THÈSE DE DOCTORAT
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

présentée par

Monsieur Nicolas VAISSIERE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE CACHAN

Domaine : Sciences Physiques - Chimie

Sujet de la thèse :

Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 7 février 2014 devant le jury composé de :

Barrat, Silvère	Professeur, Ecole des Mines de Nancy, France	Rapporteur
Haenen, Ken	Professeur, Université Hasselt IMO-IMEC, Belgique	Rapporteur
Achard, Jocelyn	Professeur, CNRS-LSPM, France	Examinateur
Barjon, Julien	Maître de conférences, UVSQ-GEMAC, France	Examinateur
Portail, Marc	Ingénieur de Recherche, CNRS-CRHEA, France	Examinateur
Saada, Samuel	Ingénieur de Recherche/HDR, CEA-LIST, France	Co-directeur de thèse
Arnault, Jean-Charles	Directeur de recherche, CEA-LIST, France	Directeur de thèse

Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

CEA TECH - Laboratoire d'Intégration des Systèmes et des Technologies

Laboratoire Capteurs Diamant

Remerciements

Ces premières pages sont pour vous le début d'un bon roman ou d'une bonne BD si vous préférez les images. Mais pour moi, ceux sont les dernières pages qui vont clôturer ces trois années de thèse dont je m'en presse de remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis d'en arriver là.

Tout d'abord, à la dream team de l'encadrement, Jean-Charles Arnault et Samuel Saada, dont je ne pouvais pas rêver mieux pour commencer dans le domaine de la recherche. Un duo complémentaire pas que pour réparer des pompes ioniques même si l'on aurait pu créer une start-up. Merci pour votre disponibilité, vos conseils et votre confiance sans quoi je n'aurai pas pu valoriser mes résultats dans de nombreuses conférences dont je mesure la chance.

Cette date du 7 février 2014 fait partie du calendrier d'une vie dont je tiens à exprimer mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour leurs expertises. Jocelyn Achard d'avoir présidé ma soutenance, Silvère Barrat et Ken Haenen, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi que Julien Barjon et Marc Portail, d'avoir accepté de juger mon travail de thèse, merci à vous.

La diversité des résultats qui ont aussi étoffé cette thèse proviennent de nombreuses collaborations telles que des analyses TEM avec Mohamed Sennour, d'émission de champ avec Jean-Paul Mazellier et plus particulièrement avec Michel Mermoux pour ces mesures Raman ainsi que notre discussion à MRS Boston et enfin à Muriel Bouttemy pour les analyses nano-Auger qui ont permis d'avancer à la découverte des *nuclei*. La recherche ne serait rien sans l'aide de mécaniciens orfèvres comme Sylvain Foucquart dont je remercie chaleureusement pour son écoute et sa disponibilité.

Laboratoire Capteurs Diamant, un nom de laboratoire qui fait briller les yeux quand tu es en soirée et où l'on te prend au sérieux pour une fois quand tu dis que tu es en thèse. Y en a eu des soirées mais celles à Grenade ont une saveur particulière. Merci Philippe Bergonzo d'avoir été présent pour mon premier oral même s'il n'y a pas eu beaucoup d'heures de sommeil avant mais surtout de m'avoir accueilli dans cette deuxième famille. Un laboratoire ultra vivant avec tant de gens à remercier dont il est difficile de lister. Hugues Girard co-bureau écureuil avec ses lunettes de chimie, Dominique Tromson et ses chocolats très appréciés surtout un dimanche après-midi pour une petite pause

synchrotron, Nicolas Tranchant pour les courses à pied du midi (attention un minou) et les péripéties avec Naboo, Bertrand Bazin power carré et Guillaume Palissier power cercle ou plutôt l'inverse, Jacques de Sanoit, Michal Pomorski et Thuan Tran Quang l'équipe des vignerons. Passons maintenant au plus jeunes comme ceux qui ont décoré mon bureau et qui ne sont encore que des infirmiers/infirmières Candice Blin, Raafa Manai, Colin Delfaure (dépucelé de la pena), Dounia Belghiti et Kee Han Lee dont vous me devez une bière au bombardier pour excuse. « Et bam » un merci à Tristan Petit mais aussi à l'organisatrice des pubs quiz Claire Gaillard ainsi qu'au reste du laboratoire que j'ai pu oublier.

Une grande pensée à la promo 2011-2014 en commençant par la plus féminine de nous tous et la seule Fanny Marsolat dont j'ai droit maintenant de lui adresser un grand MERCI pour ta bonne humeur et surtout pour ton aide précieuse à la fin de ma thèse. Maintenant à vous les CONO, dur de trouver un seul surnom après avoir vécu tant d'exploits sportifs et de bons moments ensemble ainsi qu'avec vos sacoches, Benoit Tard dit Monsieur Latex et Benoit Caylar dit Howard Wolowitz sachez que ce n'est que le début.

La distance n'a pas été un problème pour vous Alex et Marie et cela me touche énormément que vous ayez pu faire le déplacement pour représenter le master C'Nano Nord-Ouest. C'est comme les amis d'enfance, ils sont toujours là à condition qu'il y ait du Ricard pour ne pas être dépaysé merci à toi Julien. Monter à la capitale comme l'on dit dans le sud ce n'est pas si facile mais grâce à la coloc internationale du Parc de Sceaux Louise, Matthieu et Xavier j'ai vécu des moments mémorables même si l'on a perdu Jiji la girafe. Merci à l'équipe de Toulouse Patxi et Bastien pour vos encouragements et à très vite pour compléter la collection des bouchons de champagne. A ceux qui ont partagé tous ces moments avec moi, vous êtes nombreux mais je ne vous oublie pas (Thomas, Justine, Nicolas, Katy, Mike, Chris, Sarah ...).

Enfin, j'entends au loin Mamie Thérèse derrière le comptoir de l'épicerie dire à tout Navès : « Vous savez ? Ce weekend, je suis allé à Paris pour voir mon petit fils devenir docteur ! ». Merci à toi et à papi pour les foies gras et surtout de m'avoir donné le goût de compter. Voilà où cela amène, docteur macarèl ! Un grand merci à toute la famille qui s'est déplacée, ceux qui ont pensé fort à moi et you that you crossed the English Channel, I really appreciate it.

Merci à mes parents et mon frère pour tous les sacrifices qu'ils ont pu faire et le soutien car sans eux je n'aurai pas pu concrétiser ce projet. Je ne vous serai jamais assez reconnaissant.

Merci à toi Rachel qui a débuté cette thèse à mes côtés et dont tu as su trouver les mots pour me booster parfois. Ton soutient et ta patience ont été précieux et je t'en remercie profondément. Que l'aventure se poursuit au delà des frontières ...

Patience passe science,

Glossaire

Acronymes et définitions

AES/nano-Auger : Auger electron spectroscopy, Spectrométrie des électrons Auger/à sonde locale de taille nanométrique
AFM : Atomic Force Microscopy, Microscopie à force atomique
ASEA : Allmänna Svenska Elektriska AB ancien nom de l'entreprise Element Six Ltd
BEN : Bias Enhanced Nucleation, Nucléation assisté par polarisation
B_{Ir} : Billes d'iridium
CCE : Charge Collection Efficiency, Efficacité de collecte de charge
CdI : Cristaux de diamant isolés
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
$CEFS_2$: Centre d'étude et de Formation des Spectroscopies de Surface à Versailles
CnE : Cristaux non Epitaxiés
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
CVD : Chemical Vapor Deposition, Dépôt chimique en phase vapeur
D : Dislocation
DC-CVD : CVD activé par décharge continu
DIADEME : DIAmond DEvelopment for Micro-Electronics
DRX : Diffractométrie de rayons X
EBSD : Electron BackScatter Diffraction, Diffraction d'électrons rétrodiffusés
EJM : Epitaxié par Jet Moléculaire (MBE, molecular beam epitaxy)
ELO : Epitaxial Lateral Overgrowth, Croissance latérale épitaxiée
FE/FEP : Field Emission Properties, Emission de champ et propriété
FET : Field-Effect Transistor, Transistor à effet de champ
FFT : Fast Fourier Transformation, Transformée de Fourier rapide
FN : Fowler-Nordheim
FWHM : Full Width at Half Maximum, Largeur à mi-hauteur
GaN : Gallium Nitride, Nitrure de gallium
GEMAC : Groupe d'Etude de la Matière Condensée à Versailles
HIRIS : Heteroepitaxial Diamond on Iridium for Dosimetry, Hétéroépitaxie de films de

diamant sur iridium pour la dosimétrie médicale
HFCVD : Hot Filament Chemical Vapor Deposition, CVD activé par filaments chauds
HPHT : High Pressure High Temperature, Diamant monocristallin synthétisé sous haute pression et haute température
HOPG : Highly Ordered Pyrolytic Graphite, Graphite pyrolytique fortement orienté
HREELS : High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, Spectroscopie des pertes d'énergies à haute résolution
HRTEM : High Resolution Transmission Electron Microscopy, Microscopie électronique en transmission haute résolution
IEF : Institut d'Electronique Fondamentale à Orsay
ILL : Institut Laue-Langevin à Grenoble
INL : Institut des Nanotechnologies de Lyon
InP : Indium Phosphide, Phosphure d'indium
IPCMS : Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
Ir : Iridium
IR : Infrared, Infrarouge
IRSN : Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, France
JdG : Joint de Grains
LCD : Laboratoire Capteurs Diamant
LED : Light-Emitting Diode, Diode électroluminescente
LEED : Low-Energy Electron Diffraction, Diffraction d'électrons lents
LEPMI : Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenobles
LSPM : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux à Viltaneuse
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MEB-FEG : Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (Field Emission Gun)
MP-CVD : CVD activé par micro-ondes
Naboo : nom du réacteur MPCVD de dernière génération développé au LCD
NEA : Negative Electron Afinity, Matériau à affinité électronégative
NCD : Nano Crystalline Diamond, Diamant nanocristallin ($<10\mu$m)
NIMS : National Institute for Materials Science, Institut National des Sciences des Matériaux au Japon
NTC : Carbon NanoTubes, Nanotube de carbone
RHEED : Reflection high-Energy Electron diffraction, Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion
RMS : Root Mean Square, Racine carrée de la moyenne des carrés
RX : X-ray, rayon X
scCVD : single crystal CVD, Diamant monocristallin synthétisé à partir d'un reprise de croissance CVD de diamant HPHT

