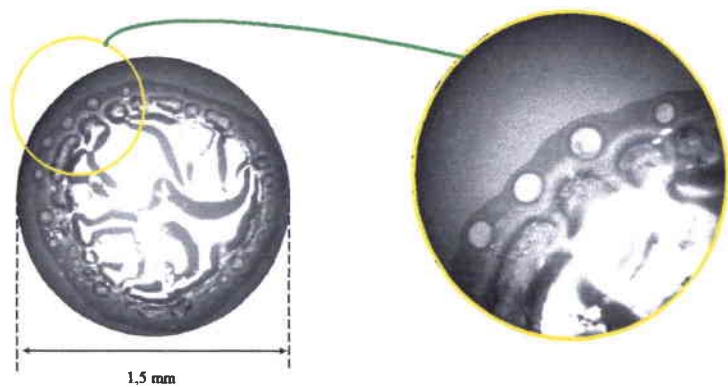


Figure V.19: Formations de boursouffures à la périphérie du plot en or sur un échantillon h-BN après une succession de polarisations inverses.

Avec les électrodes en Au, Al, Cr, quelque soit le taux d'humidité, on observe des commutations lors de l'application des premiers signaux électriques, qui ensuite disparaissent

et les caractéristiques $I(V)$ correspondent à la courbe de faible résistivité. Au delà de 60 % de RH, les boursouflures s’étalent sur toute la surface de l’électrode jusqu’à son décollement partiel. Vraisemblablement, ces boursouflures auraient pour origine un gaz qui se désorbe de la couche de h-BN.

III - 1.4 Influence de la nature du substrat

La nature du substrat semble avoir un impact sur les phénomènes observés, ce qui est pour l’instant mal compris. En effet, avec un substrat de GaAs, les phénomènes de commutation n’ont pas été observés. Un seul échantillon a été consacré à cette étude électrique. Les caractéristiques $I(V)$ mesurées sur plusieurs plots montrent que la pente varie avec le taux d’humidité (figure V.19).

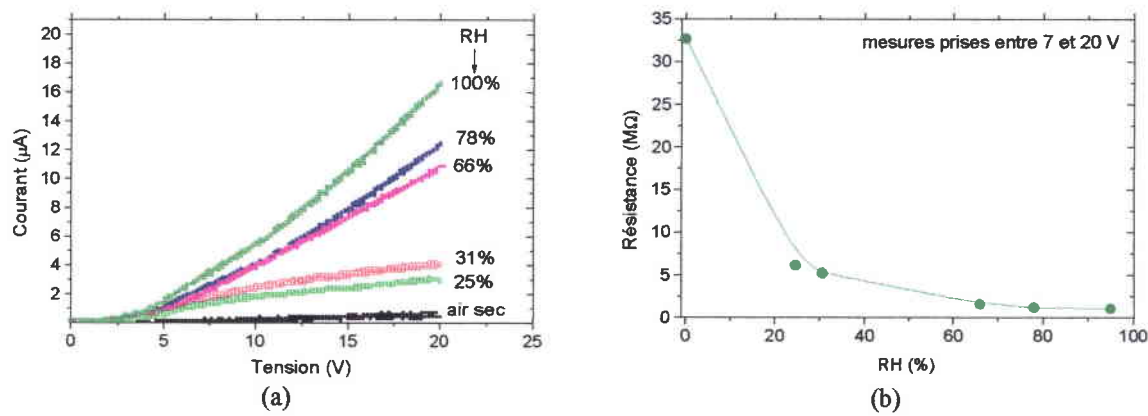


Figure V.20: (a) Caractéristique courant-tension de l’échantillon Au/BN235/GaAs et (b) résistance correspondante en fonction du taux d’humidité.

Il est possible que le seuil de commutation se situe au delà des 20V, tension au-delà de laquelle aucune mesure n’a été effectuée.

III - 1.5 Discussion

Les échantillons non-formés, c’est-à-dire étudiés avec faible vitesse de balayage, présentent une résistance électrique sensible à l’humidité de l’air ambiant. Les courbes $I(V)$ suivent un comportement de type ohmique et pour des champs électriques et des taux d’humidité élevés, le courant est contrôlé par la charge d’espace^{23,24}.

Les échantillons qui ont été soumis à des impulsions montrent sous certaines conditions un processus de formage. Dans la discussion qui suit, nous essayons de lier les paramètres qui influent sur ces caractéristiques en commutation observées.

La commutation de seuil a déjà été observée dans la littérature par plusieurs auteurs sur des structures MIM, MIS, avec des oxydes, des oxydes complexes, des fluorures, sulfures, couches mono-moléculaires organiques, ou encore sur des films de nitrure de bore amorphe, pyrolytique ou E-BN dont les épaisseurs variaient de 10 nm à 1,7 μm ^{25,26}. De plus, le processus de formage et le phénomène de commutation négative (VCNR) ont été observés sous des vides partiels en présence d'oxygène ($\approx 10^{-2}$ Torr). Dans tous les cas cités, seuls les fluorures ou les jonctions Al/Al₂O₃/Au ont exhibés ce type de comportement (VCNR) à température ambiante, sans contrôle particulier.

Rand et Roberts²⁷ ont été parmi les premiers à percevoir ce processus de formage sur des films minces de BN pyrolytique obtenus par CVD. Leurs films de BN tout comme le BN massif sont faiblement attaquables par la vapeur d'eau où il se forme selon eux en surface de l'acide orthoborique qui protège le film par rapport à l'ambiante. Kimura et al.²⁸ l'ont expliqué comme étant due à la présence de liaisons hydrogènes résiduelles. Puis ultérieurement, ils observèrent une résistance négative contrôlée en tension (VCNR) sur des MIM avec du BN amorphe comme isolant²³. Ces mêmes phénomènes furent déjà observés depuis les années 1965 sur des oxydes de type SiO₂, puis sur d'autres céramiques tel que le saphir Al₂O₃⁷. Il est intéressant de remarquer que ce même type de phénomène existe aussi à de faibles pressions d'oxygène ou sous vide partiel.

Dans nos expériences, les films de BN sous forme de MIS ou de MIM, montrent une commutation de seuil en présence d'humidité dans l'atmosphère, tout comme l'ont déjà observés d'autres auteurs^{6,25,29}. Ces commutations dépendent d'un certain nombre de paramètres: il est nécessaire qu'il y ait un taux d'humidité non-nul, de plus les seuils n'apparaissent que pour des vitesses de balayage élevées et de la polarité des pulses en tension appliquée. On retrouve ici un descriptif des paramètres analogues à celui décrit par Dearnaley et son modèle filamentaire³⁰.

Il nous faut expliquer principalement pourquoi il y a commutation et pourquoi cette dernière s'établit à une tension seuil. Deux types d'explications sont actuellement proposés:

- Certains auteurs ont essayé d'expliquer ces phénomènes par l'existence de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite [cf. références de l'article de Kimura et al.²⁵.
- Le second, en terme de croissance de filaments et de leur rupture engendrant la conduction au travers de la couche isolante. Le modèle qui permettrait actuellement d'expliquer le mieux les phénomènes a été introduit par Dearnaley et al.³⁰, et repris avec quelques améliorations

par Kimura et *al.*^{28,23,25}. Les caractéristiques $I(V)$ sont expliqués en terme de croissance de filaments, provenant des électrodes métalliques, et de leur rupture, engendrant la conduction au travers de la couche isolante. Dans la suite, nous utilisons ce “modèle filamentaire” de Dearnaley pour interpréter nos résultats. Dans notre cas, avec des électrodes en argent (Ag), l'électroformage serait un processus d'injection d'ion Ag^+ dans le film mince de BN, engendrant des filaments de forte conductivité. A l'air sec, ces chemins filamenteux ne se formeraient vraisemblablement pas ou peu, et c'est uniquement en présence d' H_2O qu'on observe des chemins filamenteux traversant complètement la structure, conduisant aux phénomènes de commutation observées. Cet effet a été attribué à l'injection sous l'effet du champ électrique, d'ions hydronium H_3O^+ le long de ces filaments d'ions argent déjà injecté, ce qui a pour effet l'extension complète des filaments au travers de la couche, conduisant à l'état de faible résistance²⁵. Donc, sous humidité fixée et à mesure que la tension augmente, la conduction correspond à l'état de faible résistance (cf. figure V.15) jusqu'à $V=V_{th}$. La commutation traduit une rupture des filaments conduisant à l'état de forte résistance, et qui peut s'expliquer par l'évaporation de l'eau, due à l'échauffement de l'échantillon par effet Joule.

En plus, dans une atmosphère plus humide, les chemins filamenteux contenant plus d'eau, il faut plus de puissance pour les vaporiser par effet Joule. Ceci permet, de comprendre l'augmentation de V_{th} avec l'augmentation de RH. Donc la valeur de la tension seuil V_{th} résulte d'un équilibre entre le taux d'humidité ambiant et la puissance électrique dissipée par effet Joule dans le film mince. L'observation de ces phénomènes nécessite aussi une certaine porosité de l'électrode métallique.

Notons que lorsque l'électrode est polarisée négativement le champ électrique va drainer les ions H_3O^+ vers la surface de l'échantillon et vont s'associer aux ions OH^- , de mobilité plus faible, entraînant la formation des boursouflures.

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur, il est aisé de comprendre que plus le film est épais, plus la tension seuil sera élevée, puisque les chemins filamenteux sont plus longs.

La discussion ci-dessus concerne le comportement des échantillons sur substrat de silicium.

Dernière remarque, il a été très souvent observé lors de la première mesure, une lumière émise, sorte de flash localisé au niveau de l'électrode. Ce phénomène a déjà été signalé par plusieurs auteurs et en détail par Wang et *al.*³¹.

III - 2. Propriétés électriques des films de BN cubique

L'étude électrique s'est effectuée sur un nombre restreint d'échantillons (deux) contenant plus de 95% de la phase cubique, et ne constitue donc qu'une première approche.

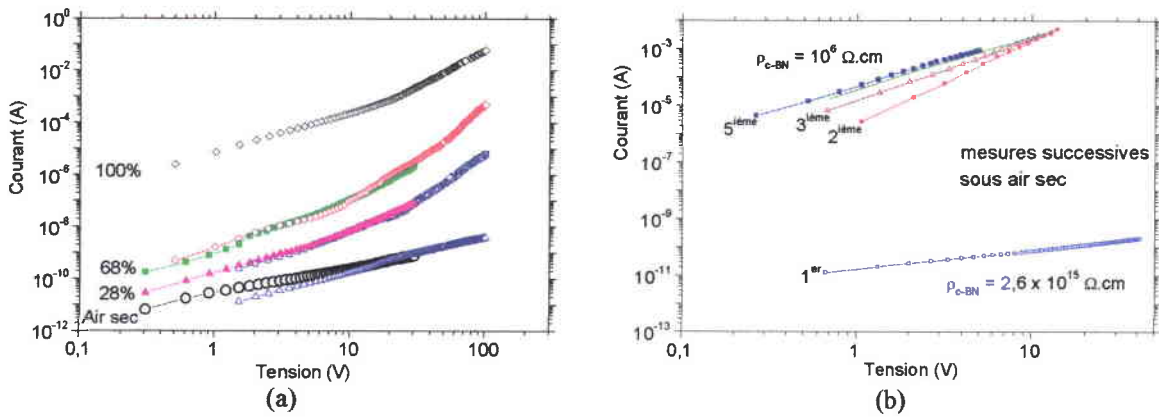


Figure V.21: (a) Caractéristiques I(V) de l'échantillon BN310 en fonction de l'humidité et (b) I(V) sous air sec avec des mesures successives, sans délai.

