HAL
open science

“ Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant ”

Céline Tavares

To cite this version:

Céline Tavares. “ Etude et Réalisation de jonctions p/n en diamant ”. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT : . tel-00201822

HAL Id: tel-00201822

https://theses.hal.science/tel-00201822

Submitted on 3 Jan 2008

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

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

CHAPITRE I :

Le Diamant

Ce premier chapitre fera tout d'abord état des propriétés du diamant à l'état naturel ainsi que de quelques applications existantes de celui-ci. Sera ensuite brièvement développée la fabrication du diamant synthétique sous Haute Pression Haute Température (HPHT) afin d'introduire les substrats HPHT de diamant utilisés durant la thèse. Une description détaillée de ces substrats sera donnée ainsi que les résultats de mesures typiques telles que la microscopie optique ou à force atomique et la diffraction de rayons X pour l'état de surface, la cathodoluminescence ou encore la topographie par diffraction de rayons X pour l'aspect interne du substrat. Enfin, la fabrication du diamant préparé sous des conditions de dépôt chimique en phase vapeur (dit « Chemical Vapor Deposition » (CVD)) sera exposée en vue d'introduire le sujet principal : la croissance de fines couches de diamant CVD dopées pour l'élaboration de jonction p/n en diamant.

1. Le diamant : présentation

La formation du diamant se fait naturellement sous des conditions de température et de pression extrêmes, supérieures à 1500 °C et 50000 atmosphères (soit 5 GPa*), conditions existantes sous terre il y a près de deux milliards d'années. Les diamants naturels ainsi élaborés que l'on peut aujourd'hui extraire de la croûte terrestre sont remontés à la surface grâce aux épisodes volcaniques cycliques. Depuis que les hommes l'ont découvert, cet incroyable matériau est devenu un objet de fascination dont les propriétés exceptionnelles ont suscité de nombreuses études scientifiques.
L'élément constitutif du diamant est le carbone, il en est une variété allotropique tout comme le graphite. Ces deux matériaux, de structure cristalline différente, sont caractérisés par une composition chimique identique.

a- Structure cristallographique

Sur la figure I-1, l'organisation cristalline du diamant est comparée à celle du graphite. Dans la configuration du « carbone-diamant », chaque atome de carbone forme quatre fortes liaisons covalentes de longueur 0.154 nm organisé selon une symétrie tétraédrique, hybridation de type sp^3. La structure résultante forme un bloc compact de densité 3.52 g/cm^3. La maille du diamant est constituée de deux systèmes cubiques faces centrées décalés d'un quart de la diagonale du cube de paramètre de maille de 3.56 Å comme représenté en haut à droite de la figure I-1.
Dans la configuration « graphite », chaque atome de carbone est relié à trois de ses voisins en hybridation de type sp^2. Le réseau cristallographique est constitué de la juxtaposition de plans atomiques parallèles, selon une structure lamellaire très fragile, contrairement à celle du diamant.

La structure et les propriétés du diamant que nous allons maintenant discuter trouvent de nombreuses applications dans des domaines très variés.

* *1 atm ≅ 760 Torr ≅ 1013 mbar ≅ 101 KPa*

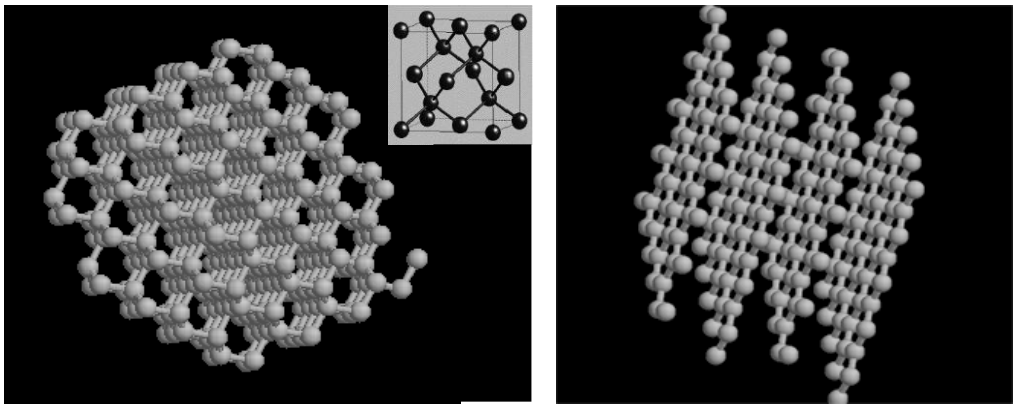


Figure I- 1 Organisation cristallographique du diamant et du graphite

b- Propriétés et applications

Les propriétés exceptionnelles du diamant en font un matériau de choix pour divers domaines d'applications.

La très forte liaison chimique du diamant associée à la faible distance inter-atomique, lui confère une de ses premières propriétés : sa dureté très élevée particulièrement due à sa résistance à la déformation d'environ 9 tonnes par mm^2, soit 90 GPa. Plus spécifiquement, la dureté d'un matériau est définie par l'inverse de sa résistance aux chocs, plus il est défini comme dur, plus il est fragile aux chocs. Or, le diamant est relativement fragile mais possède une très forte élasticité c'est-à-dire qu'un seul choc est insuffisant pour le briser. Aucun matériau connu ne possède une dureté aussi importante que celle du diamant. Une des applications directes de cette caractéristique associée à sa valeur élevée de conductivité thermique de 25 $W.cm^{-1}.K^{-1}$ à 300K, cinq fois supérieure à celle du cuivre, est son utilisation dans les outils de coupe. Cette importante valeur de conductivité thermique peut également permettre l'exploitation du diamant comme dissipateur thermique sous des composants électroniques ou optoélectroniques tels que les transistors de puissance ou les diodes lasers. Etant le matériau le plus dur actuellement connu, il est aussi utilisé sous forme de poudre pour le polissage de tous types de matériaux, lui-même compris.

Le diamant est aussi extrêmement résistant aux attaques chimiques ; seuls le fer, le nickel ou le cérium à l'état liquide peuvent le dissoudre. Néanmoins, le diamant ne résiste ni à l'oxygène à une température supérieure à 400°C, ni à la potasse (*KOH*) fondue. La gravure du diamant par l'oxygène sera d'ailleurs largement utilisée dans notre travail.

En revanche, le diamant résiste à toutes autres agressions chimiques, aux acides ainsi qu'à toute forme de radiations, il peut alors être soumis à n'importe quel environnement critique tel que l'espace ou un réacteur nucléaire.

Du point de vue des propriétés optiques, le diamant a le plus fort indice de réfraction des pierres naturelles transparentes. Il varie de 2,417 à 2,419, il est de 2,407 pour la lumière rouge, de 2,418 pour la lumière jaune, et de 2,451 pour la lumière bleue. Le diamant est transparent à une grande partie du spectre électromagnétique en particulier dans le domaine de la lumière infrarouge (*IR*) et des rayons X. Sa remarquable transparence permet son utilisation comme fenêtre optique pour des lasers de puissance. En revanche, il absorbe les photons ultraviolets *(UV),* l'exploitation de cette caractéristique a permis la récente mise au point de détecteurs ultraviolets pour la physique spatiale solaire **[Benmoussa04]**.
De plus, le diamant n'est pas toujours incolore, sa coloration dépend fortement des impuretés en présence. Des mesures de spectrométrie infrarouge ont notamment permis de classifier les différents types de diamant **[Davies77] [Field92]**, comme cela sera décrit un peu plus loin.

Concernant les propriétés électroniques du diamant qui nous intéressent davantage, elles donnent au diamant totalement pur un caractère isolant de résistivité intrinsèque très importante, même à haute température. De plus, le diamant possède une très large bande interdite de 5.47eV à 300K **[Clark64] [Collins90]** et 5.49 eV en dessous de 130K **[Dean65]** qui autorise son utilisation pour des applications dans l'ultraviolet de courte longueur d'onde. Cependant, ses caractéristiques électroniques sont le plus souvent gouvernées par la présence de défauts, d'impuretés dopantes comme l'azote, le bore ou le phosphore, ou encore les joints de grain dans le cas de diamant polycristallin. Nous développerons très largement au cours de ce mémoire l'étude du diamant dopé au phosphore et au bore, dopages qui lui confère les propriétés d'un matériau semi-conducteur de type n et de type p. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, il est possible d'utiliser le diamant pour des applications innovantes à la microélectronique telles que les diodes p/n qui ont constitué l'objectif du travail de thèse.

De par sa résistance à un environnement chimique très agressif, le diamant dopé peut aussi être adopté pour des applications à l'électrochimie **[Swain98] [Levy-Clement03] [Nebel06]**.
Beaucoup plus récemment, la biocompatibilité du diamant reliée à son numéro atomique équivalent à celui du tissu du corps humain a suscité une application très prometteuse en radiothérapie pour la dosimétrie **[Guerrero04].**

Le diamant possède enfin quelques autres propriétés remarquables comme une forte résistance à la chaleur, liée à sa température de fusion de 3500°C, un champ de claquage de 10^7 V.cm^{-1}, une faible constante diélectrique de 5.5, une vitesse de saturation de ses porteurs de charge de quelques 10^7 cm/s et des valeurs de mobilités élevées.