SiV : Silicon-Vacancy center, Centre coloré présent dans le diamante entraînant l'émission ponctuelle de photon
$SrTiO_3$: Strontium Titanate, Titanate de Strontium
TEM : Transmission Electron Microscopy, Microscopie électronique à transmission
TOF : Time Of Flight, Temps de vol
UHV : Ultra-high vacuum, ultra-vide (10^{-9} à 10^{-11}mbar)
UNCD : UltraNano Crystalline Diamond, Diamant ultra nanocristallin (<10nm)
Vide primaire : de 10^{-1} à 10^{-5}mbar
Vide secondaire : de 10^{-5} à 10^{-8}mbar
XPD : X-ray Photoelectron Diffraction , Diffraction de photoélectrons induits rayons X
XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy, Spectroscopie de photoélectrons X

Table des matières

Remerciements iii

Glossaire vii

Introduction générale 1

1 Contexte et objectifs de l'étude 5

1.1 L'avenir du diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline sur iridium 8

1.1.1 Le diamant hétéroépitaxié comparé au diamant polycristallin et monocristallin . . . 8

1.1.1.1 L'histoire de la synthèse du diamant CVD et HPHT . . . 8

1.1.1.2 Le diamant hétéroépitaxié : un nouveau substrat diamant 18

1.1.1.3 État de l'art de la synthèse de diamant sur iridium 21

1.1.2 Les acteurs et la feuille de route du diamant hétéroépitaxié sur iridium de 1996 à nos jours . . . 23

1.1.2.1 Les acteurs de la recherche scientifique . . . 23

1.1.2.2 Quelle pourrait être la feuille de route du diamant hétéroépitaxié ? . . . 24

1.1.3 Applications et perspectives . . . 29

1.1.3.1 Composants électroniques . . . 30

1.1.3.2 Composants thermiques . . . 31

1.1.3.3 Composants photoniques . . . 31

1.1.3.4 Composants pour la détection . . . 31

1.1.3.5 Composants neutroniques . . . 32

1.1.3.6 Composants quantiques . . . 33

1.1.4 Bilan . . . 34

1.2 Verrous scientifiques et technologiques pour la réalisation de diamant hétéroépitaxié sur iridium . . . 34

1.2.1 Dépôts de films d'iridium épitaxié sur de larges surfaces . . . 34

1.2.2 Connaissance précise des mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié . . . 37

1.2.2.1 Rôle de la gaine cathodique . . . 39
1.2.2.2 Formation et caractérisation des domaines . . . 41
1.2.3 Épaississement de films de diamant hétéroépitaxié sur iridium . . . 45
1.2.3.1 Le taux de recouvrement des domaines . . . 45
1.2.3.2 La mosaïcité du film diamant . . . 46
1.2.3.3 Les contraintes du film diamant . . . 47
1.2.4 Bilan . . . 50
1.3 Objectifs de la thèse . . . 50
1.3.1 Réalisation et maîtrise du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ . . . 51
1.3.2 Amélioration de l'homogénéité des domaines sur 5x5mm^2 et compréhension de leur formation . . . 52
1.3.3 Croissance homogène et reproductible de films de diamant hétéroépitaxié sur 5x5mm^2 . . . 52
1.3.4 Application : premiers tests alpha et X en vue de la dosimétrie . . . 53
1.4 Conclusion . . . 54

2 De l'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$ au film de diamant hétéroépitaxié homogène sur 5x5mm^2 57
2.1 Élaboration de couches d'iridium épitaxiées sur $SrTiO_3$ . . . 59
2.1.1 Développement d'un bâti d'épitaxie d'iridium . . . 59
2.1.1.1 Adaptation d'une cellule d'évaporation au sein d'un four de recuit sous vide . . . 60
2.1.1.2 Paramètres contrôlant l'épitaxie de l'iridium sur $SrTiO_3$ . . . 64
2.1.2 Optimisation de la qualité cristalline de l'iridium . . . 70
2.1.2.1 Série de dépôts N°1 . . . 71
2.1.2.2 Série de dépôts N°2 . . . 74
2.1.2.3 Série de dépôts N°3 . . . 75
2.1.3 Bilan . . . 76
2.2 Diamant hétéroépitaxié sur iridium : les différentes étapes du procédé d'élaboration . . . 76
2.2.1 Description générale du procédé utilisé . . . 77
2.2.1.1 De l'iridium au film de diamant autosupporté . . . 77
2.2.1.2 Un élément clé : la nucléation assistée par polarisation (BEN) . . . 78
2.2.2 Les détails du procédé de nucléation . . . 78
2.2.2.1 Étape 0 : mise sous vide de l'échantillon . . . 79
2.2.2.2 Étape 1 : nettoyage par plasma H_2 . . . 82
2.2.2.3 Etape 2 : stabilisation de la température par plasma H_2/CH_4 82
2.2.2.4 Étape 3 : le BEN . . . 84

2.2.3 Bilan . . . 88
2.3 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour homogénéiser la nucléation des domaines . . . 89
2.3.1 Description de l'environnement DIADEME . . . 89
2.3.1.1 Un ensemble de préparation et d'analyse sous ultravide (UHV) . . . 89
2.3.1.2 Description et caractéristiques du réacteur MPCVD DIADEME . . . 91
2.3.2 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour la nucléation par polarisation sur iridium . . . 96
2.3.2.1 Contrôle de positionnement de l'échantillon . . . 96
2.3.2.2 Modification de la géométrie du porte substrat pour l'homogénéisation . . . 97
2.3.2.3 Fiabilisation du procédé de nucléation . . . 100
2.3.3 Quantification de l'homogénéité et la reproductibilité du procédé de nucléation . . . 102
2.3.3.1 Taux de recouvrement des domaines sur 5x5mm^2 . . . 103
2.3.3.2 Forme des domaines après le procédé de BEN . . . 104
2.3.3.3 Surface de recouvrement du diamant sur 5x5mm^2 . . . 105
2.3.4 Bilan . . . 106
2.4 Conclusion . . . 107

3 Analyses séquentielles de la morphologie et de la chimie de surface des domaines / Effet de l'hydrogénation plasma 109
3.1 Étude morphologique des domaines à l'échelle nanométrique . . . 111
3.1.1 Hétérogénéités à l'intérieur des domaines observées par MEB . . . 111
3.1.2 Topographie d'une zone dense en domaine par AFM . . . 113
3.1.3 Les sillons jouent-ils un rôle dans la formation des domaines ? . . . 116
3.1.3.1 Sandblasting : phénomène d'ondulation . . . 116
3.1.3.2 Les sillons à la surface de l'iridium . . . 118
3.1.4 Bilan . . . 120
3.2 Chimie de surface des domaines après l'étape de BEN . . . 122
3.2.1 Analyse nano-Auger de la chimie de surface des domaines . . . 122
3.2.2 Analyse XPS d'une zone dense en domaines . . . 124
3.2.3 Analyse Raman . . . 126
3.2.4 Bilan . . . 126
3.3 Représentation schématique et carte d'identité des domaines . . . 127
3.4 Étude chimique des effets d'un plasma d'hydrogène sur les domaines : *in situ* DIADEME/XPS et nano-Auger . . . 129

3.4.1 Les effets de l'hydrogène atomique sur les phases du carbone 129
3.4.1.1 La gravure du carbone sp^2 129
3.4.1.2 La surface de diamant hydrogénée 129
3.4.1.3 Objectifs de l'étude 131
3.4.2 La gravure des domaines par l'hydrogène atomique 132
3.4.3 Mise en évidence de *nuclei* de diamant après l'étape de BEN 137
3.4.3.1 Observation du phénomène de transfert de charge 137
3.4.3.2 Analyse complémentaire nano-Auger après plasma d'hydrogène 140
3.4.3.3 Effet de la ségrégation du carbone dissous dans la matrice d'iridium après recuit 145
3.4.4 Bilan 148
3.5 Conclusion 149

4 Évolution temporelle des domaines lors de l'étape de BEN / Mise en évidence d'un matériau poreux en diamant 151
4.1 Analyse d'image nano-morphologique des domaines en fonction du temps de BEN 153
4.1.1 Évolution de la densité et du taux de recouvrement des domaines en fonction du temps de BEN 156
4.1.1.1 Objectifs 156
4.1.1.2 Résultats 156
4.1.2 Modèle de formation des domaines non coalescés après 40 minutes de BEN 158
4.1.2.1 Objectifs 158
4.1.2.2 Résultats 162
4.1.3 Bilan 163
4.2 Confrontation du modèle de formation des domaines non coalescés à différents temps de BEN 164
4.2.1 Comparaison du modèle à différents temps de BEN 164
4.2.1.1 Densité des domaines non coalescés en fonction du temps de BEN 164
4.2.1.2 Vitesse de nucléation des domaines en fonction du temps de BEN 169
4.2.2 Effet de la forme des domaines sur les mécanismes 170
4.2.2.1 Forme circulaire de domaines 170
4.2.2.2 Forme réelle des domaines 171
4.2.2.3 Fractale : une autre forme de domaines 175

4.2.2.4 Suivi *in situ* de la formation des domaines par réfléctométrie laser. . . . 176
4.2.3 Bilan . . . 177
4.3 Synthèse d'un matériau diamant poreux . . . 178
4.3.1 Vers des durées longues de BEN . . . 178
4.3.1.1 Observations expérimentales . . . 178
4.3.1.2 Reproduction de la synthèse du matériau . . . 179
4.3.2 Analyses structurales et chimiques : MEB/TEM/Raman . . . 184
4.3.2.1 Analyses Raman . . . 184
4.3.2.2 Analyses HRTEM . . . 185
4.3.3 Effet de l'hydrogénation sur la mousse de diamant . . . 189
4.3.4 Matériau à affinité électronique négative (NEA) : test application pour l'émission de champ (FE) . . . 190
4.3.4.1 Description du banc et protocole expérimental . . . 190
4.3.4.2 Résultat FE de la mousse diamant hydrogéné sur Ir/$SrTiO_3$ 192
4.3.5 Bilan . . . 195
4.4 Conclusion . . . 196