La figure V.21a montrent des caractéristiques I(V) pour l'échantillon BN310 avec électrode d'argent, pour plusieurs taux d'humidité. Ce film montre à peu près le même comportement que ceux cités précédemment pour le BN hexagonal (cf. figure V.12). On observe une variation de courant en fonction de RH de 6 décades. La figure V.21b montre des mesures sous air sec, effectuées l'une après l'autre, sans délai. Ces résultats inattendus, ont été aussi observés par Ronning et al.³² ou Ageev et al.³³, et n'ont pas reçu, pour l'instant, d'explications satisfaisantes. Il semblerait que l'électrode métallique à elle seule peut induire le formage, sans nécessité la présence d'eau⁶.

La figure V.22 montre une caractéristique I(V) jusqu'à 1 kV environ, sous air sec. On y observe un champ disruptif de 4×10^6 V/cm avec une résistivité de l'ordre de $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. Ces mesures ont pu être répétées plusieurs fois, jusqu'à une tentative à 1300 V qui a détérioré la structure.

De plus n'ayant pas pu réaliser des films de grandes épaisseurs (supérieures à 100 nm), il ne nous a pas été possible d'effectuer une étude aussi complète qu'avec le BN hexagonal.

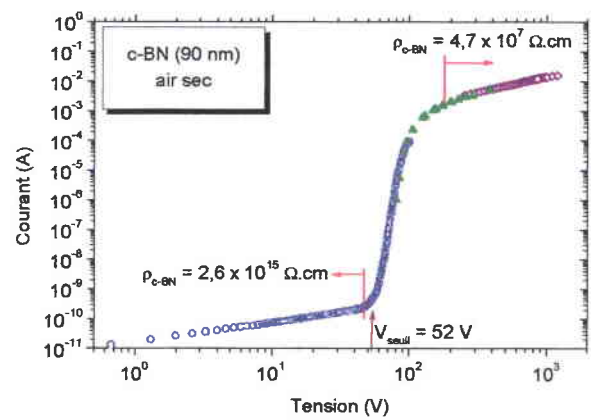


Figure V.22: Caractéristiques I(V) jusqu’à 1000 V de l’échantillon BN310, sous air sec.

Les photos prises au microscope (figure V.23) permettent de voir la présence de microbulles surtout à la périphérie du plot d’Ag, et ultérieurement, quatre zones pour lesquelles il y a formage sous les pointes de contact électriques.

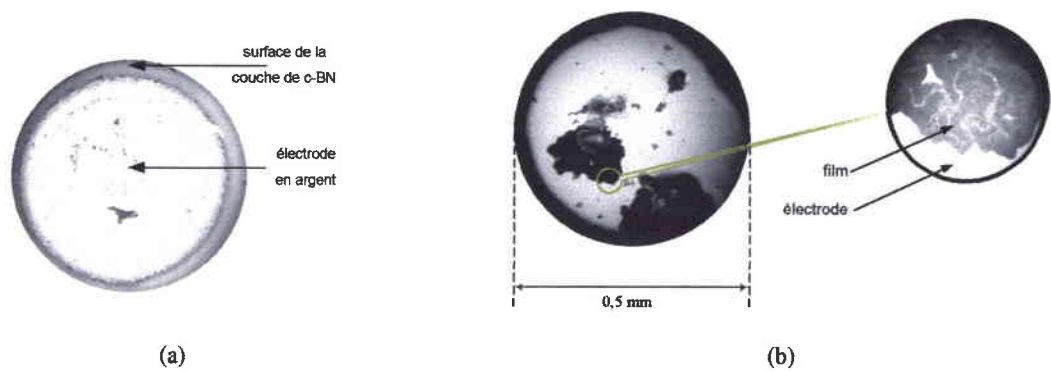


Figure V.23: (a) Aspects d’un plot d’argent (a) avec des micro-bulles et (b) zones sous les contacts électriques où l’isolant a été formé.

Notons que sous des polarisations négatives et même sous de très hautes tensions, aucune boursouffle n’a été observée. Cela pourrait éventuellement s’expliquer par le fait que la structure cubique est tout de même moins poreuse que h-BN.

Des mesures comparables à celles présentées au paragraphe III-1.1 ont été effectuées et la figure V.24 en donne un exemple. Les mesures ne sont pas assez reproductibles même avec les plots en Ag, ce qui peut être attribué à la trop faible épaisseur des films de c-BN. Cependant, il semblerait que le comportement des couches de c-BN soit le même que celui du h-BN. On peut y observer les sauts en courant ainsi que des commutations.

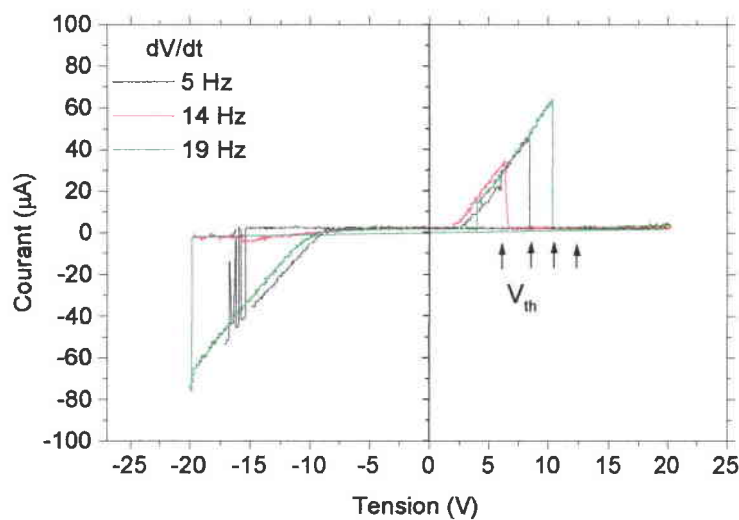


Figure V.24: Mesures I(V) de l'échantillon BN310 pour plusieurs vitesses de balayage, avec un taux d'humidité de 40 %.

IV - Conclusion

Nous pouvons résumer nos résultats par les points suivants:

- L'ensemble des mesures I(V) et C(V) à température ambiante nous a permis de mettre en évidence des bonnes propriétés diélectriques du BN et des résultats prometteurs en vue d'applications SAW et en tant que détecteur nucléaire.
- Les couches de h-BN sont poreuses et présentent une sensibilité à l'humidité non-négligeable au point qu'elles pourraient servir en tant que capteur d'humidité ou d'hydrogène, ainsi que l'a proposé Kimura et *al.*^{20,34}.
- Les couches de c-BN sont aussi sensibles à l'humidité et présentent en première approximation les mêmes comportements que h-BN, avec néanmoins des résistivités supérieures.
- De plus, les phénomènes de commutation sont observés uniquement en présence d'humidité dans le cas de h-BN, alors que pour c-BN, ils sont observés même sans humidité.

Références bibliographiques

- ¹ Berglund, C. N., IEEE Trans. Electron. Dev., Ed., **13** (1966) 701.
- ² G. Barbottin, A. Vapaille, "Instabilities in silicon devices" **1&2**, Elsevier science Publishers B. V. (1986).
- ³ A. Vapaille, R. Castagné, "Dispositifs et circuits intégrés semiconducteurs physique et technologie" Dunod, Paris (1990).
- ⁴ A. Jakubowski, W. Marciniack, H.M. Przewlocki, "Diagnostic measurements in LSI/VLSI integrated circuits production", World scientific (1991).
- ⁵ E.H. Nicollian, J.R. Brews, "MOS (Metal Oxide Semiconducteur) physics and technology", Wiley Interscience (1982).
- ⁶ J.G. Simmons, R.R. Verderber, Proc. Roy. Soc. A. **301** (1967) 77-102.
- ⁷ M. Hirano, S. Kuriki, G. Matsumoto, Appl. Phys. Lett. **26**(3) (1975) 80-82.
- ⁸ W. Schmolla, Int. J. Electronics **58**(1) (1985) 35
- ⁹ W. Schmolla et H. L. Hartnagel, Solid-St. Electron. **26**(10) (1983) 931-939.
- ¹⁰ M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Osawa and S. Yamaoka, J. Cryst. Growth. (Netherlands), **94** (1989) 261-269.
- ¹¹ V.V. Lopatin, V.S. Dedkov, Yu.F. Ivanov, A.N. Kabyshev, "In Boron Nitride: Production, Properties, Applications" Obninsk, Russia (1994).
- ¹² I.S. Bam, V.M. Davidenko, V.G. Sidorov, L.I. Pel'gdun, M.D. Shangalov, Y.K. Shalabutov., Sov. Phys.-Semicond. (USA) **10** (1976) 331-332.
- ¹³ T. Takahashi, H. Itoh, A. Takeuchi, J. Cryst. Growth **47** (1979) 245.
- ¹⁴ A.V. Kabyshev, V.M. Kezkalo, V.V. Lopatin, L.V. Kerikov, Yu. P. Surov, L.N. Shiyan, Phys. Status Solidi A, **126** (1991) K19-K23.
- ¹⁵ A.M. Dobrotvorskij, R.A. Evarestov, Phys. Status Solidi B, **66** (1974) 83-91.
- ¹⁶ R.A. Evarestov, E.A. Kotomin and A.N. Ermoshkin, "Models of Point Defects in Solids", Zinatne, Riga USSR (1983).
- ¹⁷ V.E. Gorbunov, K.S. Gavrichev, G.A. Totrova, A.V. Bochko and V.B. Lazarev., Russ. J. Phys. Chem. (UK) **62** (1988) 9-12.
- ¹⁸ T. Taniguchi, J. Tanaka, O. Mishima, T. Ohsawa and S. Yamaoka, Appl. Phys. Lett. (USA) **62** (1993) 576-578.
- ¹⁹ D. Litvinov, C.A. Taylor II, R. Clarke, Diamond and Related Materials **7** (1998) 360-364.
- ²³ T. Kimura, K. Yamamoto, S. Yugo, Appl. Phys. Lett. **33** (4) (1978) 333-335.
- ²⁰ T. Kimura, K. Yamamoto, T. Shimizu, S. Yugo, Thin Solid Films **70** (1980) 351-362
- ²¹ G.S. Kreynina, Radio. Engng. Electron. Phys., **7** 1949 (1962) 166.
- ²² T.W. Hickmott, J. Appl. Phys. (1962), **33** 2669; *Ibid.* **35** 2118; (1965) *Ibid.* **36** 1885.
- ²³ J.G. Simmons, R.R. Verderber, Proc. Roy. Soc. A. **301** (1967) 77-102.
- ²⁴ J.F. Gibbons, E. Beadle, Solid-State Electronics **7** (1964) 785-797.
- ²⁵ J. Szmids, Diamond and Related Materials, **1** (1992) 681-683
- ²⁶ T. Brozek, J. Szmids, A. Jakubowski, A. Olszyna, Diamond and Related Materials, **3** (1994) 720-724.
- ²⁷ M.J. Rand, J. Roberts, J. Electrochem. Soc., **115** (1968) 423.
- ²⁸ T. Kimura, K. Yamamoto, S. Yugo, Japan. J. Appl. Phys. **17**(10) (1978).
- ²⁹ H.J. Stocker, C.A. Barlow, JR. and D.F. Weirauch, J. of Non-Crystalline Solids **4** (1970) 523-535.
- ³⁰ G. Dearnaley, D.V. Morgan, A.M. Stoneham, J. of Non-Crystalline Solids **4** (1970) 593-612.