La plupart de ses caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-1.

Le diamant est sans aucun doute le matériau qui combine un ensemble exceptionnel de propriétés mécaniques, chimiques, thermiques, acoustiques, optiques et électroniques dépassant celles de tous les autres matériaux. Il est évidemment impensable d'utiliser des cristaux naturels de diamant pour toutes les applications industrielles précédemment évoquées. Les considérables avancées de la recherche en synthèse de diamant permettent aujourd'hui de retrouver et d'étendre les propriétés attendues du diamant naturel.

La technique de fabrication du diamant synthétique sous Haute Pression Haute Température ainsi que l'analyse des substrats utilisés pour l'étude qui ont été élaborés dans ces conditions vont maintenant être largement développées.

Propriétés	valeurs	unités
Densité	3.52	g/cm^3
Module d'Young*	1000	GPa
Dureté	10	échelle de 1 à 10
Température de fusion	3500	°C
Conductivité thermique	25	$W.cm^{-1}.K^{-1}$ (@RT)
Coefficient de dilatation	0.8×10^{-6}	K^{-1} (@RT)
Indice de réfraction	2.41	s.u. (pour la raie D du sodium)
Coefficient de dispersion **	0.044	s.u.
Transparence	225 à l'IR lointain	nm
Largeur de bande interdite	5.49	eV (@RT)
Champ de claquage	10^7	$V.cm^{-1}$
Résistivité	De 10^{-3} à 10^{15} (valeur dépendante des impuretés)	Ω.cm
Mobilités des électrons	1000 - 3800***	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$
Mobilité des trous	2200 - 4500***	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$

Tableau I- 1 Quelques caractéristiques du diamant

* *Le module d'Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100 % de la longueur initiale d'un matériau, si on pouvait l'appliquer réellement : dans les faits, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte* ***[www1]***.

** *Différence entre l'indice de réfraction de la couleur violette et l'indice de réfraction de la couleur rouge (2,453 - 2,409)*

*** *Selon méthode (effet Hall ou temps de vol)*

2. Le diamant synthétique fabriqué à Haute Pression Haute Température (*HPHT*)

La première trace documentée d'une synthèse de diamant fabriqué sous *HPHT* remonte à 1953 et résulte des travaux d'un groupe suédois. Ceux-ci ont ensuite été repris et brevetés officiellement en 1955 par la société américaine *General Electric*.

a- Processus de fabrication

Le principe de la fabrication de diamant synthétique sous *HPHT* repose sur la conversion du graphite en diamant pour des conditions similaires à celles naturellement existantes lors de la production du diamant naturel.

Bundy et al. ont établi en 1955 le diagramme de phase du carbone **[Bundy55]**, donné sur la figure I-2 et qui définit les conditions de température et de pression nécessaires à la production du diamant à l'équilibre thermodynamique. Des précisions sur ces conditions ont été rapportées en 1973 et même jusqu'en 1996 **[Bundy73] [Bundy96].**

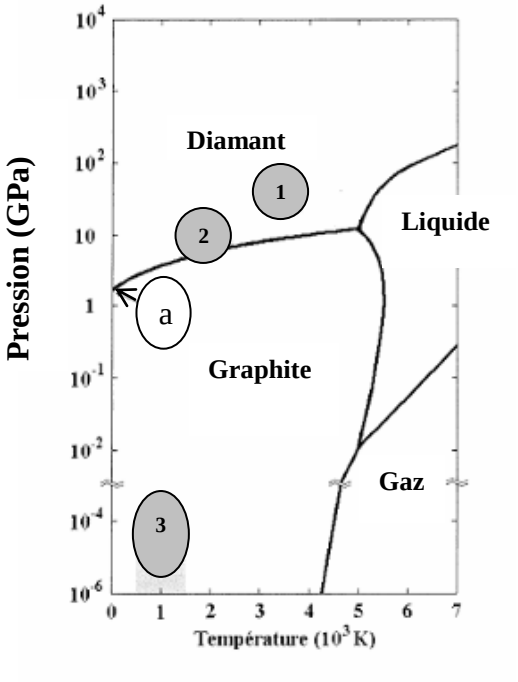


Figure I- 2 Diagramme de phase du carbone

Théoriquement, la valeur de pression minimale requise pour former du diamant est de 1.7 GPa à 0 K comme indiqué sur le point noté « a » sur le diagramme de phase du carbone.

La *zone 1* décrit les conditions pour lesquelles il y aurait conversion directe du graphite en diamant ; la *zone 2* représente approximativement la région pour lesquelles les conditions de température et de pression correspondent à la synthèse *HPHT* catalysée par des solvants métalliques et la *zone 3*, correspond à la région dont les conditions régissent la synthèse de diamant en dépôt chimique en phase vapeur, qui sera explicitement décrite un peu plus loin dans ce chapitre.

Pour l'obtention de cristaux de diamant aux conditions de température et de pression adéquates à la stabilité du diamant, Bundy et al. ont utilisé une énorme presse hydraulique. Techniquement, pour la formation de monocristaux de diamant, la source constituée de carbone, de graphite ou de microcristallites de diamant, est placée dans un solvant métallique tel que le fer, le nickel ou le cobalt. Le tout est soumis à un gradient de température permettant le flux du carbone. Par recristallisation sur les germes de diamant, la croissance forme peu à peu le cristal. Ce processus de fabrication est encore à la base du diamant synthétique *HPHT* élaboré en laboratoires et dans l'industrie.

Les deux plus grandes entreprises productrices de diamant *HPHT* sont aujourd'hui la société *De Beers* et la *General Electric Company* qui contrôlent à elles seules 70 % de la production mondiale et produisent toute la gamme des produits de diamants synthétiques. La société japonaise *Sumitomo* qui nous a fourni les substrats de diamant *HPHT* est la principale société productrice de diamants industriels fabriqués sous des conditions chimiques en phase vapeur **[annuaire des minéraux du Canada 1996]**.

Lors de la croissance du diamant *HPHT*, de nombreuses impuretés sont non intentionnellement incorporées dans les cristaux. L'azote est la principale impureté pouvant détectée par des mesures de spectroscopie infrarouge, qu'il s'agisse d'ailleurs des diamants naturels ou synthétiques. Les diamants sont classés en quatre catégories selon leur concentration d'azote. Le « *type I* » regroupe les diamants qui contiennent de l'azote comme impureté majoritaire. Le « *type II* » rassemble les diamants en concentration d'azote infime, typiquement inférieure à 2 ppm.

Chacun des deux types est divisé en deux sous catégories *a* et *b*.

* Les diamants référencés de *type Ia* ont de l'azote incorporé qui s'agrège en paires d'azote substitutionnels, trois azote et une lacune ou en arrangement tétraédrique de quatre azote

substitutionnels (agrégats A, N3 et B **[Sutherland54] [Davies76] [Davies78] [Woods86] [Lindblom03]**). 98% des diamants naturels sont de ce type **[Dyer65]**.

* Dans le diamant de *type Ib* qui nous concerne davantage puisqu'il correspond à la majorité des diamants *HPHT*, l'azote est en position substitutionnelle révélée par un pic à 1130 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge **[Enckevort92]**. Il est possible de déterminer la concentration en azote à partir de l'amplitude de ce pic par le facteur de conversion de 22 ppm/cm^{-1} déterminé par Woods et al **[Woods90]**. La concentration en azote ainsi calculée dans les diamants de ce type peut atteindre une valeur de 500 ppm.

* Enfin, parmi les diamants classés de *type II*, on distingue les diamants *IIa* et *IIb*, respectivement diamant isolants, transparents et semi-conducteurs dopés au bore et non compensés, de couleur bleue.

L'azote en site substitutionnel est un donneur profond d'énergie d'ionisation comprise entre 1.7 eV et 2.2 eV **[Farrer69] [Enckevort92] [Walker79]**. Dans le domaine du visible, ce niveau d'énergie cause une augmentation de l'absorption pour une longueur d'onde inférieure à 500 nm, ce qui confère à ces diamants une couleur du jaune au brun-rouge, pour des fortes valeurs de concentration en azote.

Les diamants synthétiques *HPHT* utilisés comme substrats pour le présent travail sont tous du *type Ib*. Nous allons maintenant décrire plusieurs de leurs caractéristiques telles que les secteurs de croissance, l'erreur de coupe ou les défauts de surface qui ont été mises en évidence par des mesures de cathodoluminescence, de diffraction de rayons X et observations optiques par microscopie.

b- Les substrats de diamant HPHT de type Ib

Tous les substrats qui ont été utilisés pour nos homoépitaxies de couches minces de diamant proviennent de la société japonaise *Sumitomo*. Ils sont de dimensions 2 x 2 x 0.5 mm^3 ou 2 x 2 x 0.3 mm^3 et d'orientation cristalline {111}. Comme le montre l'image de la figure I-3, la couleur jaune des substrats est non uniformément répartie.

Ces différences de couleurs sur un même substrat correspondent à une incorporation préférentielle d'azote selon différents secteurs de croissance.