5 Épaississement et caractérisation de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié pour la mesure en dosimétrie 199
5.1 Des domaines au film de diamant hétéroépitaxié . . . 202
5.1.1 Croissance d'un template avec le réacteur MPCVD DIADEME . . . 202
5.1.1.1 Croissance séquentielle du diamant hétéroépitaxié à partir d'un domaine . . . 202
5.1.1.2 Template : film diamant hétéroépitaxié de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur . . . 204
5.1.2 Croissance longue de type monocristalline du template avec le réacteur Naboo . . . 206
5.1.2.1 Description et caractéristiques du réacteur Naboo . . . 206
5.1.2.2 Essais et résultats avec les conditions de croissance de type CVD . . . 208
5.1.3 Bilan . . . 210
5.2 Stratégies de croissance de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié de 100μm avec le réacteur Naboo . . . 210
5.2.1 Mise en place de solutions . . . 210
5.2.1.1 Reprise de croissance face arrière des domaines . . . 211
5.2.1.2 Diminution des contraintes thermiques . . . 213
5.2.1.3 Solution retenue et croissance de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié . . . 215

5.2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques des films de diamant hétéroépitaxié autosupportés . . . 218
5.2.2.1 Caractérisation morphologique : MEB . . . 218
5.2.2.2 Caractérisation structurale : DRX . . . 224
5.2.2.3 Caractérisation chimique et struturale : Raman . . . 227
5.2.3 Bilan . . . 230
5.3 Premiers tests en détection du matériau diamant hétéroépitaxié autosupporté 231
5.3.1 Protocole et mesures réalisées au LCD . . . 231
5.3.1.1 Méthodologies utilisées . . . 231
5.3.1.2 Mesures sous alpha et X des premiers films autosupportés de diamant hétéroépitaxié . . . 236
5.3.2 Caractérisation locale du diamant hétéroépitaxié par micro-faisceau X au synchrotron Soleil . . . 241
5.3.2.1 Description du Proposal Soleil . . . 242
5.3.2.2 Première cartographie par micro-faisceau X du diamant hétéroépitaxié . . . 244
5.3.3 Bilan . . . 248
5.4 Conclusion . . . 249

Conclusion générale **251**

A MEB : Microscope Électronique à Balayage **259**
A.1 Principe de Fonctionnement . . . 259
A.2 Basse tension d'accélération permettant l'analyse de l'extrême surface . . . 261

B ImageJ : Traitement et analyse d'image **265**
B.1 Contraste et luminosité . . . 266
B.2 Filtres . . . 266
B.3 Seuillage et quantification . . . 269

C Méthodes d'analyse de la chimie de surface du carbone hybridé sp^2 et sp^3 **271**
C.1 XPS : spectroscopie des photoélectrons . . . 271
C.1.1 Principe de Fonctionnement . . . 271
C.1.2 Spectres XPS globaux du séquentiel gravure par plasma H_2 . . . 275
C.2 AES : spectroscopie des électrons Auger . . . 277
C.2.1 Principe de Fonctionnement . . . 277
C.2.2 Validation de la phase sp^3 après 5 minutes de croissance . . . 278

D Ellipsométrie **279**

Bibliographie 281

Communications personnelles 301

Introduction Générale

Médecine moderne et technologie sont indissociables. La découverte des rayons X par le médecin allemand Wilhelm Conrad Röentgen en 1895 a permis d'observer les organes internes, facilitant ainsi les diagnostics de fractures, de cancers et autres maladies. De plus, des technologies telles que l'imagerie ultrasonore ou l'échographie (1951), l'imagerie par résonance magnétique (1975) et la tomographie par émission de positons (2000) ont considérablement évolué permettant aux médecins d'observer les organes par des examens non invasifs. Depuis la fin du 20ème siècle, les nanotechnologies ont fait aussi leur apparition proposant de nouveaux modèles pour le développement de traitements médicaux plus efficaces et plus ciblés. En particulier, les nanoparticules, utilisées comme outils aux multiples fonctions pouvant agir directement et sélectivement au niveau des tumeurs, sont sur le point de révolutionner la manière dont les traitements du cancer sont envisagés.

De nos jours, le cancer reste en effet un problème majeur de santé publique avec 2 800 000 nouveaux cas et 1 700 000 décès par an en Europe. Cette maladie correspond à la première cause de décès en France. A l'heure actuelle, la radiothérapie reste l'une des techniques de base pour son traitement. Celle-ci consiste à détruire les cellules cancéreuses en bloquant leur capacité à se multiplier en utilisant des radiations de type rayons X (RX). De nouvelles techniques de pointe incluant les traitements par mini-faisceaux RX ou stéréotaxie sont actuellement utilisées pour le traitement de tumeurs très localisées comme en neurochirurgie. L'efficacité clinique de ces techniques est prouvée et n'est pas remise en cause. Mais, elles comportent des risques liés à la difficulté d'évaluer les doses délivrées par ces faisceaux très précis et très denses, notamment le surdosage et l'irradiation de zones saines à l'aide de dosimètres adaptés comme l'indique l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN).

L'enjeu du développement d'un tel détecteur (dosimètre) adapté à la dosimétrie des mini-faisceaux RX consiste à renforcer la sécurité des traitements et la radioprotection des patients. Sur 200 000 traitements annuels en France, 2000 le sont en conditions stéréotaxiques. En 2007, des patients traités par radiothérapie stéréotaxique au CHU de Toulouse ont été surexposés par accident. Il a été démontré que l'accident résultait d'un

choix inapproprié de détecteur, au volume sensible trop important face aux dimensions des faisceaux à étalonner. En effet, lorsque la taille du détecteur devient plus grande que le champ d'irradiation, la dose mesurée est sous-estimée par rapport à la dose réelle. La taille des faisceaux RX constitue donc l'obstacle principal à la précision des mesures car elle conduit à utiliser des détecteurs ayant des volumes de l'ordre du millimètre cube. Par ailleurs, l'IRSN a mis en évidence des variations significatives dans l'estimation des doses par les différents centres de radiothérapie français, variations dues à l'utilisation de détecteurs différents. Cela s'explique par l'absence de directive, ou de norme, concernant le meilleur type de détecteur à utiliser. Il n'existe actuellement pas de système de détection, ni de dosimètre approprié comparable à ceux existants en radiothérapie classique pour les faisceaux RX de grande taille.

Compte-tenu de ces constats, le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) du CEA-LIST travaille depuis 2005 sur la recherche et le développement de dosimètres en diamant via un projet Européen MAESTRO 2005-2009. En vue d'aboutir à une application industrielle, un nouveau projet ANR DIADOMI 2011-2014 est en cours en partenariat avec, entre autres, des hôpitaux et des centres anti-cancers. Ce projet correspondant actuellement à la thèse de Fanny Marsolat doit permettre d'aboutir à l'établissement d'un système de détection opérationnel composé d'un dispositif de très petites dimensions (volume $<1mm^3$)) et de grande sensibilité. Le diamant est un excellent candidat pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie. En effet, il est inerte aux rayonnements ionisants et son numéro atomique est proche de celui des tissus mous humains (Z=7,4) car il présente une densité similaire (numéro atomique du diamant Z=6). Néanmoins, les performances des dosimètres en diamant dépendent fortement de la qualité cristalline du matériau.

Le LCD réalise actuellement de tels dosimètres par homoépitaxie c'est-à-dire à partir d'une reprise de croissance de haute pureté sur des substrats de diamant monocristallins HPHT (Haute Pression Haute Température). Cependant, ces substrats HPHT de quelques mm^2 sont coûteux et pas assez reproductibles entraînant des problèmes de calibration en mesure de dose RX. Une solution pour diminuer le coût de fabrication et favoriser la disponibilité des dosimètres de façon reproductible consisterait à réaliser la croissance des cristaux de diamant sur d'autres substrats pouvant atteindre des tailles supérieures au cm^2 (hétéroépitaxie). Les récents résultats obtenus au LCD suite à la thèse d'Anthony Chavanne soutenue en 2011 et réalisée en collaboration entre le Groupe d'Étude de la Matière Condensée (GEMaC) et le CEA-LIST sur des substrats d'iridium sont très prometteurs. Les désorientations polaire et azimutale respectivement de 0,3° et 0,7° mesurées en diffraction des rayons X (XRD) montrent que la qualité cristalline tend vers celle du diamant monocristallin. Ces premiers résultats doivent être poursuivis car des limitations

telles que la taille du film de diamant hétéroépitaxié est inférieure à 9mm^2 et la présence d'azote utilisé lors de l'étape de croissance affecte fortement les propriétés du matériau en termes de détection.

Pour lever ces verrous technologiques et scientifiques correspondant au matériau diamant hétéroépitaxié, mon travail de thèse consistera à aborder l'étude détaillée du procédé de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), la caractérisation des films hétéroépitaxiés et la comparaison de leurs propriétés de détection avec le diamant monocristallin. Ce manuscrit de thèse s'articulera donc en cinq chapitres :

- Le premier chapitre concernera l'état de l'art du diamant hétéroépitaxié sur iridium et la comparaison de ce matériau au diamant polycristallin et monocristallin. Cet état de l'art permettra de mettre en avant une voie particulière de nucléation appelée "'nucléation par domaines"'. De plus, les différentes applications possibles pour un tel matériau hétéroépitaxié seront abordées en détails. Enfin, les verrous scientifiques et technologiques liés à la synthèse CVD seront présentés et me permettront d'argumenter les choix retenus pour mener à bien cette thèse.

- Le deuxième chapitre détaillera les différents moyens mis en oeuvre pour l'homogénéisation et la fiabilisation de l'ensemble des étapes de la synthèse dans le but d'obtenir un film de diamant hétéroépitaxié sur 5x5mm^2 le plus homogène possible. Ces principales étapes correspondent à l'épitaxie de couches d'iridium sur titanate de strontium ($SrTiO_3$) (001) servant de substrat de départ. Mais aussi, l'optimisation du procédé de nucléation assistée par polarisation (Bias Enhanced Nucleation, BEN) par l'étude des interactions du plasma CVD avec la surface d'iridium à l'aide d'analyses morphologiques et chimiques de surface.

- Le troisième chapitre permettra de déterminer la composition chimique de la surface après le procédé de nucléation BEN afin de réaliser une carte d'identité de cette surface. Pour cela, des analyses séquentielles de surface seront menées à l'aide d'un système compatible UHV couplant un réacteur CVD et l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ainsi qu'une collaboration pour des analyses nano-Auger avec le Centre d'Études et de Formation en Spectroscopie de Surfaces ($CEFS_2$) de Versailles.