³¹X. Wang, D.S. Mao, W. Li, X.H. Liu, A. Kolitsch, A. Muecklich, D. Manova, W. Fukarek, W. Moeller, *Surface & Coating Technology* **131** (2000) 514-519.

³²C. Ronning, E. Dreher, H. Feldermann, M. Gross, M. Sebastian, H. Hofsäss, *Diamond & Related Materials* **6** (1997) 1129-1134.

³³ V. Ageev, M. Ugarov, V. Frolov, A. Karabutov, E. Loubnin, N. Badi, A. Bensaoula, *J. Appl. Phys.* **88**(12) (2000) 7197-7200.

³⁴ W. Torbicz, D. Sobczynska, A. Olzyna, G. Fortunato, A. D'Amico, *Phys. Status Silidi A* **86** (1984) 453.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Dans cette étude, nous avons synthétisé des films de nitrure de bore hexagonal (h-BN) ayant une bonne stabilité chimique et temporelle. Nous avons pu mettre en évidence l'ensemble des paramètres responsables de l'élaboration de la phase hexagonale: un seuil en débit de BDMA ainsi qu'un seuil en température. Pour les films stables de bonne qualité, nous avons déduit l'orientation moyenne de l'axe optique "c" au moyen de mesures infrarouge en incidence oblique. Effectivement, au moyen de la fonction diélectrique effective, nous avons établi pour la première fois une méthode pour contrôler et comprendre l'effet de l'orientation de l'axe optique sur les spectres infrarouge.

Nous avons aussi élaboré du nitrure de bore cubique par PECVD assisté par ions en utilisant une autopolarisation du substrat par RF à 13,56 MHz. Nous avons pu obtenir des couches minces composées d'un mélange de phases h-BN et c-BN, et pour les meilleurs échantillons, plus de 95 % de c-BN. Les films de h-BN et de c-BN, de surface très peu rugueuse, ne se délaminent pas même après plus d'une année à l'atmosphère.

Un premier diagramme de phase "Puissance microondes/autopolarisation RF" a pu être établi, mais mérite cependant d'être encore mieux précisé.

Les mesures en IR, faites en incidence normale, sont souvent utilisées pour affirmer, parfois abusivement, la formation de la phase cubique. C'est pourquoi, nous montrons que les mesures IR en incidence oblique permettent de caractériser de façon plus certaine la présence des phases sp^3 et plus particulièrement c-BN.

Alors que peu de résultats Raman sont reportés dans la littérature concernant des couches de c-BN, nous avons cependant pu obtenir à température ambiante des spectres Raman intéressants pour un certain nombre de nos films. Ces spectres peuvent être regroupés en deux catégories: l'une pour laquelle on observe les modes LO et TO, l'autre pour laquelle n'apparaît qu'une large bande LO, caractéristique de la nature nanocristalline des couches. La taille des cristallites a été évaluée à l'aide du modèle de corrélation spatiale. Nous avons

déterminé la taille des cristallites de h-BN entre 3 et 13 nm et dans le cas de c-BN, des cristallites d'environ 15 nm.

Des études sur les caractéristiques électriques de nos couches ont été entreprises. Les comportements électriques assez différents ont pu être observés pour des films qui par ailleurs semblaient identiques du point de vue des mesures électriques. L'effet de l'humidité a été mis en évidence pour les films minces de h-BN et de c-BN.

Nos résultats montrent, à partir des résistivités de h-BN ($10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$) et c-BN ($10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$), que les objectifs initiaux sont atteints en ce qui concerne la résistivité pour des applications SAW ou de détecteur nucléaire. Cependant, ces mesures mettent aussi en exergue les précautions d'usage à prendre au cours des manipulations pratiques et ainsi mieux maîtriser la réalisation des dispositifs correspondant à ces objectifs, notamment l'effet de l'humidité sur les structures.

L'étude complète effectuée sur h-BN, doit aussi être faite sur c-BN avec un nombre beaucoup plus conséquent d'échantillons. Pour une caractérisation plus complète des couches de c-BN (vitesse acoustique, coefficient piézoélectrique...) et la réalisation des dispositifs envisagés, il est nécessaire d'élaborer des films de c-BN plus épais, ce qui demandera sans doute, vu l'état de l'art, des efforts de recherche soutenus.

Annexes

Annexe A

Analyse par spectroscopie UV-Visible (UV)

La mesure du spectre en transmission UV-Visible (de 1,5-6,5 eV) permet de remonter à l'épaisseur de la couche si cette dernière est suffisante, aux constantes optiques dans le visible ainsi qu'à la bande interdite optique E_g et aux éventuelles impuretés présentes dans la couche.

Rappel de la méthode

Le but est de construire 2 enveloppes d'une même fonction $T(x)$ telles que $T_{\max}(x) \geq T(x)$ et $T_{\min}(x) \leq T(x)$ de la façon suivante (schématisée ci-dessous):

- lisser la courbe expérimentale afin d'appliquer la méthodologie qui suit
- estimer les extremums locaux
- Interpoler les 2 types de courbes ainsi obtenues
- Condition d'arrêt des itérations sinon revenir à (c)
- Optimiser les fonctions obtenues et affiner les résultats

Pour des raisons de commodité, les détails de la méthodologie employée sont décrits dans l'article de Mc Clain¹.

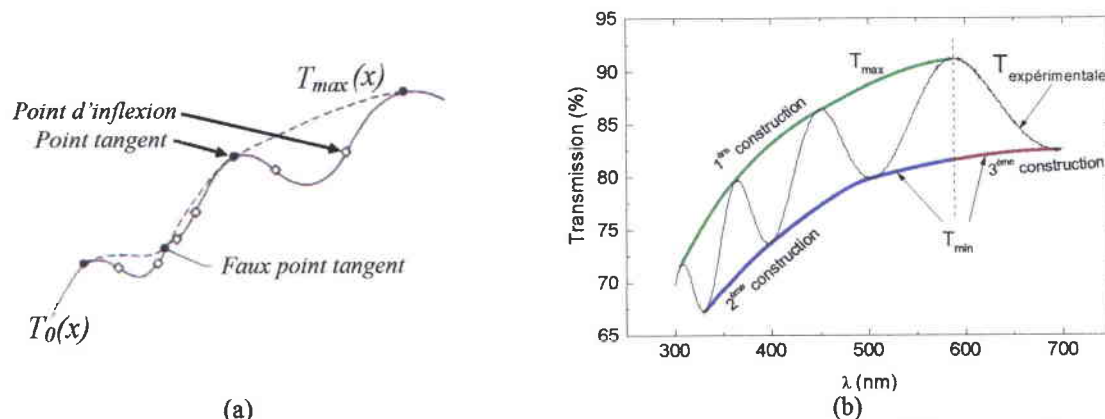
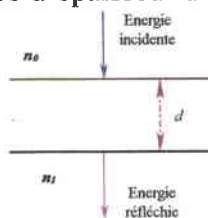


Figure A1: Exemple d'application sur un film d'ITO où l'on perçoit très aisément par différentes couleurs, les diverses parties traitées par l'algorithme.

Aspect théorique

Soit la transmission d'une lame mince d'épaisseur d en incidence normale:



¹ Mc Clain, Computer in Physics (1991).

Dans un premier temps, considérons le film comme faiblement absorbant d'où $k^2 \ll (n - n_0)^2$ et $k^2 \ll (n - n_1)^2$. C'est pourquoi on peut mettre l'expression de la transmission sous la forme :

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\alpha\cos(4\pi nd/\lambda)}$$

$$\text{avec } C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$$

$$C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$$

$$\alpha = e^{-4\pi kd/\lambda} = e^{-Kd} \quad (1)$$

où K est le coefficient d'absorption du film mince.

Généralement, en dehors de la région d'absorption fondamentale $h\nu > E_g$, la dispersion de n et k reste faible, c'est pourquoi la différence entre maxima et minima donne : $4\pi nd / \lambda = m\pi$ (2) où m est l'ordre d'interférences.

Dans notre cas où le substrat (quartz) est non-absorbant, $n > n_1$ et $C_2 < 0$, les valeurs extrêmes des courbes en transmission $T_{\max}$ et $T_{\min}$ obtenues correspondent à :

$$T_{\max} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 + C_2\alpha)^2} \quad T_{\min} = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{(C_1 - C_2\alpha)^2} \quad (3)$$

Si l'on fait le rapport de ces 2 équations, on peut en sortir :

$$\alpha = \frac{C_1 \left[1 - \sqrt{T_{\max} / T_{\min}} \right]}{C_2 \left[1 + \sqrt{T_{\max} / T_{\min}} \right]} \quad (4)$$

et de l'une d'entre-elles :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_0^2 n_1^2}} \quad (5)$$

$$\text{avec : } N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}$$

L'équation 5 montre que l'indice de réfraction réel du film est explicitement déterminé à partir de $T_{\max}$, $T_{\min}$, n_1 et n_0 aux mêmes longueurs d'ondes.

Un fois n connu, nous pouvons déterminer le coefficient d'absorption α à partir de l'équation 1. L'épaisseur d de la couche est alors déterminée soit à partir des maxima, soit des minima successifs du spectre à partir de l'équation 3 :

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad \text{où M est le nombre d'oscillations entre les 2 extrema.} \quad (4)$$

Enfin, avec toutes ces données, il nous est possible de connaître le coefficient d'extinction k à partir de 1.

Pour vérifier la validité du modèle utilisé, nous avons testé ces calculs par rapport à des valeurs connues de la littérature tel que l'ITO à 632,8 nm ($n = 1,94$) pour lequel le résultat est corroboré avec les data-book : nous trouvons $n=1,96$ et $k=0,0085$.