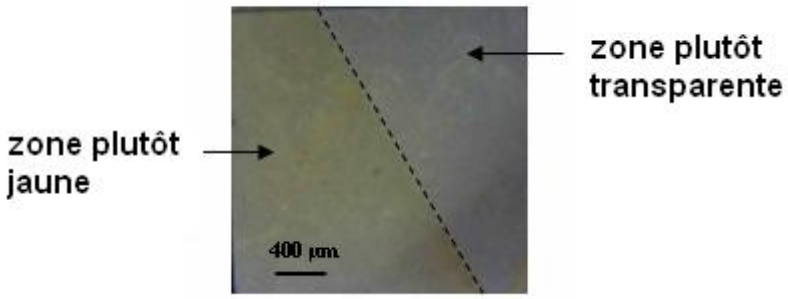


Figure I- 3 Image optique d'un substrat de diamant Ib quelconque. Différence de couleur très nette due à une incorporation plus ou moins importante d'azote selon les secteurs de croissance

b-1 Les secteurs de croissance

Pour expliquer la présence des secteurs de croissance, il faut imaginer que la croissance des cristaux *HPHT* se fait dans le volume c'est-à-dire dans toutes les directions de l'espace, selon le schéma de la figure I-4. Une fois que le cristal est créé, une orientation est choisie et un substrat peut être découpé dans le volume selon la direction cristalline voulue. Par exemple selon les directions [100] et [111], comme cela est illustré par les rectangles noirs sur la figure I-4 plus détaillée. Une vue en coupe de ces rectangles noirs prélevés dans le cristal permettrait alors de constater l'existence de portions cristallisées suivant des orientations différentes que l'on appelle les secteurs de croissance.

Outre l'azote, d'autres impuretés, telles que celles provenant des solvants métalliques (le fer le cobalt ou le nickel) s'incorporent également de façon préférentielle selon les secteurs de croissance pendant la synthèse *HPHT* **[Woods75]**. Cependant, seuls le nickel **[Collins82]** et le cobalt **[Lawson96]** sont optiquement actifs par formation de complexes avec l'azote. Ces éléments ont particulièrement été analysés par Kanda et al. par cathodoluminescence **[Kanda99]**. Par cette méthode, décrite au chapitre suivant, nous avons pu mettre en évidence les secteurs de croissance sur nos substrats de diamant de type Ib orientés {111}. Les images de cathodoluminescence reportées sur la figure I-5 permettent précisément de distinguer plusieurs secteurs sur un même substrat. Elles correspondent à deux coins supérieurs d'un même substrat pour la luminescence particulière autour de 500 nm.

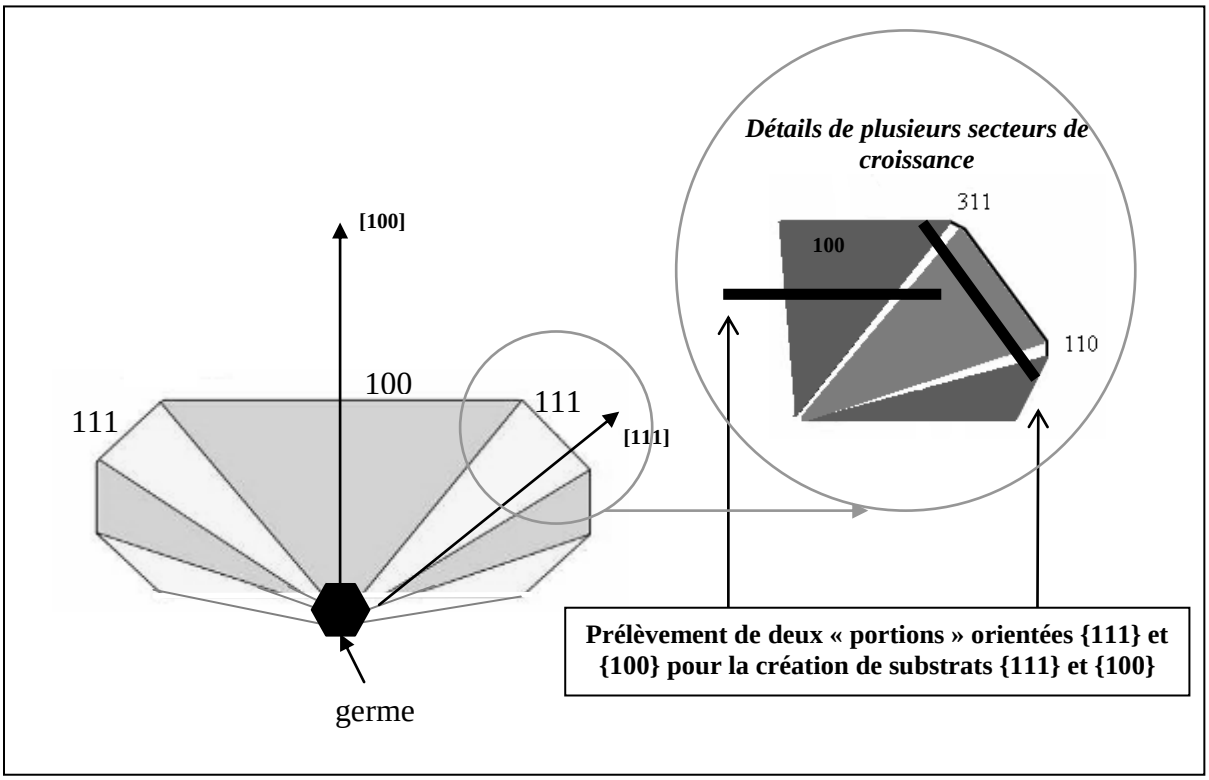
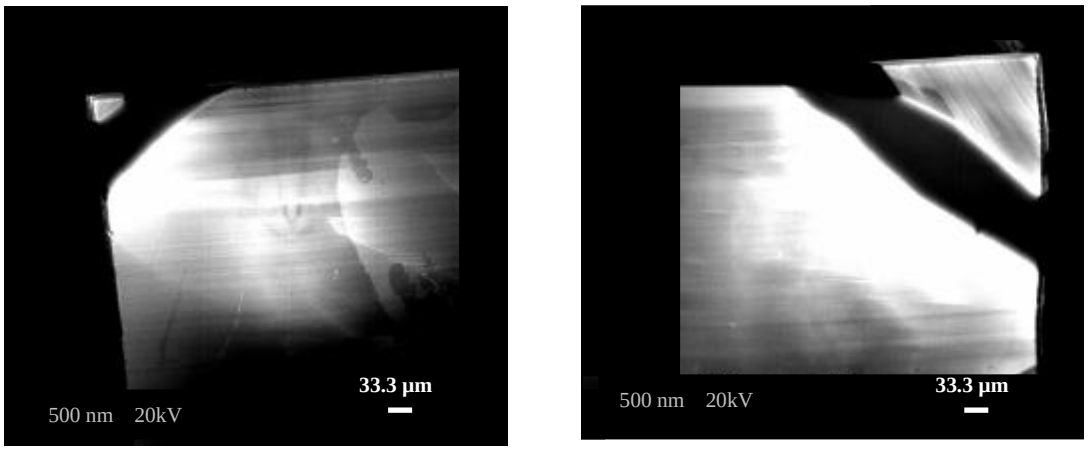


Figure I- 4 Schéma de la croissance d'un cristal de diamant synthétique dans tout le volume à partir d'un germe et distinction des secteurs de croissance.

Brièvement, la conception d'une image de cathodoluminescence consiste à établir la



distribution spatiale d'une raie de luminescence particulière.

Figure I- 5 Images de cathodoluminescence à 80K à 500 nm des bords d'un substrat de diamant Ib {111} Distinction de différents secteurs de croissance selon l'intensité de luminescence du centre H3 luminescent à cette longueur d'onde

L'émission à 503 nm (2.463 eV) ici utilisée, correspond au « centre *H3* » **[Zaitsev01]**. Ce centre ne provient à priori que des substrats *HPHT* contenant des impuretés d'azote. Il est généralement attribué à un défaut de deux azote (*N*) et une lacune (*V*), selon la configuration *N-V-N*.
Sur les images de cathodoluminescence précédentes, on distingue par exemple une forte luminescence, en blanc, pour les secteurs de croissance {100} et aucune luminescence, zone en noire, pour le secteur {110}. Ces caractéristiques propres à chacun des secteurs de croissance ont entre autres été largement étudiées et rapportées à plusieurs reprises **[Kanda93] [Sittas96] [Kiflawi97] [Kanda05]**.

Pour l'une des dernières étapes de la préparation de ses substrats de diamant *HPHT* tels que ceux que nous utilisons, la société *Sumitomo* procède au polissage mécanique de la surface par contact de diamant sur diamant. De cette préparation difficile résulte une erreur de coupe, dite « miscut » en anglais qui correspond à une désorientation par rapport à l'orientation {111} du substrat.

b-2 Désorientation : mesure par diffraction de rayons X

Le principe et l'appareillage de mesure par diffraction de rayons X pour le calcul de la désorientation sont explicitement décrit au chapitre II.