- Le quatrième chapitre dans la continuité du chapitre 3, se focalisera sur la compréhension des mécanismes de nucléation du diamant sur l'iridium. Nous caractériserons également l'évolution temporelle du procédé de nucléation par traitements et analyses d'image.

– Enfin, le cinquième chapitre sera consacré à l'épaississement de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié. Différentes stratégies de croissance seront proposées ainsi que la mise en oeuvre de méthodes de caractérisation pour l'étude de la qualité cristalline du matériau obtenu. Des premiers tests en laboratoire avec l'équipe de dosimétrie, seront réalisés pour comparer les propriétés de détection du diamant hétéroépitaxié à celles du diamant monocristallin. Afin d'étudier localement les éventuels défauts de la structure cristalline du diamant, une campagne de mesure sera réalisé au synchrotron Soleil à l'aide d'un micro-faisceau RX.

Chapitre 1

Contexte et objectifs de l'étude

Sommaire

1.1 L'avenir du diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline sur iridium 8

1.1.1 Le diamant hétéroépitaxié comparé au diamant polycristallin et monocristallin 8

1.1.2 Les acteurs et la feuille de route du diamant hétéroépitaxié sur iridium de 1996 à nos jours 23

1.1.3 Applications et perspectives 29

1.1.4 Bilan 34

1.2 Verrous scientifiques et technologiques pour la réalisation de diamant hétéroépitaxié sur iridium 34

1.2.1 Dépôts de films d'iridium épitaxié sur de larges surfaces 34

1.2.2 Connaissance précise des mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié 37

1.2.3 Épaississement de films de diamant hétéroépitaxié sur iridium . 45

1.2.4 Bilan 50

1.3 Objectifs de la thèse 50

1.3.1 Réalisation et maîtrise du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ 51

1.3.2 Amélioration de l'homogénéité des domaines sur 5x5mm^2 et compréhension de leur formation 52

1.3.3 Croissance homogène et reproductible de films de diamant hétéroépitaxié sur 5x5mm^2 52

1.3.4 Application : premiers tests alpha et X en vue de la dosimétrie 53

1.4 Conclusion 54

Introduction

En 2007, un nouvel axe de recherche se développe dans la communauté diamant française au travers d'une collaboration entre le CEA et le CNRS. La thèse d'Anthony Chavanne correspond aux premiers pas vers la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium. Ce travail vise à obtenir un matériau reproductible de haute qualité cristalline sur des surfaces de quelques millimètres carrés, voire quelques centimètres carrés. Depuis une vingtaine d'année, le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) possède ces connaissances concernant la synthèse du diamant de haute qualité et haute pureté sur différents substrats tels que le silicium, le carbure de silicium et le diamant fabriqué par méthode HPHT (Haute Pression Haute Température). Ceci est un atout pour l'optimisation de la synthèse du diamant sur iridium. De plus, une partie du laboratoire est spécialisée dans l'utilisation du diamant en tant que détecteur pour les grands instruments mais aussi le développement de dosimètre pour la radiothérapie.

Le but de ma thèse consiste à poursuivre l'axe de recherche entrepris par Anthony Chavanne afin d'améliorer la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié en y ajoutant une valorisation au travers de l'application dosimètre grâce au savoir faire du laboratoire. Une interaction sera possible au travers de la thèse de Fanny Marsolat qui étudie actuellement la faisabilité et la conception de ces dosimètres à partir de diamants de synthèse commercials (Element Six Ltd). Ce dernier atout donne la possibilité de tester et de comparer notre matériau à ce type de référence.

Après un état de l'art retraçant l'histoire de la synthèse du diamant par méthodes CVD (dépot chimique en phase vapeur) et HPHT, nous comprendrons pourquoi quelques équipes dans le monde s'interessent à la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium. Afin de mieux connaître ce matériau, sa synthèse et ses propriétés structurales et semiconductrices (désorientation cristalline, défauts, impuretés...) seront détaillées par rapport au diamant polycristallin et monocristallin. De plus, une étude comparative avec deux autres semi-conducteurs tels que le silicium et le carbure de silicium permettra de situer l'état d'avancement de cette recherche à l'échelle industrielle.

Cet état de l'art nous permettra ensuite de détailler les différents verrous scientifiques et technologiques pour la réalisation du diamant hétéroépitaxié sur iridium correspondant aux trois axes de la deuxième partie du chapitre 1 :

- Dépôt de film d'iridium épitaxié sur de larges surfaces 1.2.1
- Connaissance précise des mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié 1.2.2
- Épaississement de films de diamant hétéroépitaxié sur iridium 1.2.3

Enfin, les différents objectifs de ma thèse seront exposés en détails à partir des principaux verrous en vue de l'application fonctionnelle du matériau diamant. Nous expliquerons aussi le choix de la dosimétrie en tant qu'application pour ce matériau diamant hétéroépitaxié.

1.1 L'avenir du diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline sur iridium

Cette première partie est consacrée à l'état de l'art de la synthèse du diamant en utilisant deux types de méthodes (CVD et HPHT) pour ensuite décrire en détails à quoi correspond le diamant hétéroépitaxié sur iridium. Nous aborderons pour cela la réactivité particulière de l'iridium sous plasma micro-ondes (MPCVD) ainsi que les différentes applications possibles déjà présentées dans la littérature par les différentes équipes utilisant un tel hétérosubstrat.

1.1.1 Le diamant hétéroépitaxié comparé au diamant polycristallin et monocristallin

1.1.1.1 L'histoire de la synthèse du diamant CVD et HPHT

Les premiers balbutiements de la synthèse du diamant sont apparus en Europe dès 1911 [1]. Mais, c'est seulement dans les années 1950 que de vrais progrès sont réalisés.

Diagramme de phase du carbone

Comme le montre le diagramme de phase du carbone de la Figure 1.1 dont la phase stable à la pression atmosphérique est le graphite, il est possible de synthétiser du diamant de deux façons. L'une correspond à des conditions thermodynamiques dites « les plus stables » à haute pression et haute température (HPHT). L'autre est associée à des conditions dites « métastables » à partir de réactions chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD). Ces deux méthodes permettent de stabiliser l'arrangement atomique suivant l'hybridation sp^3 qui confère au diamant ses propriétés extrêmes (cf. Tableau 1.1). L'une des plus connues est sa résistance mécanique. À la différence, le graphite est fortement friable car sa structure sp^2 est constituée de multi-feuillets empilés.

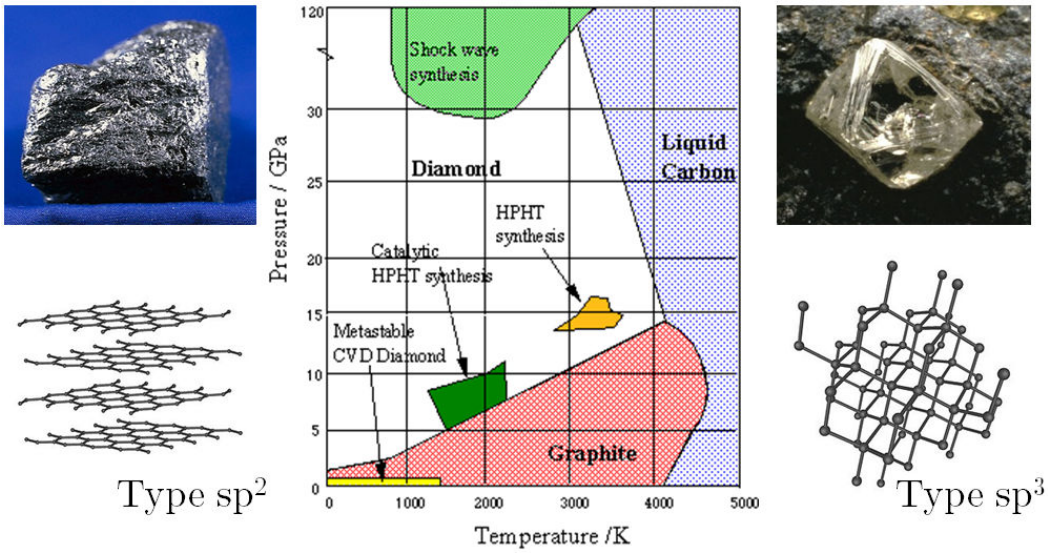


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase du carbone montrant les conditions de synthèse du diamant par méthode SCVD et HPHT [2].

		Polycristallin sur Si (001)	**Monocristallin CVD (001)**
Taille maximale		**> 8 pouces**	8x8 mm^2
Taille usuelle		**2 à 4 pouces**	3x3 mm^2
		Propriétés mécaniques et optiques	
Dureté	GPa	81 [3]	57-101 [3]
Résistance à la compression	GPa	1-1,4	2,8 [3]
Module élastique	GPa	900-980 [4]	1050 [3]
Domaine λ_{onde}	nm	225-500 à 2500	225-500 à 2500
		Propriétés électroniques	
Conductivité	$W.m^{-1}.K^{-1}$	2200 [5]	2500 [6]
Résistivité électrique	Ω.cm	10^{15} [7]	$10^{15} - 10^{16}$ [6]
Champ de claquage	$MV.cm^{-1}$	1,5-4 [8]	10 [9]
Mobilité des trous	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	30-40 [10]	3400 [11]
Mobilité des électrons	$cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	10-30 [12]	4500 [11]

Tableau 1.1 – Les propriétés physiques d'un film de diamant en fonction de sa microstructure [13].

Diamant HPHT

La première solution mise au point pour la synthèse du diamant a consisté à reproduire ce que réalise la nature depuis de nombreuses années. Pour cela, la fabrication de cristaux a débuté en 1953 par l'entreprise d'électricité ASEA en Suède qui a développé une méthode dite Haute Pression et Haute Température (HPHT). Cette technique utilise du graphite mélangé avec un solvant métallique tel que le fer ou le nickel qui ont la propriété de solubiliser fortement le carbone. Ce mélange est ensuite porté à des conditions de pression et de température à l'aide de presses hydrauliques équivalentes à la synthèse de diamant issu des gisements géologiques (cf. Figure 1.2). C'est cette même entreprise qui sera renommée en 2002 Element Six Ltd, une filiale du groupe De Beers exploitant des mines de diamant pour la joaillerie. Néanmoins, l'officialisation de la création du premier diamant de synthèse est attribuée à General Electric qui a publié ces mêmes travaux dans la revue Nature en 1954 [14]. Pour information, la première unité de production de ce type de diamant HPHT a ouvert en 1956 et depuis la production de diamant HPHT atteint 300 tonnes par an [3].