Annexe B

L'objet de cette annexe est d'expliquer l'origine de l'effet Berreman¹. Des rappels sur les généralités propre aux vibrations dans l'infrarouge peuvent être trouvés dans différents ouvrages^{2,3,4}. Nous ne rappellerons uniquement que les informations optiques propre aux couches.

I - Cas des cristaux minces

Dans un cristal épais, les ondes électromagnétiques, étant transversales, ne peuvent avoir d'interaction avec les phonons longitudinaux. Par contre, pour un échantillon mince, Berreman a montré qu'on peut obtenir une bande d'absorption centrée sur ω_{LO} si l'on opère en incidence oblique.

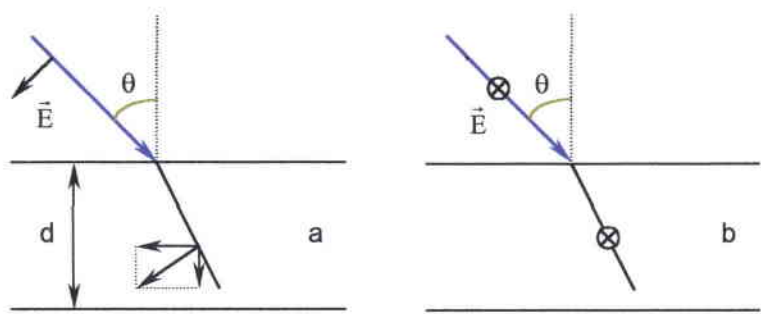


Figure B4: Composantes P (onde TM) ou S (onde TE) du champ électrique. Dans le premier cas (a), le couplage avec un phonon LO est possible. Pour une onde TM, les conditions de continuité à la surface du cristal donneront pour le champ électrique une composante susceptible d'exciter le mode LO. L'absorption sera proportionnelle à $\sin^2\psi$. Par contre, avec la composante S ou onde TE (figure B4.b), seul le mode TO existe.

Kliwer et Fuchs^{5,6} ont repris le problème en tenant compte du retard dans les interactions de Coulomb (Partie I, Ib) et ont montré que dans le cas d'une lame mince, on peut considérer 2 types de modes optiques :

¹ B.W. Berreman, Phys. Rev., **163** (1967) 855.
² H. Poulet, J.P. Mathieu, "Spectre de vibration et symétrie dans les cristaux", ed. Gordon & Breach, New York, 1970.
³ M. orn, K. Huang, "Dynamical theory of crystal lattices", Oxford University Press, 1954.
⁴ A.D.B. Woods, W. Cochran, B.N. Brokhouse, Phys. Rev. **119** (1960) 980.
⁵ K.L. Kliwer, R. Fuchs, Phys. Rev., **144** (1966) 495.
⁶ K.L. Kliwer, R. Fuchs, Phys. Rev., **150** (1966) 573.

- Des “modes non-radiatifs”: l’amplitude du champ électrique décroît exponentiellement et les solutions n’ont d’existence que près de la surface. Ces modes de surface constituent les “vrais” modes dans un cristal lorsque ϵ est réel ($\Gamma_a = 0$) et leurs fréquences sont comprises entre ω_{TO} et ω_{LO} .

- Des “modes radiatifs”: les solutions sont sinusoïdales à l’extérieur de l’échantillon. Ce ne sont pas de vrais modes normaux puisqu’ils sont fortement amortis même lorsque ϵ est réel. Ce sont des “modes virtuels”, et il est évident qu’ils décrivent les propriétés optiques des films minces.

Un mode virtuel est défini ainsi : si un système est excité au temps t , à $t_1 > t$ le champ associé au mode virtuel correspond au transfert de l’énergie hors du système et décroît exponentiellement avec le temps. Dans le cas présent, on peut donc considérer que les polaritons dus à l’interaction forte photon-phonon se dégradent au bout d’un certain temps en émettant des photons de même fréquence qui constituent les modes virtuels. La solution donne un vecteur d’onde $\vec{k}$ réel et une fréquence complexe

$$\omega_v = \omega_v' + i \omega_v''$$

$|2\omega_v''|$ représentant la largeur propre Γ_v du mode, égale à l’inverse de sa durée de vie (cf. l’équation (5)). Γ_v caractérise l’amortissement du rayonnement.

Si l’on tient compte des interactions entre phonons, la largeur du mode virtuel va augmenter.

Soit:

$$\omega_{va} = \omega_{va}' + i \omega_{va}''$$

La fréquence correspondante du mode virtuel.

Dans le cas harmonique, ϵ et ω_v sont reliés par :

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - (\omega_v' + i \omega_v'')^2}$$

alors que dans l’approximation pseudo-harmonique, on a:

$$\epsilon_a = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - (\omega_{va}' + i \omega_{va}'')^2 - i \Gamma_a - (\omega_{va}' + i \omega_{va}'')^2}$$

L’identification des 2 expressions donne :

$$\omega_v' = \omega_{va}' \left[1 - \left(\Gamma_a^2 / 8 (\omega_{va}')^2 \right) \right]$$

$$\omega_v'' = \omega_{va}'' + \frac{\Gamma_a}{2}$$

lorsque $\omega' \gg \Gamma_a$ et $|\omega''| \gg \omega'$

Ainsi la largeur du mode virtuel dans l'approximation pseudo-harmonique est égale à $\Gamma_a + \Gamma_v$ -autrement dit sa durée de vie est diminuée- et la partie réelle de sa fréquence est pratiquement inchangée.

La réflexion R et la transmission T de couches minces sous la forme de lames sans support ont été calculées au moyen des modes virtuels par Fuchs et al.⁷ En incidence oblique, pour une onde TM (composante P), on obtient 2 bandes d'absorption centrées sur ω_{TO} et ω_{LO} . Autour de ω_{TO} , on obtient :

$$R = \frac{\Gamma_v^2}{(\Gamma_a + \Gamma_v)^2 + 4(\omega_{TO} - \omega)^2} \quad [1]$$

$$T = \frac{\Gamma_a^2 + 4(\omega_{TO} - \omega)^2}{(\Gamma_a + \Gamma_v)^2 + 4(\omega_{TO} - \omega)^2} \quad [2]$$

$$\text{avec : } \boxed{(\Gamma_v)_{TO} = \frac{\pi d}{\cos \Psi} (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos^2 \Psi \omega_{TO}^2} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad [3]$$

d = épaisseur du film.

Γ_a = amortissement intrinsèque dû à la dégradation d'un phonon optique en plusieurs autres phonons.

Ψ : Angle d'incidence.

Pour la deuxième bande d'absorption, on substitue ω_{TO} à ω_{LO} dans les expressions 1-2-3 mais pour Γ_v , on a :

$$\boxed{(\Gamma_v)_{LO} = \frac{\pi d}{\cos \Psi} (\epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}) \sin^2 \Psi \omega_{LO}^2} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad [4]$$

Γ_a est l'amortissement intrinsèque à la fréquence ω .

Pour une onde TE (composante S), il n'y a absorption qu'à ω_{TO} . Les expressions (2) et (3) sont encore valables en remplaçant Γ_v par Γ_{vs} qui a pour expression:

$$\boxed{(\Gamma_{vs})_{TO} = \frac{\pi d}{\cos \Psi} (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \omega_{TO}^2} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad [5]$$

II - Propriétés optiques des films minces absorbants sur support transparent

Lorsque le matériau diélectrique se présente sous la forme d'une lame mince sans support, les relations de (6) à (10), permettent une comparaison aisée entre courbe expérimentale et théorique, en incidence oblique ou normale.

⁷ R. Fuchs, K.L. Kliewer, W.J. Pardee, Phys. Rev., **150** (1966) 589.

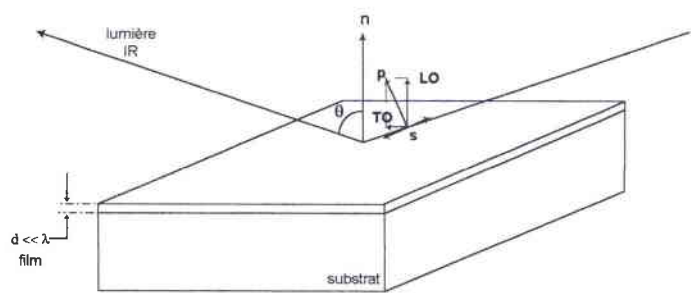


Figure B5: Représentation schématique de l'effet Berreman ($d \ll \lambda$).

Par contre, si le film est déposé sur un substrat, ces expressions ne sont plus utilisables et on est obligé d’avoir recours aux formules “classiques” où R et T sont exprimés en fonction des différents milieux.

II - 1. Paramètres optiques d’un film absorbant

On considère toujours une absorption dans l’infrarouge avec un potentiel pseudo-harmonique (le cas anharmonique où $\Gamma_a = \Gamma_a(\omega)$ ne sera pas abordé).

Il est plus commode d’exprimer la constante diélectrique complexe :

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi\rho \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma_a \omega}$$

sous la forme : $\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi\rho}{1 - v^2 - i\gamma v}$

qui ne comporte que des termes sans dimension.

$$v = \omega / \omega_{TO}$$
$$\gamma = \Gamma_a / \omega_{TO}$$
$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2$$

En écrivant :

[6]

On obtient :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} + 4\pi\rho \frac{1 - v^2}{(1 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}$$
$$\epsilon_{12} = 4\pi\rho \frac{\gamma v}{(1 - v^2)^2 + \gamma^2 v^2}$$

L’indice de réfraction est une quantité complexe définie par :

$$\tilde{n} = (n + ik) = \epsilon^{1/2}$$

n = indice de réfraction

k = indice d’extinction

k est relié au coefficient d’absorption α par :

$$\alpha = 4 \pi k / \lambda$$

les équations de (1) à (6) donnent alors :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_1$$

$$2nk = \epsilon_2$$

ce qui conduit à :

$$n = \left[\frac{\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}$$

$$k = \left[\frac{-\epsilon_1 + (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2}}{2} \right]^{1/2}$$

II - 2.2 Transmission d'un film mince absorbant sur un substrat transparent

On a utilisé le formalisme mathématique proposé par Heavens^{8,9} pour une onde incidente normale et en tenant compte des réflexions multiples (figure B2).

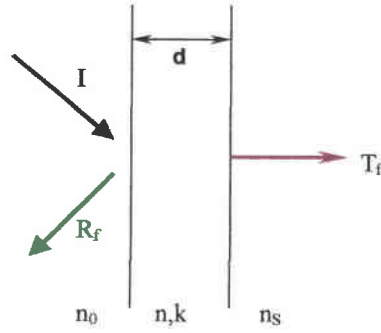


Figure B6: Représentation des faisceaux incident, réfléchi et transmis.

$$R_f = \frac{A \cosh \beta + B \sinh \beta - C \cos \zeta + D \sin \zeta}{E \cosh \beta + F \sinh \beta - G \cos \zeta + H \sin \zeta} \quad [7]$$

$$T_f = \frac{8n_s(n^2 + k^2)}{E \cosh \beta + F \sinh \beta - G \cos \zeta + H \sin \zeta} \quad [8]$$

avec $\beta = \frac{4\pi k d}{\lambda} = \alpha d$ et $\zeta = \frac{4\pi n d}{\lambda}$

R_f représente la fraction de l'énergie réfléchie à la surface du film dans un milieu d'indice n_0 (figure A1) et T_f est la fraction de l'énergie incidente qui arrive dans le substrat.