Il a été montré pour l'orientation {100}, qu'une erreur de coupe variant autour de 0° à ~5° pouvait avoir une influence non négligeable sur la qualité des couches de diamant homoépitaxiées **[Watanabe99] [Takeushi00] [Okushi01] [Okushi02]**.
Par la mesure de désorientation de chacun de nos substrats {111}, nous souhaitions pouvoir mener une étude similaire. Cependant, nous n'avons extrait de nos mesures que des valeurs de désorientation de ~3° ± 1° par rapport à cette direction cristalline {111}.
Ces faibles différences de désorientation entre substrats ne nous ont pas permis de poursuivre notre démarche et l'étude de la qualité des couches de diamant en fonction de la désorientation devra être faite ultérieurement.
En revanche, d'autres défauts permettent de différencier concrètement les substrats fournis par la société *Sumitomo,* notamment ceux en surface simplement observables par microscopie optique et à force atomique.

b-3 Les défauts de surface

Le polissage mécanique de la surface des substrats est fonction de la face considérée. En effet, la dureté de chaque orientation est différente. Pour comprendre cet écart, il faut tenir compte du nombre d'atomes de carbone par unité de surface. La face (111) contient la plus grande densité d'atomes et de liaisons covalentes des trois faces, ce qui explique sa plus grande dureté. Ceci pourrait également expliquer que le clivage du diamant est le plus facile selon ces plans (111) **[Grillo97] [Grillo00]**. Le polissage de la surface des substrats est extrêmement difficile et des marques de ce polissage peuvent subsister en surface du substrat ; le contrôle de la valeur de désorientation précédemment discutée est également très délicat.

La profondeur des marques de polissage a été évaluée au *NIMS* par des mesures de microscopie à force atomique (« Atomic Force Microscopy » (*AFM*)). Le dispositif utilisé pour cette mesure est un profilomètre à force atomique qui combine la haute résolution d'un microscope à force atomique avec l'utilisation simple d'un profilomètre mécanique.
Chaque substrat étant poli différemment, des valeurs variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres pour les plus mauvais polissages ont été relevées.
Sur la figure I-6 sont comparées les surfaces de deux substrats de diamant choisis parmi ceux fournis par la société *Sumitomo*, l'un est relativement bien poli, l'autre beaucoup moins. La profondeur des marques de polissage est d'environ 10 nm pour le substrat présenté sur la figure I-6 a) et d'environ 40 nm pour celui de la figure I-6 b).

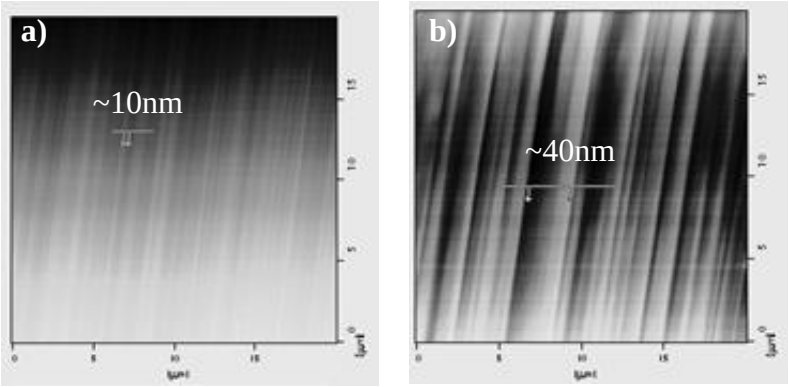


Figure I- 6 Images AFM de 20x20 µm^2 de deux substrats de diamant Ib avec une surface :
a) relativement bien polie b) mal polie

Cette différence entre « bons » et « mauvais » substrats est aussi facilement observable en optique « Nomarski » (contraste interférentiel différentiel) pour l'obtention d'une image en transmission.

Le principe de l'observation en contraste interférentiel différentiel repose sur une transformation des changements d'indice de réfraction dans l'échantillon en un changement d'amplitude lumineuse. Très simplement, l'échantillon est éclairé par une lumière séparée en deux polarisations par un prisme de Wollaston, ces deux rayons traversent l'échantillon en passant par des chemins qui peuvent être un peu différents suivant le relief de l'échantillon. Ces deux rayons vont se recombiner à l'aide d'un deuxième prisme pour former des interférences. Suivant la différence de phase entre les rayons analysés par un polariseur, un contraste positif ou négatif est généré révélant ainsi les structures observées **[www2]**.

Des images optiques « Nomarski » de trois substrats de diamant Ib {111} sont données sur les figures I-7 a), b) et c).

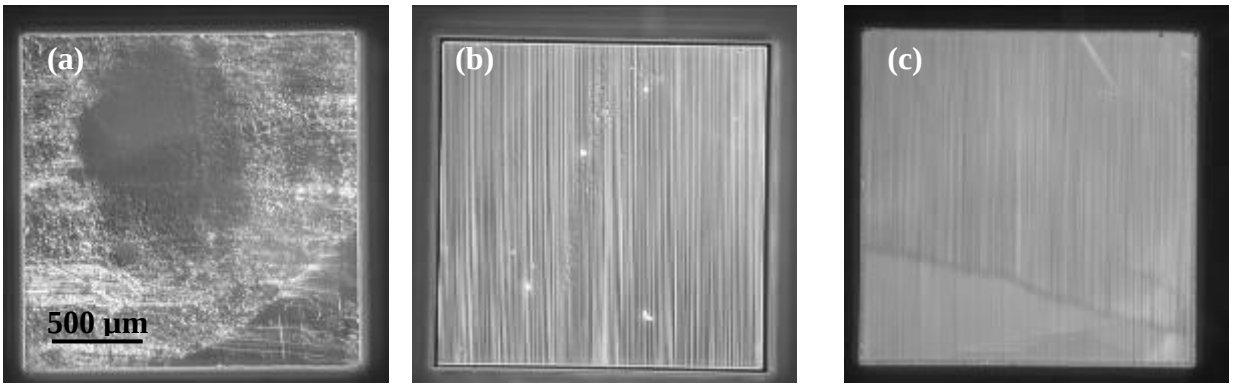


Figure I- 7 Observations en optique "Nomarski" de la surface de substrats de diamant Ib {111} :
a) très mauvais polissage b) polissage moyen c) très bon polissage

Par ce type d'observation nous avons pu révéler des défauts en surface des substrats beaucoup plus difficilement observables avec un microscope traditionnel. Il a ainsi été plus facile de choisir judicieusement la surface du substrat préférable pour une meilleure reprise d'épitaxie pour la croissance des couches monocristallines.

Il sera démontré par la suite que le choix de la surface d'un substrat est un élément déterminant quant à la qualité cristalline de la future couche de diamant réalisée en reprise d'épitaxie ; étude menée au *NIMS* sur des couches de diamant dopée de type n orientées {111} qui sera décrite au chapitre III. Afin de révéler plus minutieusement les défauts présents à l'intérieur du substrat, non détectables par simples observations de la surface, des mesures de topographie aux rayons X ont été appliquées.

b-4 Les défauts dans le substrat

Ces expérimentations ont été réalisées à l'*ESRF* (« European Synchrotron Radiation Facility ») à Grenoble. L'accès à une ligne étant extrêmement limité, nous n'avons pu faire des mesures que sur un seul de nos substrats. Le puissant équipement de l'*ESRF* a permis de révéler de nombreux défauts et déformations présents à l'intérieur de notre cristal. Deux types de mesures ont été réalisées, l'une est dite « en transmission » et correspond à la méthode dite « de Laue », l'autre « en réflexion » est dite « méthode de Bragg ». La figure I-8 schématise la mise en oeuvre de ces deux méthodes.