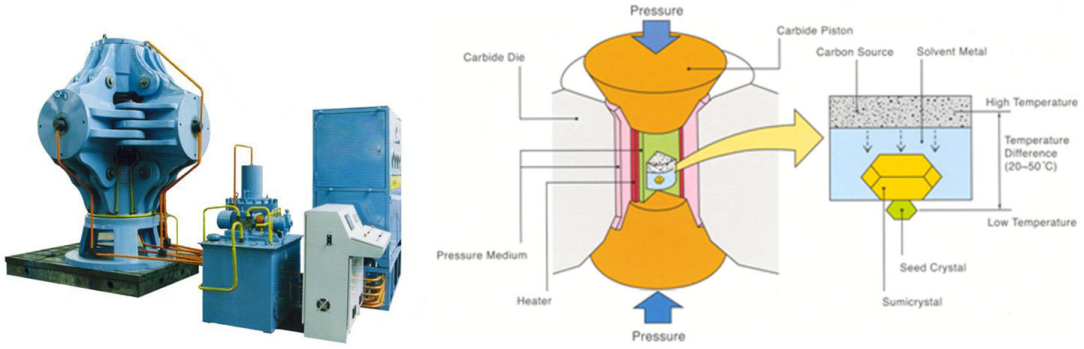


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une presse hydraulique pour la synthèse du diamant par méthode HPHT [15].

À partir de cette méthode de synthèse, le film est dit monocristallin lorsqu'il correspond à un seul et même cristal. Cependant, un inconvénient majeur de cette méthode correspond à la présence d'impuretés chimiques dans la maille cristalline. L'azote présent dans la capsule scellée à l'air lors de la synthèse du diamant HPHT s'incorpore dans le film de diamant lui conférant une couleur jaune caractéristique. Cette impureté est le principal défaut du HPHT qui limite son utilisation dans les différents domaines d'applications tels que la microélectronique. En effet, le diamant est un semi-conducteur à grand gap de 5,5eV et la présence d'azote dans ce matériau entraîne le piégeage des porteurs (électron-trou) comme par exemple dans le domaine de la détection sous rayonnements X et alpha. Une classification de ces diamants en fonction de la concentration d'azote existe comme l'indique la Figure 1.3.

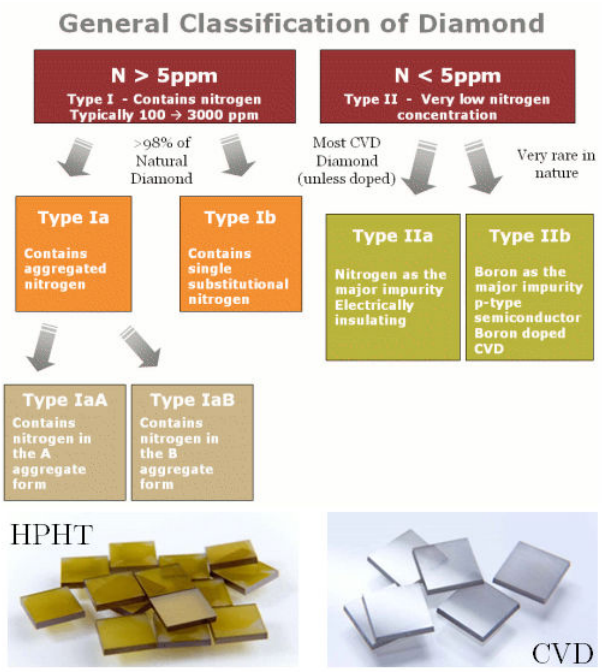


FIGURE 1.3 – Classification du diamant naturel et de synthèse par rapport à la concentration d'azote dans le cristal [3].

Pour pallier ce problème et obtenir du diamant de meilleure pureté, de nombreuses équipes dans le monde ont opté pour la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) pour la synthèse du diamant.

Diamant CVD

Au début des années 50, la première tentative publiée par Eversole et al. [16] montre la possibilité de faire croître du diamant à base pression (inférieure à la pression atmosphérique) et basse température (proche de 1000K) comme le prédisaient Bridgman et al. [17, 18]. Cette méthode dite CVD correspond à une phase gazeuse constituée de dihydrogène et de méthane qui est rendue réactive chimiquement à l'aide d'une source d'énergie extérieure. Principalement, deux types de sources externes existent pour l'activation du gaz au sein d'une enceinte appelé réacteur : soit par filament chaud (HFCVD) ou soit par micro-ondes (MPCVD). L'énergie délivrée est couplée aux électrons de la phase gazeuse, qui transfèrent à leur tour l'énergie au gaz via les collisions (cf. Figure 1.4). Ce transfert d'énergie permet de chauffer et de dissocier les molécules pour former un plasma composé de radicaux tels que $H^\bullet$ ou $CH_3{}^\bullet$ et des espèces ioniques comme des $C_xH_y{}^+$ nécessaires à la croissance du diamant.

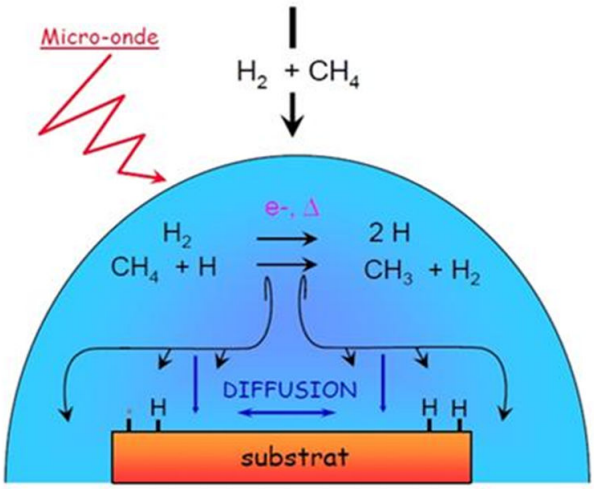


FIGURE 1.4 – Représentation schématique d'un plasma micro-ondes H_2/CH_4 ainsi qu'une partie des réactions chimiques pour la synthèse du diamant par méthode CVD [19].

Les travaux de synthèse menés par Angus et al., Spitsyn et al. et Derjaguin et al. dans les années 60 correspondent aux premiers balbutiements de la compréhension des mécanismes de croissance du diamant [20, 21]. Une des premières découvertes concerne le rôle crucial de l'hydrogène atomique dans le procédé de synthèse CVD. Cette espèce aide à la production de radicaux méthyls dans la phase gaz, à terminer les liaisons pendantes du carbone pour éviter une reconstruction de type graphitique de la surface et à graver préférentiellement les phases sp^2 par rapport aux phases sp^3 permettant la croissance du diamant à une vitesse de l'ordre de 1μm/h.

Lorsque la croissance est réalisée sur un substrat autres que du diamant, il est nécessaire de former les premiers cristaux de diamant. Différentes méthodes pour initier la croissance de films existent permettant de réduire plus ou moins le temps d'induction c'est-à-dire le temps nécessaire à la formation de ces cristaux détectables ensuite par des techniques de caractérisation morphologiques ou chimiques telles que le MEB (Microscopie Electronique à Balayage) ou la spectrométrie Raman. Ces techniques permettent d'évaluer de la densité de cristaux de diamant correspondant aux nombres de cristaux présents par unité de surface. Les méthodes pour initier la formation de cristaux de diamant sont présentées par le Tableau 1.2.

Méthodes	**Détails**	**Densité (cm^{-2})**	Références
Nucléation			
Abrasion (rayure)	Création de défauts structuraux	10^8-10^9	Cheng et al. [**?**] Iijima et al. [22]
BEN	Polarisation du substrat	10^{10}-10^{11}	Yugo et al. [23]
Dépôt			
Dépôt de nanoparticules de diamant (NDs seeding)	Interactions électrostatiques des NDs	10^{11}	Williams et al. [24] Girard et al. [25]

Tableau 1.2 – Deux méthodes permettant l'initiation de la formation de films de diamant sur des hétérosubstrats tels que le silicium, le cuivre, etc.

La croissance du diamant CVD sur ces substrats se produit selon le mode Volmer-Weber étudié par Venables et al. [26]. Ces germes de diamant croissent sous forme 3D en raison de leur énergie de surface qui est plus élevée que tous les autres matériaux connus et répertoriés par Liu et al. [27]. Lorsque la densité de cristaux est suffisamment élevée à la surface du substrat, les cristallites de diamant croissent jusqu'à coalescér entre-elles (cad. jusqu'à ce que les cristaux se rencontrent).

Néanmoins, un réseau de joints de grains les séparent formant une couche continue appelée film de diamant polycristallin (cf. Figure 1.5). Dans la littérature, les propriétés de ces films polycristallins sont moins bonnes que celles mesurées pour des films monocristallins. Les joints de grains sont mis en cause car ils sont en partie responsables de cette contre performance comme l'indique Lions et al. pour le domaine de la dissipation thermique par exemple [28] (cf. Tableau1.1).

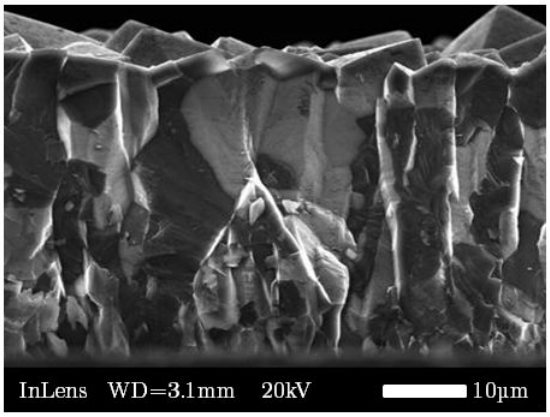


FIGURE 1.5 – Vue MEB en section d'un axe de fibre [001] pour un film de diamant polycristallin texturé sur silicium réalisé au LCD.

La croissance de ces films polycristallins est toujours colonnaire et sélective suivant un axe de fibre décrit par le modèle de Van der Drift [29]. Dans certaines conditions de croissance CVD, il est possible de réaliser toute une gamme de morphologies de cristaux. On parle de films texturés comme l'indique la Figure 1.6.