Si l'indice du premier milieu n_0 est celui de l'air, on a :

$$\left. \begin{aligned} A &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_s^2) - 4n^2 n_s \\ B &= 2n [n_s(n^2 + k^2 + 1) - (n^2 + k^2 + n_s^2)] \\ C &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_s^2) + 4k^2 n_s \\ D &= 2k [n_s(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_s^2)] \\ E &= (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_s^2) + 4n^2 n_s \\ F &= 2n [n_s(n^2 + k^2 + 1) + (n^2 + k^2 + n_s^2)] \\ G &= (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_s^2) - 4k^2 n_s \\ H &= 2k [n_s(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_s^2)] \end{aligned} \right\} \quad [9]$$

⁸ O.S. Heavens, Thin film optics, Academic Press, New York, 2 (1964) 168.

⁹ C.J. Mogab, J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 932.

Expérimentalement, il sera plus intéressant de mesurer la transmission de l'ensemble film-substrat par rapport à celle d'un substrat identique inséré sur le faisceau de référence du spectrophotomètre. On mesure alors (figure A2) la quantité :

$$T_{\text{obs}} = \frac{T_{\text{fs}}}{T_{\text{ss}}}$$

Si la référence est suffisamment épaisse pour ignorer les effets d'interférence, la transmission du substrat seul en tenant compte des réflexions multiples peut s'écrire :

$$T_{\text{ss}} = \frac{T_s^2}{1 - R_s^2}$$

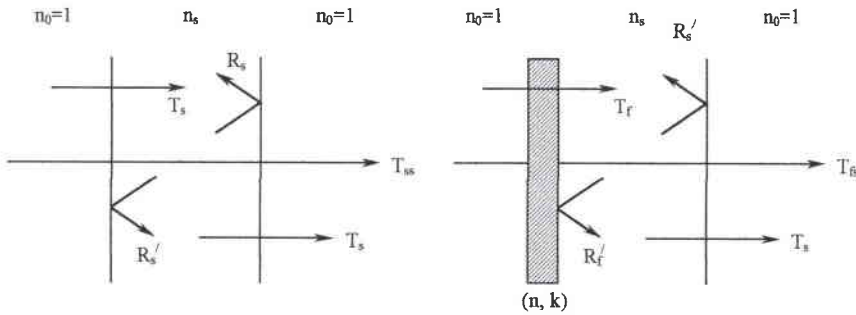


Figure B7: Transmission d'un film absorbant sur substrat transparent par rapport à celle d'un substrat identique.

T_s et R_s sont les facteurs de transmission et de réflexion à une simple interface ($T_s + R_s = 1$)

$$R_s = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

Pour le substrat recouvert du film mince, on a :

$$T_{\text{fs}} = T_f \frac{T_s}{1 - R_s R_f'} \quad [10]$$

R_f' est la réflexion résultante à l'interface substrat-film. On a alors :

$$T_{\text{obs}} = \frac{T_f(1+R_s)}{1 - R_f' R_s} \quad [11]$$

R_f' est la valeur obtenue lorsque le faisceau incident provient du substrat. L'équation (15) reste valable si on permute les indices $n_0=1$ et n_s des coefficients de l'équation (6). Cela donne:

$$\begin{array}{cccc} A = A' & B = -B' & C = C' & D = -D' \\ E = E' & F = F' & G = G' & H = H' \end{array}$$

Il apparaît ainsi que la transmission est indépendante du sens de propagation, mais que l'absorption $A = 1 - R_f - T_f$ ne sera pas la même suivant que l'échantillon est éclairée côté film ou côté substrat.

En fonction des indices et compte tenu des remarques précédentes, la transmission observée est entièrement décrite au moyen des six relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 T_{\text{obs}} &= \frac{T_f(1+R_s)}{1-R_f R_s} & R_s &= \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \\
 R_f' &= \frac{(A-B)\exp\beta + (A+B)\exp-\beta - 2C\cos\zeta - 2D\sin\zeta}{(E+F)\exp\beta + (E-F)\exp-\beta - 2G\cos\zeta + 2H\sin\zeta} \\
 T_f &= \frac{16n_s(n^2 + k^2)}{(E+F)\exp\beta + (E-F)\exp-\beta - 2G\cos\zeta + 2H\sin\zeta} \\
 \beta &= \frac{4\pi k d}{\lambda} & \beta &= \frac{4\pi n d}{\lambda}
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Remarque: Il est aisé de vérifier que les relations (20) restent applicables pour un film autoportant : $n_s = 1$ entraîne $R_s = 0$ et $T_{\text{obs}} = T_f = T$.

III - Détermination de l'épaisseur du film

La connaissance de ρ (force d'oscillateur) et γ (coefficient d'amortissement) permet de calculer l'épaisseur d'un cristal ionique en couche mince en exploitant la courbe de transmission au voisinage de la fréquence de résonance IR.

Pour de nombreux cristaux, ρ et γ sont connus, ces paramètres ayant été déterminés la plupart du temps à partir de la courbe de réflectivité d'échantillons épais à l'aide des relations de Kramers-Kronig par exemple. Mais il n'est pas certain que ces paramètres soient toujours valables pour des couches minces.

Si l'on peut supposer que ρ , proportionnel à la concentration de paires ioniques, est relativement constant, par contre la valeur de γ , qui traduit la dégradations des phonons, est vraisemblablement fonction de la cristallinité de la couche. C'est pourquoi il nous a semblé préférable de déterminer γ pour chaque couche avant de remonter à l'épaisseur, qui est la grandeur que nous désirons atteindre.

III - 1. Détermination de la constante d'amortissement

On considère par mesure de simplicité une lame à faces parallèles d'épaisseur d , d'indice complexe $\tilde{n}$, plongée dans l'air. A partir de la théorie électromagnétique de la lumière, la transmission à la sortie de cette lame est telle que :

$$\frac{1}{T} = \left\{ \frac{(1+\tilde{n})^2 \exp(-i\tilde{n} \frac{2\pi d}{\lambda}) - (1-\tilde{n})^2 \exp(i\tilde{n} \frac{2\pi d}{\lambda})}{4\tilde{n} \exp(-i \frac{2\pi d}{\lambda})} \right\}^2$$

Pour avoir une quantité réelle, nous avons utilisé le produit d'un complexe par son conjugué :

$$\frac{1}{t} = \left\{ \frac{(1+\tilde{n})^2 \exp(-i\tilde{n}a) - (1-\tilde{n})^2 \exp(i\tilde{n}a)}{4\tilde{n} \exp(-ia)} \right\}^2 \quad \text{avec} \quad a = \frac{2\pi d}{\lambda}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{t \cdot t^*}$$

Le développement de $\exp \pm i\tilde{n}a$, limité au deuxième ordre en "a" si $ka \ll 1$, permet

$$\text{d'avoir : } \frac{4\tilde{n} \exp ia}{t} = (1+\varepsilon+2\tilde{n}) \left(1+i\tilde{n}a - \frac{1}{2}\varepsilon a^2 \right) - (1+\varepsilon-2\tilde{n}) \left(1+i\tilde{n}a - \frac{1}{2}\varepsilon a^2 \right) \text{ puisque } \tilde{n}^2 = \varepsilon$$

Par regroupement des termes, on arrive à :

$$\frac{4}{t} = \left[-i(1+\varepsilon)2a + 2(2-\varepsilon a^2) \right] \exp -ia$$

$$\frac{16}{T} = \left(\frac{4}{t} \right) \left(\frac{4}{t^*} \right) = 16 - 8i(\varepsilon - \varepsilon^*)a + \left[1 - (\varepsilon + \varepsilon^*) + \varepsilon \varepsilon^* \right] 4a^2$$

en se limitant toujours au deuxième ordre en « a » :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad \text{et} \quad \varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$$

$$\frac{1}{T} - 1 = 2\varepsilon_2 \frac{\pi d}{\lambda} + \left[1 - 2\varepsilon_1 + \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 \right] \left(\frac{\pi d}{\lambda} \right)^2$$

Les expressions 12 et 13 de ε_1 et ε_2 conduisent finalement à :

$$\boxed{\frac{1}{T} - 1 = \frac{8\pi\rho}{D} \gamma v \frac{\pi d}{\lambda} + \left\{ \frac{4\pi\rho}{D} \left[4\pi\rho + 2(\varepsilon_\infty - 1)(1-v^2) \right] + (\varepsilon_\infty - 1)^2 \right\} \left(\frac{\pi d}{\lambda} \right)^2} \quad [13]$$

$$D = (1-v^2)^2 + \gamma^2 v^2$$

Cette expression est une fonction de Lorentz centrée sur $v = 1$, dont la largeur à mi-hauteur est égale à γ , indépendamment de la force d'oscillateur ρ et de l'épaisseur du film (à condition toutefois que $(2\pi kd/\lambda) \ll 1$). Ce résultat n'est pas modifié lorsque le film recouvre un substrat transparent. Le tracé de $(1/T_{\text{obs}}) - 1 = f(\omega/\omega_{\text{TO}})$ permet donc d'accéder sans ambiguïté à la valeur de la constante d'amortissement.

III - 2. Estimation de l'épaisseur

Au minimum de la courbe de transmission, on a : $v = 1$, $D = \gamma^2$ et $1/\lambda_0 = \omega_{\text{TO}}$.

Lorsque $\gamma \ll 1$, on peut négliger le terme $(\epsilon_\infty - 1)^2$ dans l'expression 13 qui peut s'écrire alors simplement :

$$\frac{1}{T_{\min}} = \left[1 + \frac{4\pi^2 \rho \omega_{TO}}{\gamma} \right]^2$$

L'épaisseur du film est alors déterminée si ρ est parfaitement connu puisque tout produit ρd constant (et même $\rho d/\gamma$ constant) n'affecte pas la valeur de $T_{\min}$.

a) Pour un film sans support, l'épaisseur (directement proportionnelle à γ) a alors comme expression :

$$d = \left[\frac{1}{\sqrt{T_{\min}}} - 1 \right] \frac{\gamma}{4\pi^2 \rho \omega_{TO}}$$

(La même expression est fournie par (2) et (3) lorsque $\psi = 0$ et $\omega = \omega_{TO}$)

b) Dans le cas d'un film sur substrat transparent, une fois γ déterminé numériquement, on cherche par itération la valeur de l'épaisseur pour laquelle à la résonance la transmission est égale à la valeur expérimentale $T_{\min}$. On utilise pour cela les équations (20) avec pour n et k :

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \epsilon_\infty \\ 2nk = 4\pi\rho/\gamma \end{cases}$$

Annexe C

Calcul des proportions des phases hexagonale et cubique dans un film de BN

La quantification de la phase cubique dans les films de BN est réalisée au moyen d'un spectre obtenu par IRTF. La méthode d'évaluation du taux de c-BN (C_{c-BN}) couramment utilisée dans la littérature est basée sur la mesure de l'amplitude des pics d'absorption du c-BN (A_{c-BN})^{*} et de h-BN (A_{h-BN})^{*}. La relation développée par Inagawa et al.¹ donne:

$$C_{c-BN} = \frac{A_{c-BN}}{A_{c-BN} + A_{h-BN}}$$

^{*} Il est aussi possible de remplacer l'amplitude par l'aire des pics correspondant.