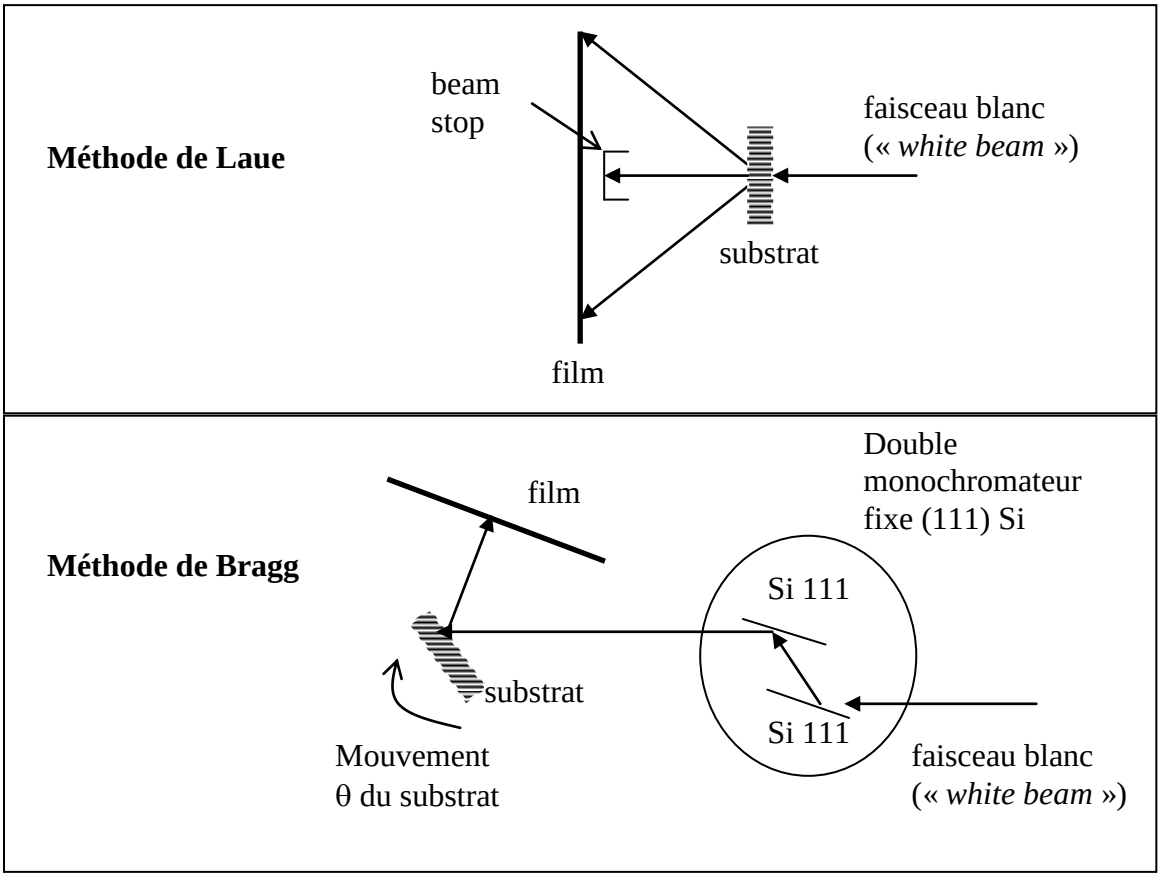


Figure I- 8 Représentation schématique des deux méthodes de mesures par rayons X pour l'analyse topographique d'un substrat de diamant de type Ib orienté {111}

Le faisceau en provenance du synchrotron correspond à celui de la ligne dénommée *ID19* à l'*ESRF*. Le faisceau délivré est spectralement et spatialement homogène (« white beam »). Le détecteur est un film sensitif aux rayons X qui sert à enregistrer les faisceaux diffractés, c'est par lui qu'est obtenue l'image 2D du substrat. La résolution spatiale des images obtenues est de l'ordre du micromètre **[Baruchel 05].**

b-4.1 Topographie en transmission : méthode « de Laue »

Les films présentés sur la figure I-9 sont les résultats de mesures de topographie en transmission pour un substrat de diamant *Sumitomo* Ib {111} pour la réflexion -202.
Cette réflexion, déterminée à partir de la construction d'un diagramme stéréographique*, est celle qui donne le meilleur contraste pour l'observation des défauts du substrat.

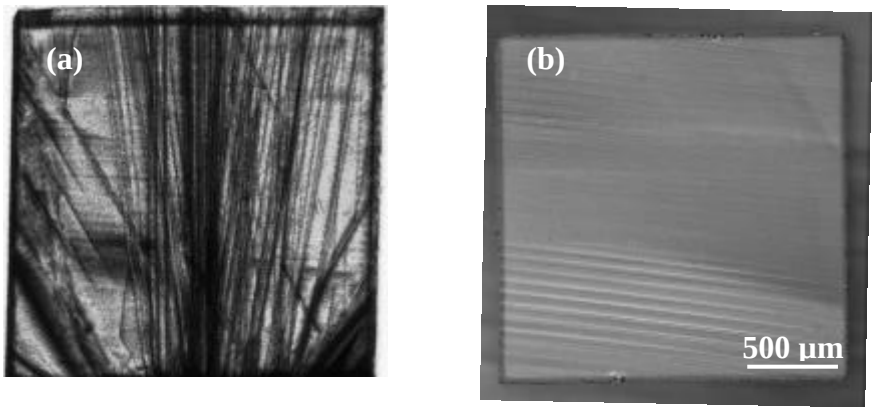


Figure I- 9 a) Topographie de rayons X d'un substrat de diamant orienté {111} en réflexion -202
b) image microscope « Nomarski » du même substrat {111}

Les contrastes que l'on observe sur le cliché de Laue donné sur la figure I-9 a) sont le résultat de variations d'intensité de diffraction et donc la marque d'inhomogénéités dans le cristal. On observe très nettement que le cristal analysé contient de nombreux défauts bien connus telles que des dislocations. Elles correspondent sur la figure I-9 a) aux lignes noires verticales ou légèrement inclinées d'intensité très forte. Ces dislocations apparaissent pendant la croissance *HPHT* du cristal et sont a priori en majorité présentes à l'intérieur du cristal, ce qui explique aussi pourquoi elles sont invisibles sur l'image I-9 b) en optique « Nomarski ».
Les lignes horizontales que l'on distingue très légèrement sur les deux images pourraient provenir de défauts de croissance tels que les fautes d'empilement générées pendant la croissance *HPHT* du substrat. Ce type de défauts a également été mis en évidence en 2002 par Yin et al. sur du diamant *HPHT* **[Yin02]**. Il peut également s'ajouter à ce type de défaut les marques de polissage que l'on observe à partir de l'optique « Nomarski ».

* Lorsque l'on fait la figure de diffraction d'un monocristal sur un plan perpendiculaire au faisceau incident, plusieurs taches apparaissent sur le film topographique ; l'une d'elle est utilisée pour construire la figure I-9a). Selon des paramètres d'optiques connus, le diagramme stéréographique est alors construit à partir de ces taches de diffraction ; il correspond à la projection d'une sphère sur un plan ce qui permet de donner une représentation d'orientations cristallines dans l'espace.

L'analyse de tels contrastes, et donc des défauts, est une étape très délicate et nous ne pouvons affirmer ici avec certitude qu'il s'agisse de tel ou tel défaut.

b-4.2 Topographie en réflexion : méthode « de Bragg »

Il est impossible avec la méthode précédente de distinguer les dislocations traversantes, qui émergent à la surface, de celles plutôt parallèles à celle-ci. Pour cela, nous avons exploité une autre méthode d'analyse en topographie par diffraction de rayons X : une méthode dite « en réflexion » qui a permis de révéler des défauts plus proches de la surface.
Le faisceau incident est ici monochromatique, d'énergie 16 keV. Pour la mesure, le substrat est tourné par pas d'un millième de degré, d'un angle de rotation θ, ce qui permet d'établir la courbe d'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle (« rocking curve »). Quelques résultats de mesures ont été reportés sur la figure I-10 pour plusieurs valeurs d'angle sur la « rocking curve ». Chaque image a été obtenue pour un temps d'exposition plus ou moins long selon l'intensité relevée sur la « rocking curve ». En effet, si l'exposition est trop longue, on obtient alors une image toute noire, sans aucun contraste. On s'aperçoit encore une fois que le contraste sur chacune des images change selon la diffraction des défauts.
Dans cette configuration de mesure en réflexion, les défauts observés ne sont maintenant plus qu'à quelques micromètres de la surface d'où le nom de la méthode « en réflexion ».
La détermination de la valeur de pénétration est relativement complexe ; elle dépend des propriétés du cristal tels que les indices hkl, le facteur de structure ou l'orientation de surface et des propriétés expérimentales comme la longueur d'onde ou la position sur la « rocking curve »…. Dans des conditions idéales de mesures, pour une énergie du faisceau incident de 16 keV, la profondeur de pénétration serait égale à 1.1 µm.

La figure I-11 présente ensuite deux films topographiques de la méthode « de Bragg » en réflexion. Deux images ont été choisies pour deux positions angulaires adéquates qui permettent d'observer au mieux les défauts présents à la surface du substrat analysé. La réflexion adoptée est encore celle de la direction [-202] pour laquelle les secteurs de croissance sont nettement mis en évidence. On remarque que les défauts probablement dus aux fautes d'empilement sont orientés de façon particulière selon le secteur considéré mais existent dans tous les cas. On constate aussi que les dislocations proches de la surface sont en quantité inférieure comparé à celles précédemment observées lors de la mesure en transmission sur toute l'épaisseur du substrat. Cette information donne une idée sur la densité

des dislocations qui émergent et est un point primordial quant à la reprise d'épitaxie qui suivra !