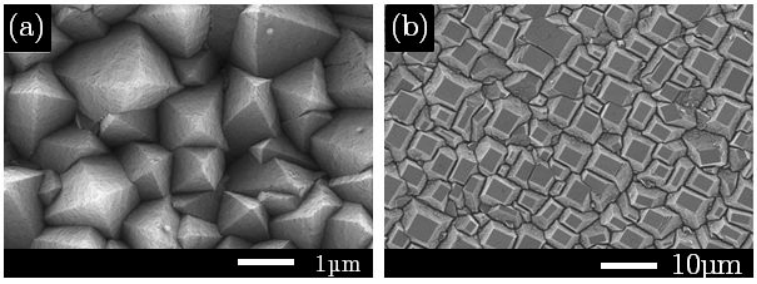


FIGURE 1.6 – Texturation de films de diamant à partir de morphologies différentes de type (a) $\alpha = 3$ et (b) $\alpha = 2,5$ [13].

Ce type de films est réalisé au LCD en contrôlant le paramètre de croissance α défini par Wild et al. dans les années 90 [30, 31] correspondant à l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (001) et (111) donné par l'équation (1.1) :

$$\alpha = \sqrt{3}\frac{V_{(001)}}{V_{(111)}} \tag{1.1}$$

où $V_{(001)}$ correspond à la vitesse de croissance des plans (001) et $V_{(111)}$ la vitesse de croissance des plans (111). Silva et al. ont développé sur le même principe un modèle permettant de décrire la géométrie d'un cristal en fonction des paramètres (α, β, γ) en prenant en comptes les faces (100), (111), (110) et (113) pour la croissance du diamant monocristallin [32].

Néanmoins, les méthodes de nucléation par abrasion ou de dépôt par polymère peuvent endommager ou polluer la surface et entraver la qualité du film cristallin lors de sa croissance CVD. Cette inquiétude a conduit à la recherche de méthodes plus contrôlables et sans pré-traitement, telles que la nucléation assistée par polarisation *in situ* développée par Yugo et al. en 1990 [33] (cf. Tableau 1.2 ; Bias Enhanced Nucleation, BEN). Cette méthode permet d'obtenir sous certaines conditions de fortes densités de nucléation de cristaux de diamant à la surface des hétérosubstrats ($>10^{10}$cm^{-2}). En effet, cette nucléation est souvent réalisée dans un réacteur de dépôt MPCVD, en polarisant négativement sous quelques centaines de volts le substrat par rapport au plasma (cf. Figure 1.7).

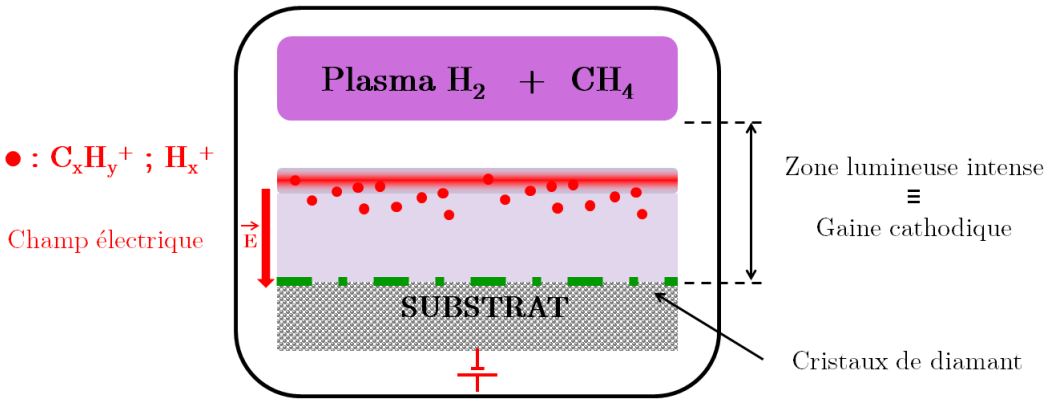


FIGURE 1.7 – Principe de la nucléation assistée par polarisation développé par Yugo.

Cette différence de potentiel appliquée entre les parois du réacteur MPCVD et le substrat en présence du plasma entraîne l'apparition d'une zone lumineuse intense entre le plasma et la surface de l'échantillon appelée gaine cathodique. Ce phénomène est analogue à la formation d'un plasma lors d'une décharge cathodique à courant continu. Les cations du plasma sont accélérés vers la surface de l'hétérosubstrat où se produit une multitude de réactions physico-chimiques induites par le bombardement ionique.

Cette nouvelle méthode de nucléation permet lorsque des conditions spécifiques sont utlisées d'obtenir l'épitaxie de certains cristaux de diamant à la surface de substrat tel que le silicium comme l'indique Jiang et al. [34]. L'épitaxie est définie comme une technique de croissance orientée par rapport à la symétrie cristalline du substrat. On distingue l'homoépitaxie, qui consiste à faire croître un cristal sur un cristal de même nature chimique, et l'hétéroépitaxie pour laquelle les deux cristaux sont de natures chimiques différentes. Grâce à l'hétéroépitaxie du diamant sur des substrats tels que le silicium ou le carbure de silicium, le nombre de défauts structuraux (ex. joints de grains) peut être réduit si l'on obtient une forte densité de cristaux épitaxiés correspondant à une autre différence majeure des films polycristallins réalisés soit par abrasion ou soit par seeding (cf. Tableau 1.2). Ceci est un point à prendre en compte pour notre étude afin d'améliorer la qualité cristalline

du film de diamant. Ce point important peut permettre d'obtenir des propriétés proches du monocristal. Néanmoins, il existe une méthode beaucoup plus fiable permettant la synthèse de diamant de type monocristallin par CVD avec des densités faibles de défauts structuraux et d'impuretés contrairement au HPHT.

Diamant scCVD (single crystal CVD)

Cette solution correspond à la reprise de croissance appelée homoépitaxie par méthode CVD des substrats HPHT dans un réacteur de type MPCVD. Le taux d'impureté ne dépend plus que de la pureté des gaz utilisés lors du procédé de synthèse CVD ainsi que du taux de fuite du réacteur MPCVD. Après ce type de reprise de croissance, on obtient un film monocristallin transparent comme l'indique la Figure 1.8.

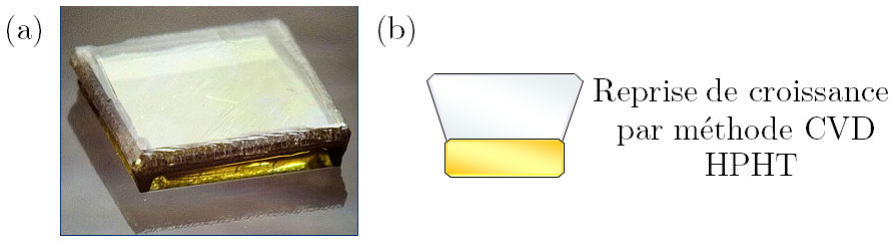


FIGURE 1.8 – (a) Monocrystal de diamant (scCVD) de 200μm d'épaisseur sur substrat HPHT [35] et (b) représentation schématique de cet empilement.

Cependant, il existe deux points bloquants à cette technique de reprise de croissance par CVD des substrats HPHT pour obtenir un monocristal. Premièrement, la taille finale de ce diamant de synthèse est limitée par celle du substrat de départ. Actuellement, la taille maximale atteint 8x8mm^2. Les échantillons commercialisés par Element Six Ltd appelé scCVD (single crystal by CVD) ont un coût très élevé (cf. Tableau 1.3).

Taille du scCVD pour 500μm d'épaisseur	**Prix en GBP**	**Prix en Euro**
2,0x2,0mm^2	395	470
3,0x3,0mm^2	850	1010
4,5x4,5mm^2	1375	1630
8,0x8,0mm^2	23000	27250

Tableau 1.3 – Prix du diamant scCVD vendu commercialement par Element Six Ltd en fonction de la taille [3].

Deuxièmement, un problème de reproductibilité existe lors de la reprise de croissance du substrat HPHT. En effet, chaque substrat HPHT est unique et possède des défauts cristallins dans son volume tels qu'un nombre de dislocations propre à son mode de fabrication. Ces dislocations mais aussi les défauts de surface causés par le polissage de la face avant la reprise de croissance entraîne une grande variété de substrats HPHT. Sachant que ces défauts se propagent perpendiculairement à la surface du substrat HPHT, cela entraîne donc une grande diversité cristalline des films homoépitaxiés. Ce problème majeur de reproductibilité des films homoépitaxiés est mis en avant par l'étude de Friel et al. comme l'indique la Figure 1.9 (a), (b) et (c). Celle-ci regroupe trois de films diamant topographiés par rayons X obtenus à partir de trois substrats HPHT Ib différents allant d'une forte à une faible densité de défauts présents en sub-surface tels que des dislocations visibles par contraste [36]. Härtwig et al. montrent aussi par topographie X les lignes de polissage ainsi que des contraintes liées aux secteurs de croissance (cf. Figure 1.9 (d)). En effet, les secteurs de croissance rendent aussi chaque substrat HPHT unique. Comme l'indique la Figure 1.9 (d), la proportion de secteurs (113), (111) et (110) par rapport à la face (100) dépendent de la profondeur à laquelle le substrat HPHT a été découpé dans le monocristal après être sorti des presses hydrauliques (cf. § 1.1.1.1).