Cette relation est en contradiction avec la loi de Beer-Lambert qui stipule une évolution en exponentielle de la concentration avec l'intensité transmise, alors que nous disposons d'une relation linéaire. Djouadi et al.^{2,3} ont déterminé la concentration de c-BN (C_{c-BN}) contenue dans un film au moyen du coefficient d'absorption massique intégré α_i , respectivement α_{h-BN} et α_{c-BN} , correspondant au poids des aires des modes d'absorptions, respectivement $A(TO_{c-BN})$ et $A(TO_{h-BN})$, tel que :

$$C_{c-BN} = \frac{A_{c-BN}}{A_{c-BN} + A_{h-BN} \left(\frac{\alpha_{c-BN}}{\alpha_{h-BN}} \right)}$$

Avec : $\alpha_{c-BN}=1,91 \text{ cm}^{-1} (\mu\text{g.cm}^{-2})^{-1}$ et $\alpha_{h-BN}=2,5 \text{ cm}^{-1} (\mu\text{g.cm}^{-2})^{-1}$.

C'est pourquoi : $\alpha_{c-BN}/\alpha_{h-BN} \sim 0,764$.

La fraction en volume de la phase cubique V_{sp} est déduite alors de la concentration C_{sp} tel que :

$$V_{sp} = \frac{\rho_{h-BN}}{\rho_{c-BN}} \frac{C_{sp}}{1 - C_{sp} \left(1 - \frac{\rho_{h-BN}}{\rho_{c-BN}} \right)} \approx 0,65 \frac{C_{sp}}{1 - 0,35 C_{sp}}$$

avec $\rho_{h-BN}=2,28 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{c-BN}=3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ correspondant respectivement aux masses volumiques des phases hexagonale et cubique du nitrure de bore massif.

On obtient une expression plus réaliste du taux de c-BN contenu dans un film :

$$c-BN_{fraction} \approx \frac{1,9A_{c-BN}}{1,9A_{c-BN} + 2,5A_{h-BN}}$$

¹ K. Inagawa, K. Watanabe, H. Ohson, K. Saitoh, A. Itoh, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 2697.
² M.A. Djouadi, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay (1993).
³ M.A. Djouadi, S.Ilias, D. Bouchier, J. Pascallon, G. Sené, V. Stambouli, Diamond & Related Materials 7 (1998) 1657-1662.

Annexe D

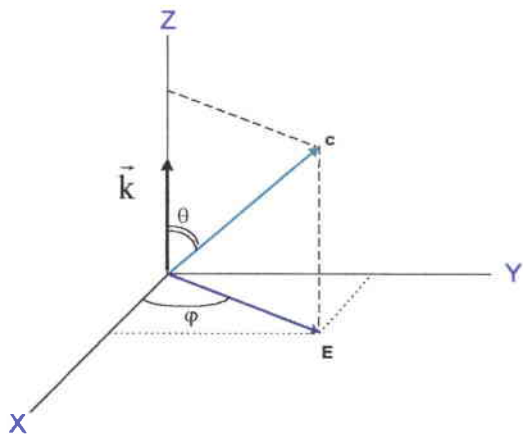
Calcul des permittivités dans le cas d'un film mince polycristallin uniaxe

Le tenseur de la fonction diélectrique macroscopique des films polycristallins de h-BN élaborés par PECVD, est diagonal et isotrope dans le plan. C'est pour cette raison que l'on a opté pour un modèle de l'axe optique orienté dans un cône avec un angle θ . Pour définir la fonction diélectrique décrivant l'orientation moyenne préférentielle des cristallites, deux cas sont à considérer selon l'orientation de la polarisation optique appliquée:

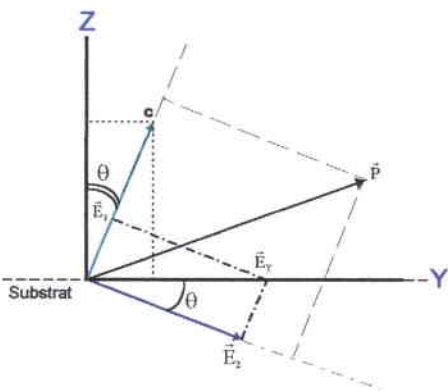
- (i) On remonte à la composante extraordinaire effective avec un champ électrique E parallèle au plan du substrat.
- (ii) On retrouve la composante ordinaire effective avec un champ électrique E perpendiculaire au plan du substrat.

a) E parallèle au plan du substrat : composante extraordinaire effective

Pour cela, considérons un **matériau monocristallin uniaxe massif** dont l'axe optique c est incliné de θ avec le vecteur d'onde EM $\vec{k}$ se propageant dans le matériau:



(a)



(b)

Le champ électrique est donné par :

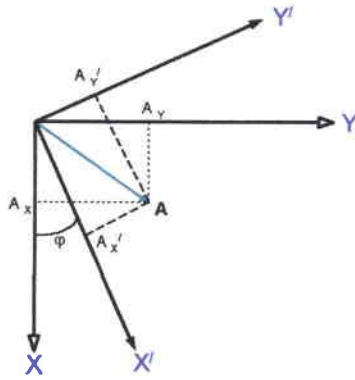
$$\vec{E} \begin{cases} E_1 = E \cos \varphi \\ E_2 = E_y \cos \theta = E \sin \varphi \cos \theta \\ E_3 = E_y \sin \theta = E \sin \varphi \sin \theta \end{cases}$$

A partir duquel, on calcule les composantes du vecteur polarisation dans le repère du champ électrique.

$$\vec{P} \begin{cases} P_1 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E_1 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \cos \varphi \\ P_2 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E_2 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \sin \varphi \cos \theta \\ P_3 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E_3 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E \sin \varphi \sin \theta \end{cases}$$

$$\vec{P} \begin{cases} P_x = P_1 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \cos \varphi \\ P_y = P_2 \cos \theta + P_3 \sin \theta = [\epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \cos^2 \theta + \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \sin^2 \theta] E \sin \varphi \\ P_z = P_3 \cos \theta - P_2 \sin \theta = [\epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E \sin \theta \cos \theta - \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \sin \theta \cos \theta] \sin \varphi \end{cases}$$

Puisque le modèle impose un angle φ autour de l'axe Z ($\vec{E}$ maintenant sur l'axe X), il faut projeter les composantes dans un nouveau système d'axe ce qui revient à une rotation de l'ancien repère de φ .



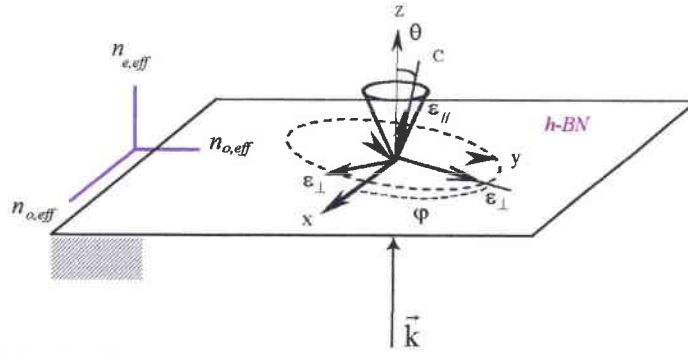
Puisqu'il s'agit d'un champ électrique qui peut être dans toutes les directions dans le plan XY. Prenons le cas où le champ électrique est sur l'axe des X, alors :

$$\begin{cases} E'_x = E \\ E'_y = 0 \\ E'_z = 0 \end{cases}$$

ce qui se traduit au niveau du vecteur polarisation :

$$\vec{P} \begin{cases} P'_x = P_x \cos \varphi + P_y \sin \varphi = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \cos^2 \varphi + [\epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \cos^2 \theta + \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \sin^2 \theta] \sin^2 \varphi \\ P'_y = P_y \cos \varphi - P_x \sin \varphi = [\epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \cos^2 \theta + \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) \sin^2 \theta] \cos \varphi \sin \varphi \\ P'_z = P_z = [\epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E \sin \theta \cos \theta - \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \sin \theta \cos \theta] \sin \varphi \end{cases}$$

Jusque là, le matériau considéré est un **matériau monocristallin** avec une lumière incidente **polarisée**.



z : Normal à la surface de l'échantillon.
 theta : Angle entre z et l'axe optique c de la cristallite hexagonale.

Considérons maintenant **une matrice polycristalline**.

La prise en compte de toutes les orientations possibles de l'axe optique ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$) pour le même θ , conduit avec $\langle \sin^2 \varphi \rangle = 1/2$ et $\langle \sin \varphi \rangle = 0$ aux valeurs moyennes du vecteurs polarisation :

$$\begin{cases} \langle P'_x \rangle = E \epsilon_0 \left\{ (\epsilon_{r\perp} - 1) \left[\frac{1}{2} + \frac{\cos^2 \varphi}{2} \right] + (\epsilon_{r\parallel} - 1) \frac{\sin^2 \theta}{2} \right\} \\ \langle P'_y \rangle = \langle P'_z \rangle = 0 \end{cases}$$

On retrouve les équations valable pour les matériaux isotropes : c'est la raison pour laquelle les mesures faites sous incidences oblique en lumière naturelle et en lumière polarisée donneront exactement les mêmes allures.

$$P = \epsilon_0 \left\{ \epsilon_{r\perp} \left[\frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right] + \epsilon_{r\parallel} \frac{\sin^2 \theta}{2} - \underbrace{\frac{1}{2} \left(\frac{\sin^2 \theta}{2} + \frac{\cos^2 \theta}{2} \right)}_{-1} \right\}$$

$$\begin{cases} \frac{\sin^2 \theta}{2} = \frac{1 - \cos 2\theta}{4} \\ \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} = \frac{3 + \cos 2\theta}{4} \end{cases}$$