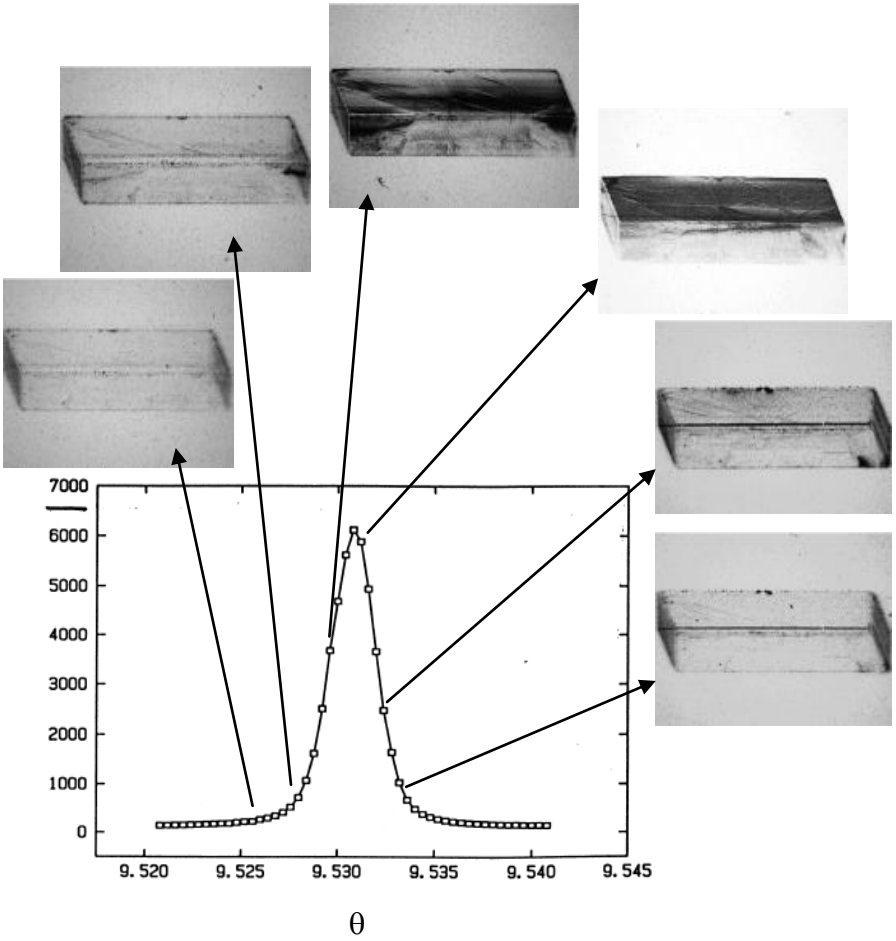


Figure I- 10 « Rocking curve » et résultats de mesure de topographie en réflexion d'un substrat Ib {111}

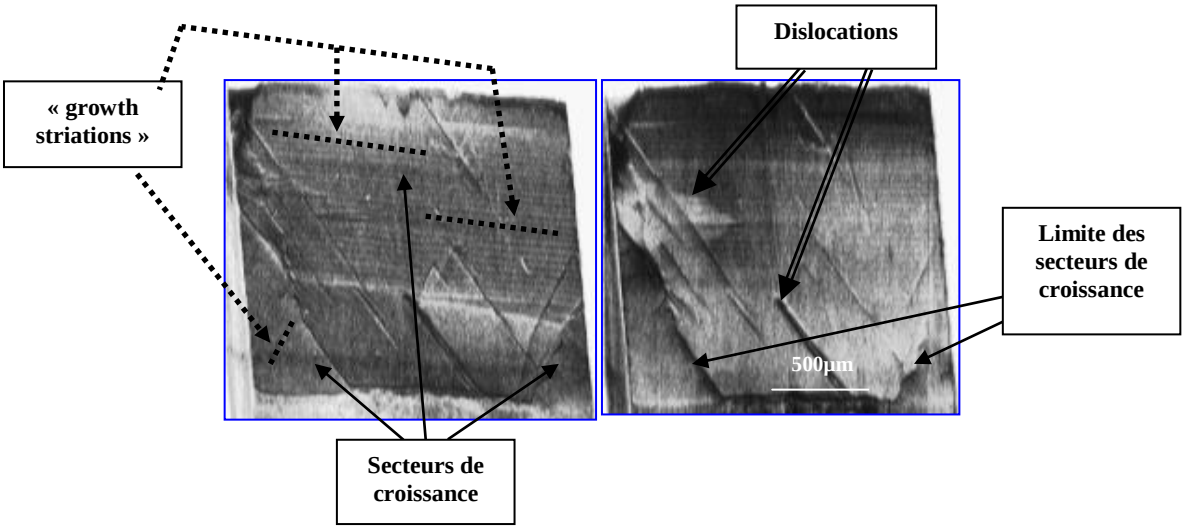


Figure I- 11 Films topographiques en réflexion [-202] pour deux positions angulaires (deux points sur la « rocking curve »)

Quelques défauts du cristal ont été révélés par cette puissante méthode de caractérisation par diffraction de rayons X. En particulier les dislocations, les secteurs de croissance et les défauts de croissance n'échappent pas à la mesure. D'autres défauts ont été révélés mais leur interprétation est plus difficile. Toutefois, les défauts qui pourront se répercuter lors de la reprise d'épitaxie sont principalement ceux présents à la surface du substrat, en particulier ceux engendrés par le polissage, résultats qui seront développé au chapitre III.

Pour compléter la préparation des substrats, nous allons maintenant voir quelques « recettes » de nettoyage et de manipulation de ceux-ci, nécessaires pour la reprise d'épitaxie à la base du travail de thèse.

b-5 Nettoyage des substrats

Avant toute utilisation pour la croissance de couches minces de diamant, chaque substrat est minutieusement nettoyé chimiquement et manipulé avec la plus grande rigueur. Plusieurs « recettes » ont été testées, il n'apparaît pas réellement que l'une ou l'autre soit préférable, cependant, il semble que le temps de nettoyage soit un paramètre important.
Selon le laboratoire, les mélanges suivants sont utilisés :

*** soit :**

- $NaClO_3$: HNO_3 pendant minimum 2 heures à plus de 100°C, bain oxydant.

Puis :

- HF : HNO_3 (1 :1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C. Ce mélange doit enlever des métaux. Le HF seul élimine le tantale, le niobium…

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée que l'on fait bouillir.

*** soit :**

- CrO_3 : H_2SO_4 (acide sulfo-chromique) au moins 1 heure à 100°C. Solution éliminant tout carbone non diamant et les matières organiques, acide oxydant.

Puis :

- eau régale : HNO_3 : HCl (1 : 3) à 100°C. Elimine l'or et presque tous les métaux.

Puis :

- HF : HNO_3 (1 :1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C.

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée.

<u>* soit :</u>

- $HClO_4$: H_2SO_4 : HNO_3 (1 : 3 : 4) pendant au minimum 2 heures à plus de 100°C. Bain oxydant pouvant probablement remplacer l'eau régale.

Puis :

- HF : HNO_3 (1 :1) au minimum pendant 1 heure à plus de 100°C.

Puis :

- plusieurs rinçages à l'eau désionisée.

Des bains de solvants (acétone, éthanol) sous ultrasons puis rinçage à l'eau désionisée peuvent précéder les nettoyages aux acides.

L'utilisation de béchers en quartz est également un élément important. Ceux en pyrex peuvent être endommagés par le diamant et de minuscules particules de verres peuvent alors le polluer. Il est préférable que le nettoyage ultime se fasse avec le bécher en quartz et la manipulation du substrat avec des pinces en céramique plutôt qu'en métal pour les mêmes raisons de contamination par ces matériaux d'une dureté plus faible que celle du diamant.

Nous venons de décrire plusieurs éléments caractéristiques de nos substrats de diamant Ib orientés selon {111}. La connaissance du substrat, en particulier de ses défauts de surface, est une étape indispensable à l'étude sur laquelle nous allons maintenant nous concentrer et qui fait l'objet essentiel de ce mémoire : la croissance de couches minces de diamant par reprise d'épitaxie sur les substrats de diamant Ib *HPHT* orientés {111}sous des conditions de dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » (*CVD*)). La totalité des croissances menées durant la thèse a été élaborée suivant ce processus de dépôt chimique en phase vapeur que nous allons à présent décrire plus largement.

3. La fabrication du diamant par dépôt chimique en phase vapeur *(CVD)*

Cette méthode de croissance a été postulée dès 1955 par le fameux physicien Bridgman, spécialiste de croissance **[Bridgman55]**.

Dans le cas du diamant, un mélange gazeux contenant à la fois des espèces carbonées et des espèces qui « attaquent » préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant est à la base de la formation du diamant.

Pour la première fois en 1958, puis en 1968 **[Deryagin68] [Angus68]**, le dépôt d'atomes de carbone sous forme d'une couche polycristalline de structure diamant a été obtenu en décomposant thermiquement du méthane (CH_4) à basse température. La vitesse de croissance était alors extrêmement lente, de l'ordre de ~1nm / heure.

Il a été également postulé par Stanko et al. qu'en ajoutant de l'hydrogène atomique (H_2), le processus de croissance se faisait avec une vitesse de croissance plus importante essentiellement liée à l'attaque préférentielle du graphite par rapport au diamant.

Des chercheurs russes ont ensuite confirmé que les techniques de dépôt chimique en phase vapeur pouvaient être utilisées pour la croissance de diamant monocristallin ou polycristallin **[Deryagin76]**. Cependant, pour toutes les méthodes développées à cette époque, les vitesses de croissance étaient encore insuffisantes pour envisager des applications industrielles.

Pour ce qui est du début des premiers résultats significatifs de la croissance de diamant, c'est en 1982 que l'histoire commence pour les chercheurs japonais du *NIRIM*, le « National Institute for Research in Inorganic Materials », ancien acronyme de l'actuel *NIMS* où la deuxième année de thèse a été effectuée. L'idée novatrice de la méthode a été d'exciter la phase gazeuse pour activer les espèces réactives. Cette activation peut être obtenue par méthode thermique, c'est le cas des réacteurs à filament chaud ou par une décharge continue ou alternative (kHz ou GHz).