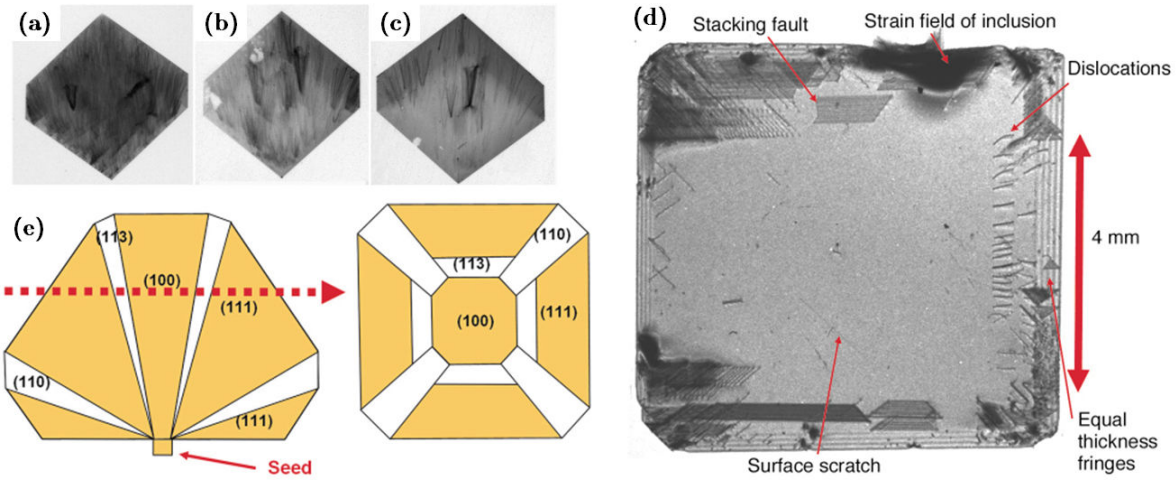


FIGURE 1.9 – Topographie X de trois couches CVD obtenues à partir de substrats HPHT Ib à forts (a), moyens (b) et faibles (c) densités de défauts en sub-surface [36] ; (d) topographie d'un diamant IIa présentant d'autres défauts tels que des rainures de polissage ainsi que des contraintes liées aux limites du secteur de croissance sont visibles et (e) secteurs de croissance observés plus fréquemment lors de la croissance HPHT (type IB) [37].

Cette variabilité en qualité cristalline des films homoépitaxiés est un point bloquant pour la réalisation de dispositifs électroniques reproductibles. Pour pallier ce problème de taille de substrat et de reproductibilité, la voie de l'hétéroépitaxie du diamant semble être prometteuse.

1.1.1.2 Le diamant hétéroépitaxié : un nouveau substrat diamant

Quelques hétérosubstrats

Comme nous l'avons vu précédemment 1.1.1.1, la méthode BEN permet d'obtenir l'épitaxie du diamant sur des hétérosubstrats tels que le silicium monocristallin mais bien d'autres aussi (carbure de silicium [38], platine [39] et nitrure de bore [40]). Comme l'indique la Figure 1.10, le diamant hétéroépitaxié peut donc résoudre un premier problème qui est celui de la taille. En effet, il est possible de tendre vers de larges surfaces (quelques centimètres carré voire plus) dont la limite de taille dépend de l'hétérosubstrat utilisé. Si l'on prend le cas du silicium monocristallin, on peut supposer atteindre des tailles de plus de 8 pouces. Néanmoins, il est nécessaire de maîtriser la méthode BEN sur d'aussi larges surfaces (actuellement <1 pouce) et de contrôler la qualité de l'épitaxie du diamant lors de sa croissance pour tendre vers la qualité du monocristal.

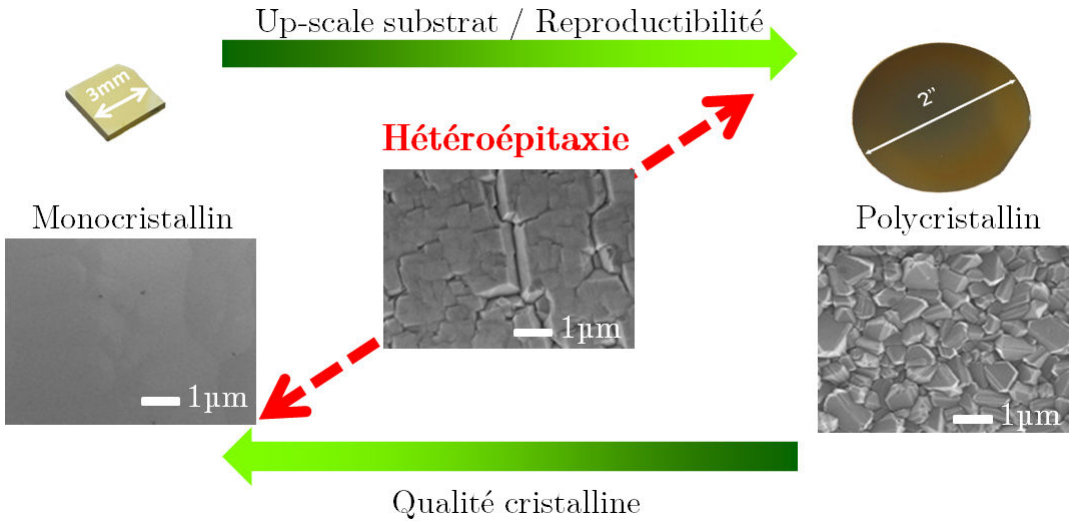


FIGURE 1.10 – Le potentiel du diamant hétéroépitaxié par rapport au diamant polycristallin et monocristallin.

Pour cela, le choix de l'hétérosubstrat est crucial car sa réactivité doit être stable par rapport aux conditions plasma et sous polarisaton. Mais aussi, celui-ci doit posséder un coefficient de dilatation thermique proche du diamant afin de réduire au maximum les contraintes thermiques. En effet, il y a un risque d'apparition de défauts cristallins tels que des dislocations se propageant lors du relâchement de la maille cristalline. Un dernier point à prendre compte correspond au désaccord de maille entre l'hétérosubstrat et le diamant. Ce désaccord de maille se calcule à partir de l'équation (1.2) :

$$\frac{\Delta a}{a_f} = \frac{a_i - a_f}{a_f} \tag{1.2}$$

avec a_f et a_i correspondant respectivement au paramètre de maille de la couche à déposer et au paramètre de maille du substrat de base. Le but est donc d'avoir un désaccord de maille le plus faible possible afin de limiter les contraintes à l'interface.

Afin de tendre vers une qualité monocristalline, d'autres paramètres sont à maîtriser tels que :

- la densité de cristaux épitaxiés
- la désorientation angulaire des cristaux épitaxiés par rapport à l'hétérosubstrat

Sachant que le mode de croissance des cristaux de diamant est de type Volmer Weber, une forte densité de cristaux en relation d'épitaxie avec le substrat est nécessaire pour obtenir une coalescence rapide du film et atteindre une qualité proche du monocristal. Cette densité de cristaux épitaxiés est défini par le nombre de cristaux présents par unité de surface multiplié par le taux d'épitaxie en pourcentage. Sur la Figure 1.11 (a), la densité de cristaux de diamant est de $3x10^9 cm^{-2}$ et le taux d'épitaxie est égal à environ 30%. La densité de cristaux épitaxiés est donc de $9x10^8 cm^{-2}$ à la surface de silicium. Le calcul se fait par analyse d'image (cf. Annexe B). Le taux d'épitaxie sur silicium est faible comparé à celui que l'on peut obtenir en utilisant le carbure de silicium (3C-SiC (001)) comme hétérosubstrat qui est proche de 50% (Suesada et al. [38]). Ceci provient de la modification de surface du silicium qui donne naissance à une couche de carbure de silicium de 2 à 3 nanomètres (Wittorf et al. [41]). La qualité cristallographique de ce carbure est mauvaise et limite ainsi la quantité de cristaux de diamant épitaxiés à sa surface par rapport au 3C-SiC comme le constate aussi Sarrieu et al. [42].

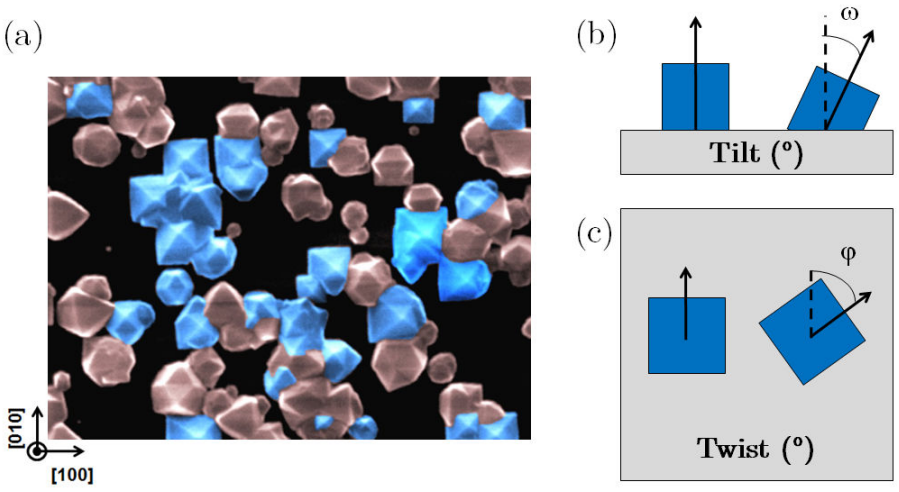


FIGURE 1.11 – (a) Image MEB de cristaux de diamant épitaxiés (colorés en bleu) à la surface du silicium ; représentation schématique (b) de la désorientation polaire ou tilt (ω) et (c) de la désorientation azimutale ou twist (ϕ) d'un grain à la surface d'un substrat.

Comme il a été mentionné précédemment, les cristaux épitaxiés peuvent être caractérisés par une valeur de désorientation angulaire par rapport à la normale et au plan de la surface de l'hétérosubstrat. La Figure 1.11 (b) et (c) schématise ces deux désorientations appelées tilt ou désorientation polaire et twist ou désorientation azimutale. Afin de minimiser l'apparition de défauts en particulier de joints de grains lors de la coalescence du film diamant par « soudage » des cristaux, la valeur de désorientation des cristaux doit être la plus faible possible comme le décrivent Findeling-Dufour et al. [43]. La mesure de ces désorientations se fait grâce à un diffractomètre à rayons X (DRX). Dans notre cas, c'est à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) en collaboration avec Bertrand Vilquin et Romain Bachelet que nous mènerons ce type de mesures.

L'appareillage de l'INL est un diffractomètre Rigaku Smartlab équipé d'un tube à rayons X à anode tournante permettant d'obtenir un rayonnement X intense correspondant à la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre à 1,540562Å. L'appareillage utilise une géométrie $\theta - 2\theta$ Bragg-Brentano couplée à berceau d'Euler 4 cercles. La géométrie du montage Bragg-Brentano est présentée par la Figure 1.12. Plus de détails sont disponibles dans la thèse d'Anthony Chavanne [13].