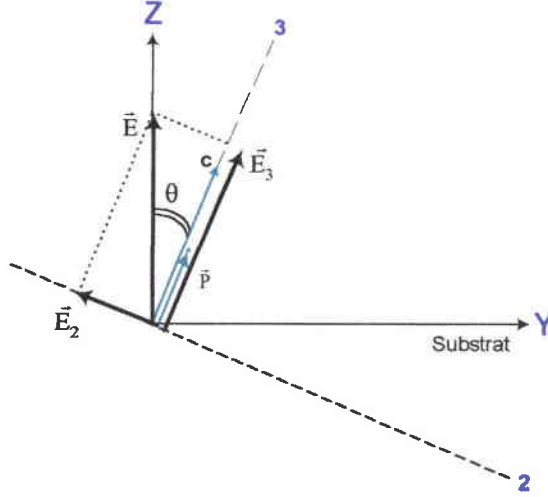
$$\vec{P} = \epsilon_0 \left\{ \left(\epsilon_{r\perp} \left[\frac{3 + \cos 2\theta}{4} \right] + \epsilon_{r\parallel} \left[\frac{1 - \cos 2\theta}{4} \right] \right) - 1 \right\} \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r^* \vec{E}$$

$$\epsilon_{0,eff} = \epsilon_{\perp} \left[\frac{3 + \cos 2\theta}{4} \right] + \epsilon_{\parallel} \left[\frac{1 - \cos 2\theta}{4} \right]$$

*indice j // (en dehors du plan) ou $\perp$ (dans le plan)

b) E perpendiculaire au plan du substrat : composante ordinaire effective

Après avoir déterminé la composante ordinaire effective, on utilise le modèle classique pour déterminer la composante extraordinaire effective par projection directe sur les axes respectifs, d'où :



Le champ électrique et la polarisation sont donnés par:

$$\vec{E} \begin{cases} E_2 = E \cos \theta \\ E_3 = -E_y \sin \theta \end{cases} \quad \vec{P} \begin{cases} P_2 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) (-E \sin \theta) \\ P_3 = \epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E \cos \theta \end{cases}$$

Cependant, il y a une symétrie par rapport à Y d'où :

$$\vec{P} \begin{cases} P_Y = 0 \\ P_Z = \epsilon_0 (\epsilon_{r\parallel} - 1) E \cos^2 \theta + \epsilon_0 (\epsilon_{r\perp} - 1) E \sin^2 \theta = \epsilon_0 \left[\epsilon_{r\parallel} \cos^2 \theta + \epsilon_{r\perp} \sin^2 \theta - \underbrace{\cos^2 \theta - \sin^2 \theta}_{-1} \right] E = \epsilon_0 [\epsilon_{o,eff} - 1] E \end{cases}$$

d'où :

$$\boxed{\epsilon_{e,eff} = \epsilon_{r\parallel} \cos^2 \theta + \epsilon_{r\perp} \sin^2 \theta}$$

Annexe E

Dans cette annexe sont développées les équations utilisées pour simuler les spectres de réflectivité infrarouge d’une couche mince de h-BN d’épaisseur “d”, déposé sur un substrat de silicium et ayant un axe optique variable de 0 à 90° auquel on soumet une radiation lumineuse sous incidente oblique de ψ° (figure E1).

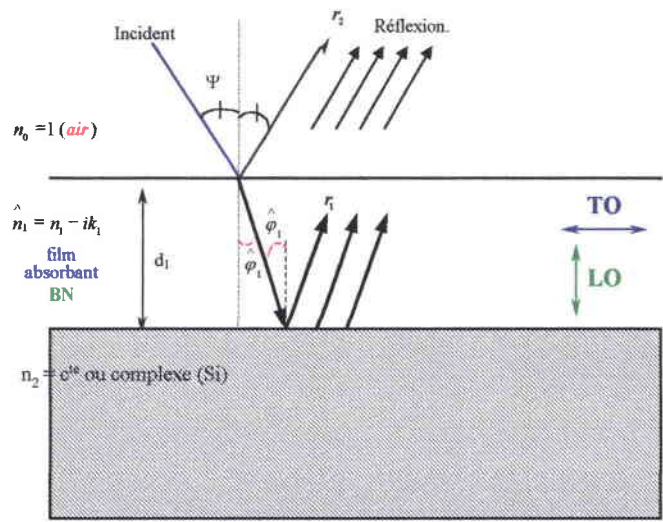


Figure E1: Représentation schématique des réflexions multiples dans le film et sens de vibrations des atomes selon le type de mode TO ou LO (angle d’incidence $\Psi = 75^\circ$).

Dans le cas d’une lumière polarisée :

Les équations pour R_p et R_s dans le cas qui nous intéresse, c’est à dire un film uniaxe sur un substrat isotrope sont donné par¹:

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{i2\beta_e}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{i2\beta_e}}$$
$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{i2\beta_o}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{i2\beta_o}}$$

$$(R_s, R_p) \in \mathcal{C}^2$$

Les équations de Fresnel pour donnent pour un film mince:

$$r_{01p} = (N_{oa} - N_{ae}) / (N_{oa} + N_{ae}) \quad r_{01s} = (N_{aa} - N_{oo}) / (N_{aa} + N_{oo})$$
$$r_{12p} = (N_{fe} - N_{of}) / (N_{fe} + N_{of}) \quad r_{12s} = (N_{oo} - N_{ff}) / (N_{oo} + N_{ff})$$

Avec les déphasages introduits par l’épaisseur de la couche:

$$\beta_o = k_o d N_o \cos(F_o)$$
$$\beta_e = k_e d N_e \cos(F_e)$$

¹ O.S. Heavens, Thin film optics, Academic Press, New York, 2 (1964) 168.

La loi de Snell-Descartes peut s’écrire sous la forme: $\cos(F_i)=\sqrt{1-\left(\frac{N_s}{N_i}\sin(F)\right)^2}$

avec pour les notations utilisées:

$$N_j=N_i\cos(F_j)$$

$$N_i=(n_i+i\,k_i)=\sqrt{\text{Re}(\epsilon_i)+i\,\text{Im}(\epsilon_i)}$$

Pour les indices, nous avons utilisé les notations suivantes :

"a" désigne l’air ambiant

"f" désigne le substrat (en l’occurrence ici, le silicium)

"o" désigne la composante ordinaire des constantes optiques

"e" désigne la composante extraordinaire des constantes optiques

F désigne l’angle d’incidence

Notons un point sensible pour le calcul de la simulation:

$$k_0=\frac{\omega}{c}=k\,E(\text{eV})\text{ avec }k=5,067690488\text{ si on spécifie l’énergie de la lumière incidente en eV,}$$

“d” désigne l’épaisseur en micromètre

Nous avons pris un film de 0,3μm d’épaisseur sous un angle d’incidence de Ψ=F=75°.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ε sont représentées **figure E2** pour deux polarisations données, en incidence normale : S et P.

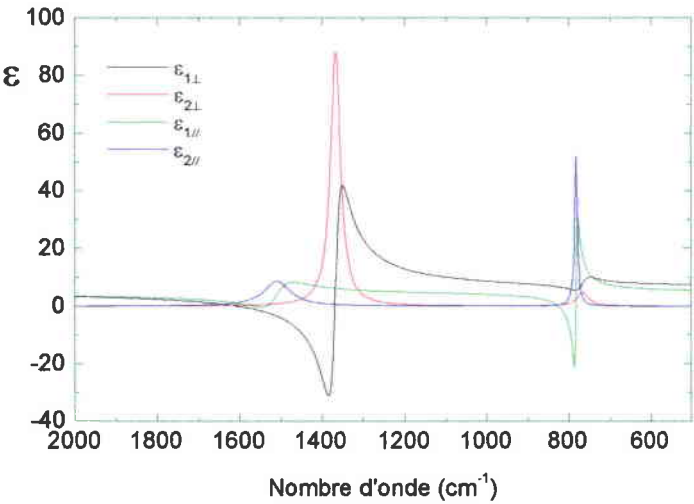


Figure E2: Représentation des permittivités en fonction des polarisations appliquées

Il est donc possible de simuler les courbes de réflectivité d’un film de h-BN de 300 nm d’épaisseur, sur un substrat de silicium, pour différentes orientations de l’axe optique θ (0°...90°) et sous incidence oblique de Ψ=75° (**figure E3**).

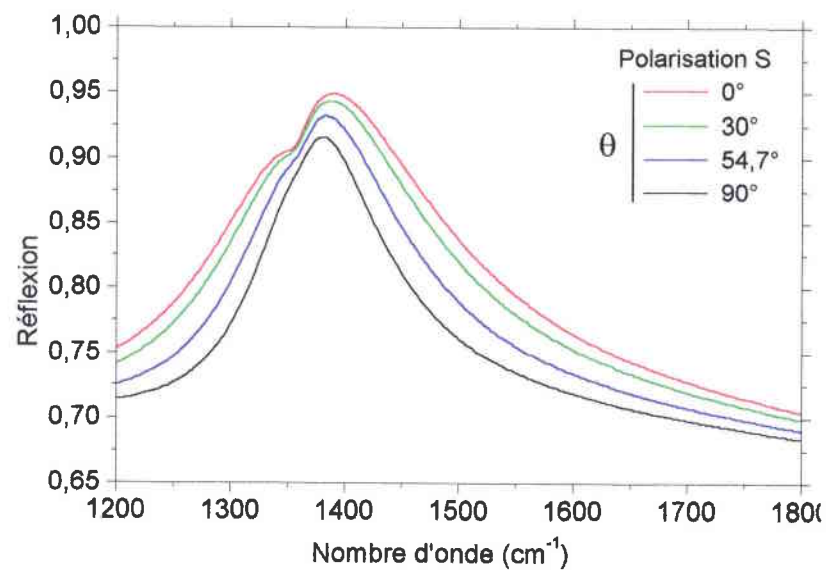
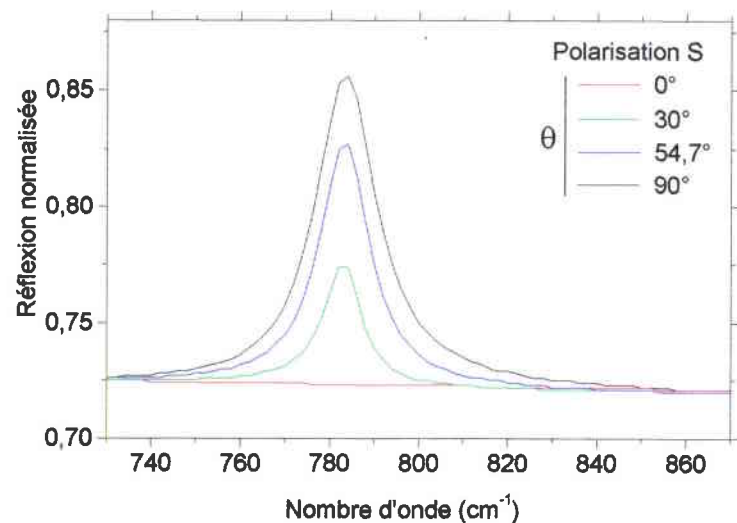
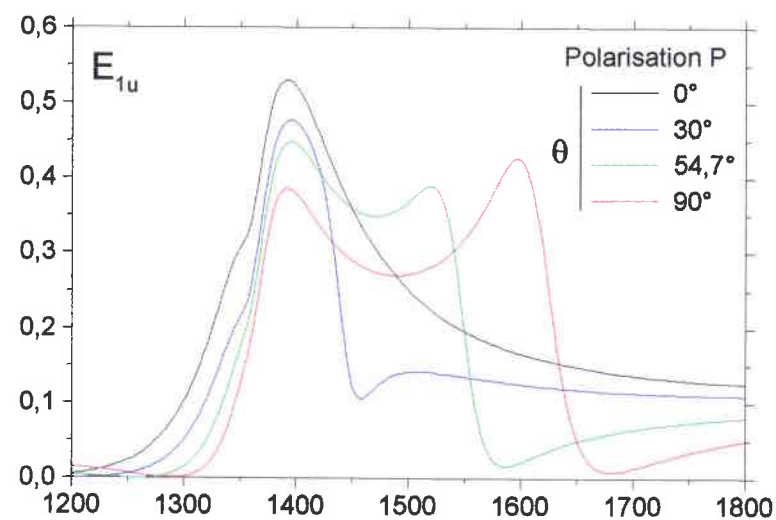
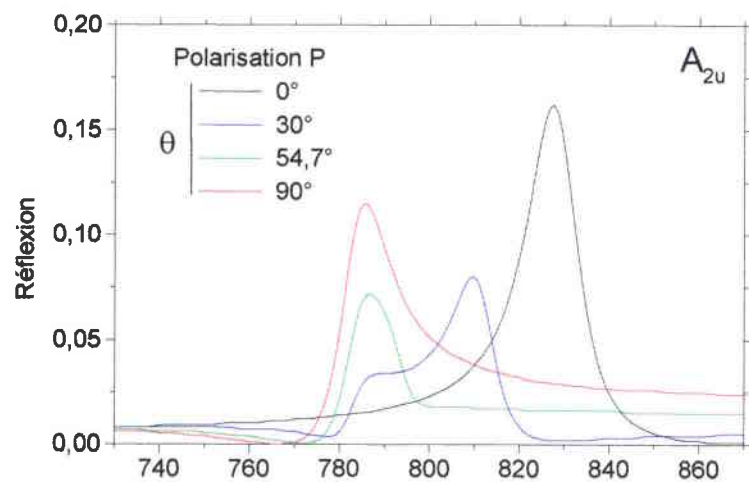