A la suite de cette découverte, Matsumoto et al. **[Matsumoto82a] [Matsumoto82b]** ont finalement réussi à faire croître dans un réacteur à filament chaud une fine couche de diamant polycristallin de 1 µm d'épaisseur de bonne qualité pour une vitesse de croissance acceptable.

L'année suivante, le groupe du *NIRIM* est parvenu à la croissance de diamant dans un réacteur à plasma micro-ondes (« Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition » (*MPCVD*)).

Au cours du processus de croissance de diamant de type *MPCVD*, l'énergie nécessaire aux espèces gazeuses pour la fragmentation des molécules en atomes et radicaux réactifs est fournie par le plasma. La composition des espèces pendant la croissance de diamant par *MPCVD* a significativement été analysée en détail à l'aide de techniques de mesures in-situ en spectroscopie de masse en 1992 par Hsu **[Hsu92]** puis largement complétée par McMaster et al. **[McMaster95]**, Leeds et al. **[Leeds99]** et tout récemment par Kovats et al. **[Kovats05]**.

Les espèces créées par le plasma en présence d'hydrocarbures comme le méthane ont été extraites de la base de données du « National Institute of Standards and Technology » (*NIST*) et sont reportées dans le tableau I-2 en fonction de leur potentiel d'ionisation et d'apparition **[www1]**. Le potentiel d'ionisation d'une molécule correspond à l'énergie nécessaire pour

l'ionisation de celle-ci par impact électronique. Le potentiel d'apparition donne l'énergie nécessaire pour produire de nouvelles molécules par dissociation d'autres molécules. Par exemple, le carbone s'ionise à 11.3 eV et est produit à partir du méthane pour une énergie de 19.6 eV.

Species	IP	AP	From
C	11.3	19.6	CH_4
		21.2	C_2H_2
		18.3	C_2H_4
CH	10.6	15.6	CH_3
		19.9	CH_4
		20.9	C_2H_2
		17.7	C_2H_4
CH_2	10.4	15.1	CH_3
		15.1	CH_4
		19.7	C_2H_2
		17.8	C_2H_4
CH_3	9.8	14.3	CH_4
		17.0	C_2H_4
CH_4	12.6	20.4	C_2H_6
C_2	11.4	18.4	C_2H_2
		26.4	C_2H_4
C_2H	11.6	17.4	C_2H_2
		19.2	C_2H_4
C_2H_2	11.4	13.2	C_2H_4
C_2H_3	8.3	13.3	C_2H_4
		14.5	C_2H_6
C_2H_4	10.5	11.8	C_2H_6
H	13.6	17.3	H_2
		18.1	H_2
		21.3	CH_4
		18.8	C_2H_2
		18.7	C_2H_4
H_2	15.4	13.1	C_2H_4
		15.1	CH_4
		15.6	CH_3
		18.2	C_2H_2

Tableau I- 2 Potentiels d'ionisation et d'apparition d'espèces crées à partir d'hydrocarbures

Il a aussi été montré par Kovats et al. que la concentration d'espèces carbonées dépend du pourcentage de méthane. Dans notre cas, nous avons toujours utilisé le méthane et l'hydrogène atomique pour le mélange gazeux nécessaire à la formation du diamant pour une variation du rapport molaire $[CH_4]$ / $[H_2]$ de 0.05% à 0.15% selon les conditions de croissance au *NIMS* et au *LEPES*.

Il a été montré que C_2H_2 et CH_3 sont en abondance par rapport aux autres espèces. Cependant, l'acétylène a plutôt tendance à augmenter avec la concentration de méthane alors que le radical méthyle CH_3 a tendance à diminuer. C'est pourquoi il est aujourd'hui admis que ce sont plutôt les radicaux méthyles qui gouvernent la croissance de diamant, d'où l'intérêt du

faible rapport [CH_4] / [H_2]. Gheeraert et al. ont aussi montré la dégradation de diamant polycristallin lorsque le rapport [CH_4] / [H_2] augmentait **[Gheeraert92]**.

Une représentation schématique du processus de croissance de diamant par *MPCVD* pour un mélange gazeux de méthane et d'hydrogène est donnée sur la figure I-12.

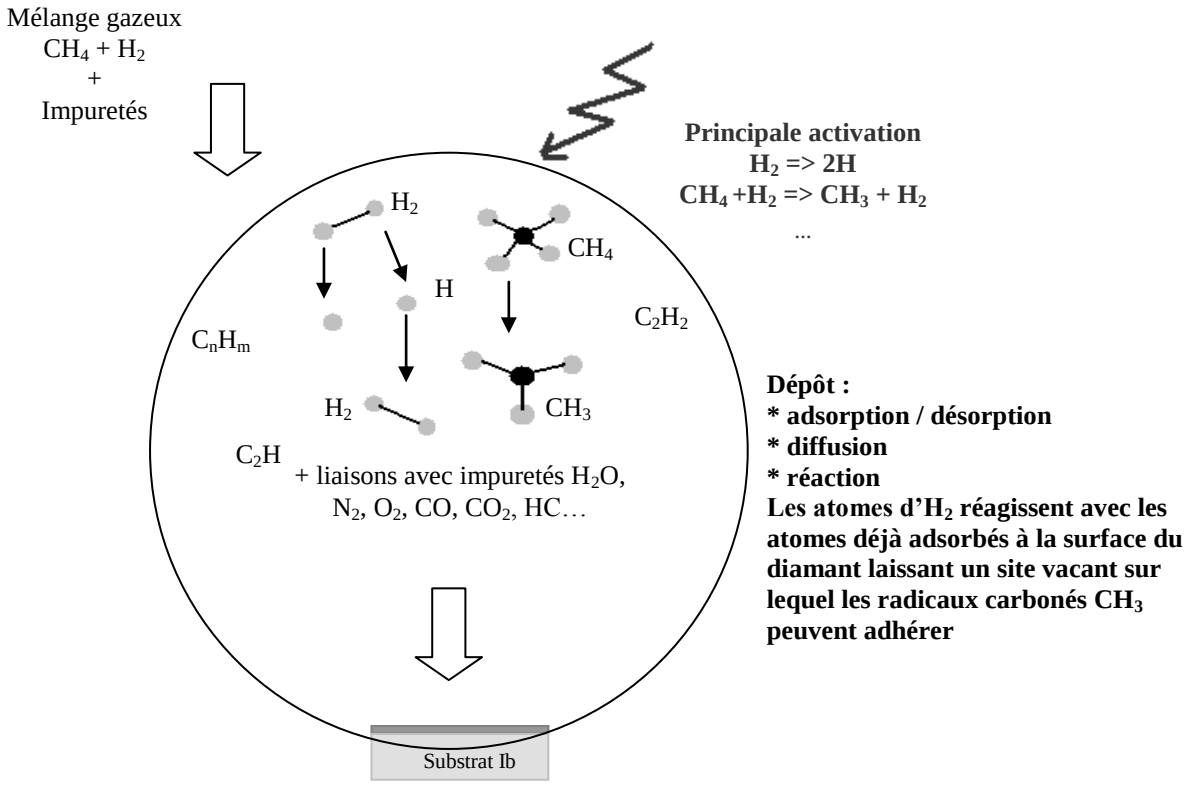


Figure I- 12 Représentation schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Distinction de quelques espèces

La fraction des molécules se fait par le plasma micro-ondes auquel est soumis un substrat de diamant pour la croissance monocristalline d'une fine couche de diamant. Il résulte du processus total un co-dépôt sur la surface du substrat : des atomes sont à la fois liés par hybridation de type sp^3 (diamant) et par hybridation de type sp^2 (phases graphitiques). La présence de l'hydrogène atomique dans la phase gazeuse prend alors toute son importance. Elle évite en effet la formation de structures non diamant pendant la croissance. Les liaisons graphitiques peuvent se former par liaisons de deux atomes de carbone adjacents. L'hydrogène, en s'adsorbant sur les atomes de carbone, évite cette double liaison et permet ainsi la stabilisation du diamant.

Concernant les conditions de température nécessaires à la croissance du diamant, il est important de maintenir une température supérieure à 500°C pour éviter le dépôt de carbone amorphe et inférieure à 1400°C pour empêcher la graphitisation du film. La gamme de température usuellement utilisée pour les dépôts de type *MPCVD* a été déterminée autour de 900°C +/- 50°C par des expériences successives effectuées ces dernières années par plusieurs laboratoires. Nous avons essayé le plus possible de respecter cette valeur pour toutes les croissances effectuées durant la thèse quelque soit les réacteurs de croissance au *LEPES* ou au *NIMS*.

Ce chapitre a fait état des propriétés exceptionnelles du diamant et les applications possibles qui en découlent. Les progrès significatifs sur la fabrication du diamant synthétique lui confèrent aujourd'hui un avenir prometteur dans de nombreux domaines d'application notamment celui de l'électronique dans un environnement critique.
Nous avons décrit la fabrication *HPHT* de diamant synthétique ainsi que les nombreux défauts engendrés par celle-ci sur les substrats référencés de type Ib utilisés pour la reprise d'épitaxie. Suite à l'introduction de la croissance *MPCVD* des couches minces de diamant, nous allons maintenant présenter les différents réacteurs de croissance mis en oeuvre durant les travaux de thèse successivement menés au *LEPES* et au *NIMS*. Après avoir élargi cette description aux autres techniques expérimentales, nous entrerons dans le vif du sujet et décrirons nos résultats expérimentaux relatifs aux couches de diamant dopées de type n et de type p pour l'obtention de dispositifs électroniques.

Références Chapitre I

[Angus68] J. C. Angus, H.C. Will, W. S. Stanko, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 2915

[Baruchel05] J. Baruchel, J. Härtwig, « X-Ray topography » (2005), ed. Elsevier

[Benmoussa04] A. BenMoussa, U. Schühle, K. Haenen, M. Nesládek, S. Koizumi, J. F. Hochedez, *phys. sol. stat. (a)* **201** (2004) 2536

[Bridgman55] P. W. Bridgman, *Sci. Am*. **193** (1955) 42

[Bundy55] F. B. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **176** (1955) 51

[Bundy73] F. P. Bundy, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Chemistry and Physics of Carbon* **10** (1973) 213

[Bundy96] F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, *Carbon* **34** (1996) 141

[Clark64] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, *Proc. Roy. Soc. London* **A277** (1964) 312

[Collins82] A. T. Collins, P. M. Spear, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **15** (1984) L183

[Collins90] A. T. Collins, S. C. Lawson, G. Davies, H. Kanda, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 891

[Davies76] G. Davies, *J. Phys. C* **9** (1976) L537

[Davies77] G. Davies, *Chem. Phys. Carbon* **13** (1977) 1

[Davies78] G. Davies, C. M. Welbourn, J. H. S. Loubser, *Diam. Res.* (1978) 23

[Dean65] P. J. Dean, E. C. Lightowlers, D. R. Wight, *Phys. Rev.* **140** (1965) A352

[Deryagin68] B. V. Deryaguin, D. V. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, B. V. Spitzin, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, *J. Cryst. Growth* **2** (1968) 380

[Deryagin76] B. V. Deryaguin, B. V. Spitsyn, L. L. Builov, A. A. Klochov, A. E. Gorodetskii, A.V. Smol'yanimov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **231** (1976)

[Dyer65] H. B. Dyer, F. A. Raal, L. du Preez, J. H. N. Loubser, *Phil. Mag.* **11** (1965) 763

[Enckevort92] W. J. P. van Enckevort, E. H. Versteegen, *J. Phys. Condens. Matter.* **4** (1992) 2361

[Farrer69] R. G. Farrer, *Solid State Commun.* **7** (1969) 685

[Field92] J. E. Field (Ed.), "The properties of Natural and synthetic Diamond", Academic Press, London 1992

[Gheeraert92] E. Gheeraert, A. Deneuville, A. M. Bonnot, L. Abello, *Diam. Rel. Mat.* **1** (1992) 525

[Grillo97] S. E. Grillo, J. E. Field, *J. Phys. D: Appl. Phys*. **30** (1997) 202

[Grillo00] S. E. Grillo, J. E. Field, F. M. Bouwelen, *J. Phys. D: Appl. Phys*. **33** (2000) 985

[Guerrero04] M. J. Guerrero, D. Trompson, M. Rebisz, C. Mer, B. Bazin, P. Bergonzo, *Diam. Rel. Mater.* **13** (2004) 2046

[Hsu92] W. L. Hsu, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3102

[Kanda05] H. Kanda, K. Watanabe, S. Koizumi, *Diam. Rel. Mat.* **14** (2005) 561

[Kanda93] H. Kanda, S. Yamaoka, *Diam. Rel. Mat.* **2** (1993) 1420

[Kanda99] H. Kanda, K. Watanabe, *Diam. Rel. Mater.* **8** (1999) 1463

[Kiflawi97] I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher, SC. Lawson, *Diam. Rel. Mat*. **6** (1997) 1643

[Kovats05] A. Kovats, P. Deak, *Diam. Rel. Mat.* **14** (20052) 1517

[Lawson96] S. C. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi, Y. Sato, A. T. Collins, *J. Appl. Phys*. **79** (1996) 4348

[Leeds99] S. M. Leeds, P. W. May, E. Barlett, M. N. R. Ashfold, K. N. Rosser, *Diam. Rel. Mat.* **8** (1999) 1377

[Levy-Clement03] C. Levy-Clement, N. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuville, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diam. Rel. Mat.* **12** (2003) 606

[Lindblom03] J. Lindblom, J. Holsa, H. Papunen, H. Hakkanen, J. Mutanen, *Optical materials* **24** (2003) 243

[Matsumoto82a] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **21** (1982) 183

[Matsumoto82b] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi N. Setaka, *J. Mater. Sci.* **17** (1982) 3106

[McMaster95] M. C. McMaster, W. L. Hsu, M. E. Coltrin, D. S. Dandy, C. Fox, *Diam. Rel. Mat.* **4** (1995) 1000

[Nebel06] C. E. Nebel, H. Kato, B. Rezek, D. Shin, D. Takeuchi, H. Watanabe, T. Yamamoto, *Diam. Rel. Mat.* **15** (2006) 264

[Okushi01] H. Okushi, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 281

[Okushi02] H. Okushi, H. Watanabe, S. Ri, S. Yamanaka, D. Takeushi, *J. Cryst. Growth.* **237-239** (2002) 1269

[Sittas96] G. Sittas, H. Kanda, D. Fisher, SC. Lawson, *Diam. Rel. Mat.* **5** (1996) 866

[Sutherland54] G. B. B. M. Sutherland, D. E. Blackwell, W. G. Simeral, *Nature* **174** (1954) 901

[Swain98] G. M. Swain, A. B. Anderson, J. C. Angus, *MRS Bulletin* **23** (1998) 56

[Takeushi00] D. Takeushi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, *Diam. Rel. Mat.* **9** (2000) 231

[Walker79] J. Walker, *Rep. Prog. Phys.* **42** (1979) 1605

[Watanabe99] H. Watanabe, D. Takeushi, S. Yamanaka, H. Okushi, K. Kajimura, T. Sakigushi, *Diam. Rel. Mat.* **8** (1999) 1272

[Woods75] G. S. Woods, A. R. Lang, *J. Crystal Growth* **28** (1975) 215

[Woods86] G. S. Woods, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, mathematical and Physical Sciences* **407** (1986) 219

[Woods90] G. S. Woods, J. A. van Wyk, A. T. Collins, *Phil Mag* B **62** (1990) 589

[www1] http://webbook.nist.gov/chemistry/

[www2] http://www- timc.imag.fr/Yves.Usson/COURS/Basesmicroscopie.pdf

[Yin02] L. W. Yin, M. S. Li, J. J. Cui, Y. J. Bai, B. Xu, J. H. gong, Z. Y. Hao, *Diam. Rel. Mat.* **11** (2002) 268

[Zaitsev01] A. M. Zaitsev, "*Optical Properties of Diamond*", A Data Handbook, ed. Heidelberg (2001)

Liste des figures Chapitre I

Figure I- 1 Organisation cristallographique du diamant et du graphite 10
Figure I- 2 Diagramme de phase du carbone 14
Figure I- 3 Image optique d'un substrat de diamant Ib quelconque. Différence de couleur très nette due à une incorporation plus ou moins importante d'azote selon les secteurs de croissance 17
Figure I- 4 Schéma de la croissance d'un cristal de diamant synthétique dans tout le volume à partir d'un germe et distinction des secteurs de croissance..... 18
Figure I- 5 Images de cathodoluminescence à 80K à 500 nm des bords d'un substrat de diamant Ib {111} Distinction de différents secteurs de croissance selon l'intensité de luminescence du centre H3 luminescent à cette longueur d'onde..... 18
Figure I- 6 Images AFM de 20x20 μm^2 de deux substrats de diamant Ib avec une surface : a) relativement bien polie b) mal polie..... 20
Figure I- 7 Observations en optique "Nomarski" de la surface de substrats de diamant Ib {111} : a) très mauvais polissage b) polissage moyen c) très bon polissage 21
Figure I- 8 Représentation schématique des deux méthodes de mesures par rayons X pour l'analyse topographique d'un substrat de diamant de type Ib orienté {111} 22
Figure I- 9 a) Topographie de rayons X d'un substrat de diamant orienté {111} en réflexion -202 b) image microscope « Nomarski » du même substrat {111}..... 23
Figure I- 10 « Rocking curve » et résultats de mesure de topographie en réflexion d'un substrat Ib {111} 25
Figure I- 11 Films topographiques en réflexion [-202] pour deux positions angulaires (deux points sur la « rocking curve »)..... 25
Figure I- 12 Représentation schématique du processus de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Distinction de quelques espèces 30

Liste des tableaux Chapitre I

Tableau I- 1 Quelques caractéristiques du diamant..... 13
Tableau I- 2 Potentiels d'ionisation et d'apparition d'espèces crées à partir d'hydrocarbures . 29