Figure E3: Réflectivité d'un film h-BN/Si, pour différents angles au cône θ ($0^\circ \dots 90^\circ$) et sous incidence oblique de $\Psi=75^\circ$.

Annexe F

Analyse par Micro-Raman

Dans le cadre de la théorie des perturbations stationnaires, le traitement permettant de décrire les vibrations d'un cristal désordonné nous amène à écrire l'Hamiltonien associé aux déplacements atomiques sous la forme :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{V}$$

où $\vec{H}_0$ est l'Hamiltonien dans un cristal parfait et $\vec{V}$ un terme de perturbation. Au premier ordre de la perturbation, la fonction propre $|\Psi\rangle$ de $\vec{H}$ qui correspond à la fonction d'onde non-perturbée $|\phi_0\rangle$ se développe sur la base des fonctions propres de $\vec{H}_0$ comme:

$$|\Psi\rangle = |\phi_0\rangle + \sum_{q \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | \vec{V} | \phi_q \rangle}{E_q^0 - E_0^0} |\phi_q\rangle$$

avec $|\phi_q\rangle$ et E_q^0 correspondant respectivement à la fonction propre et à l'énergie propre de $\vec{H}_0$, relatives au mode q. Dans un cristal idéal, la fonction d'onde d'un phonon peut être décrite par une fonction de Bloch de périodicité R, avec :

$$(1) \begin{cases} \phi(q_0, r) = u(q_0, r) e^{-iq_0 r} \\ u(q_0, r) = u(q_0, r + R) \end{cases}$$

Cependant, la mise en œuvre d'un tel traitement nécessite la formulation mathématique du terme $\vec{V}$ difficilement exploitable. Afin de pallier à cette difficulté, on peut adopter le point de vue phénoménologique repris par Richter et al.¹, la partie spatiale de la fonction d'onde d'un mode de vibration du cristal désordonné est prise sous la forme :

$$\begin{aligned} \Psi(S, q_0, r) &= W(r, S) \phi_0(q_0, r) \\ &= W(r, S) u(q_0, r) e^{-iq_0 r} \\ &= \Psi'(S, q_0, r) u(q_0, r) \end{aligned}$$

où $W(r, S)$ est une fonction poids qui localise le mode à l'intérieur d'une sphère de rayon S (localisation isotropique puisque cubique). Ce paramètre S est identifié à la longueur de corrélation du mode et est par la suite comparé à des paramètres physiques tels que la taille des cristallites dans le matériau polycristallin. En effet, celui-ci décrit le **confinement des**

¹ H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Communications **39** (1981) 625-629.

phonons dans ces régions, car les phonons ne peuvent se propager librement que dans une structure ordonnée. La taille de ces régions est donc interprétée comme étant le libre parcours moyen des phonons.

Les coefficients de Fourier du développement de $\Psi(r)$ sur la base des fonctions ϕ_q du cristal

parfait s'écrivent:

$$\Psi'(S, q_0, r) = \int C(q_0, q) e^{-iq \cdot r} d^3q$$

$$\begin{aligned} \text{Avec } C(q_0, q) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \psi'(S, q_0, r) e^{-iq \cdot r} \\ &\stackrel{(2)}{=} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r W(S, r) e^{-iq_0 \cdot r} e^{-iq \cdot r} \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r W(S, r) e^{-i(q-q_0) \cdot r} \end{aligned}$$

où l'on a adopté une fonction poids du type gaussien tel que :

$$\lim_{S \rightarrow \infty} W(r, S) = \text{cte} \text{ et } W(r, S) = e^{-\alpha \left(\frac{r}{S}\right)^2} \quad (2)$$

Richter et *al.*² ont utilisé pour la première fois la fonction la plus simple avec $\alpha=2$; puis Campbell et Fauchet³ ont choisit $\alpha = 8\pi^2$ en fonction de leurs résultats expérimentaux. Une troisième possibilité est de prendre $\alpha = 4 \ln 2$ permettant ainsi d'avoir une longueur de corrélation S coïncidant avec le diamètre de la sphère dans l'espace réelle (contrairement à $\alpha=2$ de rayon plus petit et $\alpha = 8\pi^2$ de rayon trop grand). On peut observer sur la [figure F1](#) la dissymétrie que provoque des tailles de cristallites nanométriques ainsi que la faible influence du paramètre α utilisé en fonction du modèle. Le choix s'est fait en fonction des spectres expérimentaux de films épais de c-BN obtenus par HPHT en collaboration avec M. Djouadi. Pour l'ensemble de nos mesures expérimentales et pour la majorité des simulations, $\alpha = 8\pi^2$ semble être un bon compromis.

² H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley, Solid State Communications **39** (1981) 625-629.

³ J.H. Campbell, P.M. Fauchet, Solid State Comm., **58** (1986) 739.

de zone. Par conséquent, ce terme est supposé dans la suite indépendant de q . En remplaçant $\varepsilon(q, \omega)$ par son expression dans l'équation, il vient :

$$I_d(q, \omega) = A \frac{\gamma \omega}{[\omega_L^2(q) - \omega^2]^2 + \gamma^2 \omega^2}$$

Avec $I_d(q, \omega)$, une lorentzienne de largeur γ centrée en $\omega_L(q)$.

Donc, la diffusion Raman par le mode de vibration de grande longueur d'onde du cristal désordonné, est interprétée comme la somme des contributions $I_d(q, \omega)$ pondérée par $|C(q)|^2$ de tous les modes longitudinaux (ou transversaux), soit:

$$I_d(\omega) = A \int d^3r |C(q)|^2 I_d(q, \omega)$$

Dans cette expression, $|C(q)|^2$ est exprimé grâce au modèle de corrélation spatial. Ce dernier, basé sur la théorie des perturbations, permet de décrire l'effet d'un faible taux de désordre en invoquant des modes à $q \neq 0$ mais voisins du centre de la zone de Brillouin, d'où sa justification.

On obtient donc :

$$I_d(\omega) \propto \int_0^1 \frac{e^{-\left(\frac{qS}{4\pi}\right)^2} 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}$$

Remarque importante pour les calculs: q est pris en unité de $2\pi/a$ et S en unité de a avec $a=3,6157 \text{ \AA}$.

Résumé

L'objectif de la thèse a été de synthétiser de films minces de nitrure de bore cubique (**c-BN**) par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) microondes (à 2,45 GHz), dans la perspective de réalisation d'un dispositif à ondes acoustiques de surface (SAW).

Nous avons d'abord obtenu la phase hexagonale (h-BN), analysé les paramètres de dépôt et les conditions de croissance qui ont mené à une bonne reproductibilité des couches. La croissance de films minces de c-BN est délicate et est surtout obtenue avec des méthodes de dépôts physiques (PVD). Nous avons relevé le défi d'élaborer des films de c-BN par une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et avons pu synthétiser cette phase avec succès en appliquant une autopolarisation RF (à 13,56 MHz) au substrat.

Les films obtenus ont été caractérisés par des spectroscopies infrarouge (IRTF), MicroRaman (SMR), de lignes noires (m-lines) ainsi que par des méthodes électriques (I(V), C(V)) et physico-chimiques (XPS).

Nous avons développé une méthode de détermination de l'orientation de l'axe optique "c" des films de h-BN par spectroscopie infrarouge en travaillant sous incidence oblique. En effet, cette technique permet de mettre en évidence les modes LO, grâce à l'effet Berreman. Ceci nous a permis une nouvelle fonction diélectrique appelée "effective" qui tient compte de l'orientation préférentielle des cristallites. Grâce à cette méthode, nous avons pu montrer qu'on peut orienter l'axe "c" en modifiant la puissance du plasma ou la tension d'autopolarisation du substrat.

Les films de c-BN synthétisés correspondent à un mélange de phase h-BN et c-BN, avec dans le meilleur cas des proportions supérieures à 90 %, avec une structure multicouche (Si/a-BN/h-BN orienté/c-BN). La technique mise au point en IR a permis de montrer que l'axe "c" de la sous-couche de h-BN est parallèlement au plan du substrat, permettant ainsi la croissance de c-BN. Ces résultats ont aussi été corroborés par des mesures de microscopie à haute résolution (HRTEM). Tout comme les techniques PVD, les deux paramètres pertinents pour la synthèse de c-BN s'avèrent être l'énergie des ions et l'importance des flux des espèces incidentes.

Par ailleurs, des analyses électriques nous ont permis de mettre en exergue quelques propriétés du BN comme sa grande sensibilité à l'humidité de l'air ambiant et sa résistivité élevée, ce qui devrait permettre de mieux cerner les précautions d'usage lors de la réalisation de dispositifs microélectroniques.