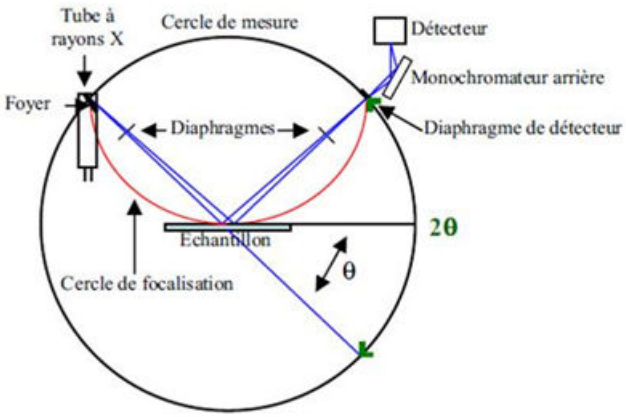


FIGURE 1.12 – Schéma de principe du montage Bragg-Brentano [13].

Iridium : un hétérosubstrat particulier

Sachant que le diamant a une énergie de surface très élevée [27], la nucléation assistée par polarisation permet d'augmenter la probabilité de formation des cristaux ainsi que l'épitaxie de certains de ces cristaux à la surface de l'hétérosubstrat. Néanmoins, le taux d'épitaxie reste faible pour le silicium et le 3C-SiC comme le récapitule le Tableau 1.4.

Hétérosubstrats	**Désaccord de maille**	Taux d'épitaxie	**Tilt** (ω)	**Twist** (ϕ)	**Equipes**
Diamant/Si	55,2 %	30 %	1°	4°	Sarrieu et al. [44]
Diamant/β-SiC	22,2 %	<50 %	0,5°	2,5°	Stoner et al. [12]
Diamant/Ir	7,6 %	>90 %	-	0,1-0,3°	Sawabe et al. [45]
			0,2°	-	Golding et al. [46]
			0,16°	0,3°	Schreck et al. [47]

Tableau 1.4 – Caractéristiques des cristaux de diamant épitaxiés et désorientations des films en fonction des hétérosubstrats utilisés.

1.1.1.3 État de l'art de la synthèse de diamant sur iridium

À la différence du silicium et d'autres substrats (titane, tungstène), l'iridium ne forme pas de carbure à l'interface avec le diamant [48]. Ce hétérosubstrat est donc inerte chimiquement lors de l'exposition plasma H_2/CH_4 à cause de sa forte densité (deuxième élément le plus dense après l'osmium). De plus, sa densité de 22,5g.cm^{-3} entraîne une faible solubilisation du carbone. À 650°C, la solubilité expérimentale mesurée est de 1,4x10^{-4} atome de carbone par atome d'iridium [49]. Ces caractéristiques semblent jouer un rôle dans le procédé de nucléation lors du BEN.

Comme l'indique la Figure 1.13 publiée par Schreck et al., l'utilisation de l'iridium permet de diviser par un facteur 10 la désorientation polaire (cf. Δ_χ et Δ_ω) d'un film de diamant de même épaisseur comparé au silicium [50]. Néanmoins, il faut souligner un point surprenant concernant la désorientation azimutale. La Figure 1.13 (b) montre que dans le cas de l'iridium, la désorientation azimutale continue à diminuer avec l'épaisseur du diamant à la différence du silicium qui reste constante. Ce phénomène sera discuté plus en détails dans la partie § 1.2.3.2.

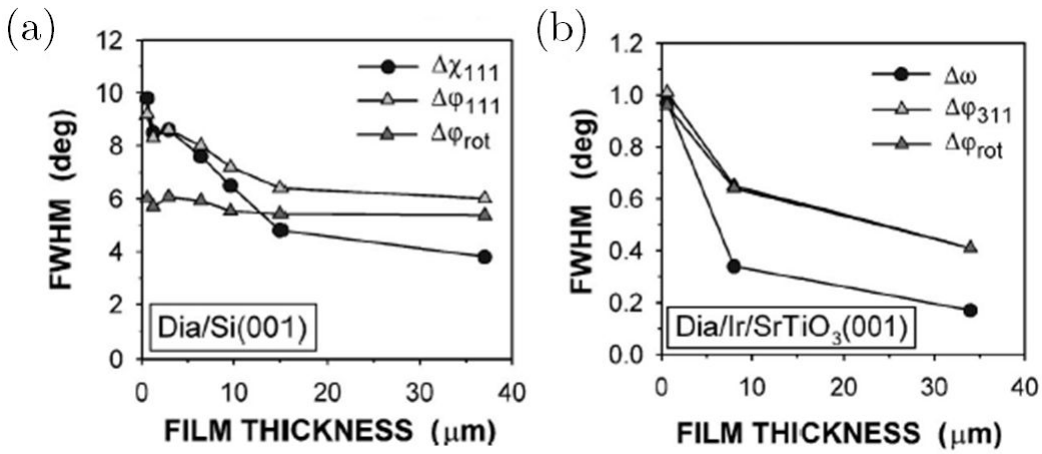


FIGURE 1.13 – Dépendance de la désorientation polaire (Δ_χ et Δ_ω) et azimutale (Δ_φ) en fonction de l'empilement (a) diamant/silicium et (b) diamant/iridium/SrTiO3. Plus l'épaisseur du film diamant augmente et plus les désorientations diminuent [50].

La spécificité de l'iridium réside dans le mode de nucléation du diamant. À la différence de la nucléation par cristaux isolés obtenue sur le silicium et la majorité des hétérosubstrats, des structures pseudo 2D contrastées apparaissent à la surface de l'iridium à la suite du procédé BEN (cf. Figure 1.14). Cette voie unique de nucléation sur iridium est appelée domaine. Le terme est apparu pour la première fois en 2001 dans la publication de Hörmann et al. [51] et les premières images MEB publiées en 2003 [52].

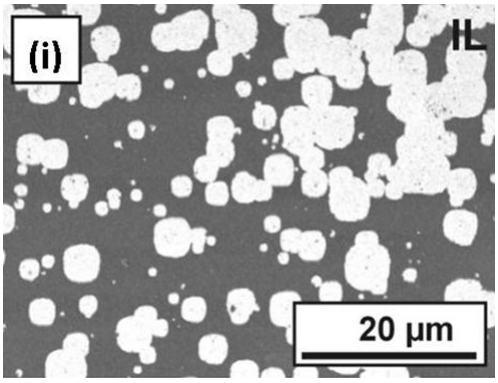


FIGURE 1.14 – Image MEB realisée avec un détecteur In-Lens d'une zone de nucléation contenant des domaines [52].

Au laboratoire LCD, Anthony Chavanne a réussi lui aussi à obtenir un tel mode de nucléation durant sa thèse. Pour mieux étudier la morphologie ainsi que l'évolution des domaines, j'ai mis en place une procédure permettant un retour sur zone par analyse MEB à l'échelle nanométrique sans dégradation de l'échantillon. À partir de cette technique, il est facile d'observer après le procédé de nucléation la présence de ces structures

2D contrastées (cf. Figure 1.15 (a)) ainsi que la corrélation avec les zones épitaxiées du diamant après une étape de croissance conformément à la littérature [53](cf. Figure 1.15 (b)). En effet, le diamant croît de façon orientée où se localisaient les domaines après le BEN. Ce mode de nucléation est particulier à l'hétérosubstrat d'iridium qui possède une réactivité mal connue sous exposition plasma. Dans notre cas et en accord avec la littérature, aucun cristal de diamant n'est observable juste après le BEN. C'est seulement après une courte croissance CVD que l'on constate que la densité de cristaux épitaxiés est de l'ordre de 10^{11}cm^{-2} dans les zones correspondant auparavant aux domaines.

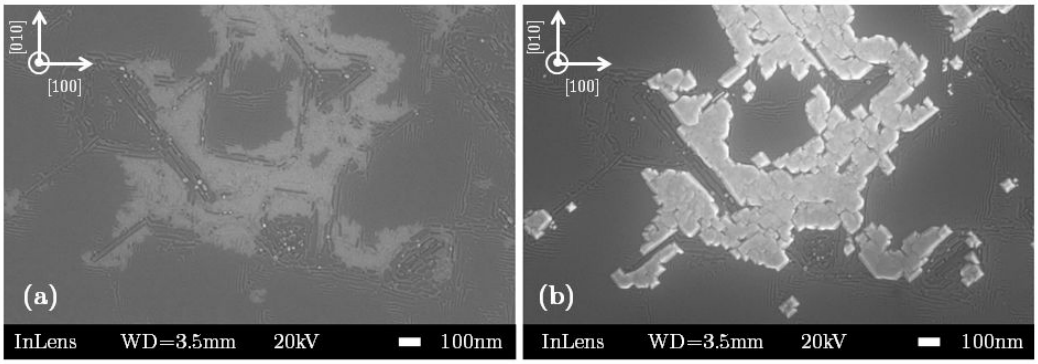


FIGURE 1.15 – Images MEB d'un domaine obtenu (a) après une étape de nucléation assistée par polarisation (b) une courte croissance (analyses réalisées avec technique de retour sur zones).

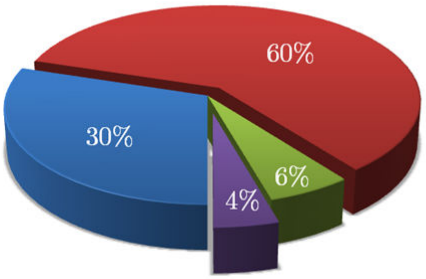
La voie la plus prometteuse aujourd'hui est l'iridium pour réaliser la synthèse du diamant hétéroépitaxié permettant d'atteindre une haute qualité cristalline sur de larges surfaces de façon reproductible. Ces deux points importants démontrent le potentiel d'un tel matériau par rapport au diamant scCVD limité en taille. Ce matériau hétéroépitaxié peut donc être considéré comme une nouvelle source d'approvisionnement de diamant complémentaire par rapport au diamant polycristallin et monocristallin.

1.1.2 Les acteurs et la feuille de route du diamant hétéroépitaxié sur iridium de 1996 à nos jours

1.1.2.1 Les acteurs de la recherche scientifique

Le diamant hétéroépitaxié sur iridium apparaît dans la littérature en 1996 grâce à l'équipe d'A.Sawabe au Japon. Une autre équipe japonaise dirigée par H.Kawarada gravite autour quelques années mais sans succès. La deuxième équipe qui deviendra très présente de part son nombre de publications rentre en scène en 1998 et est dirigée par M.Schreck en Allemagne. Comme l'indique la Figure 1.16, ces deux équipes sont à l'origine de 90% des publications réalisées sur le sujet en 17ans. Six autres pourcents correspondent à l'équipe de B.Golding ayant débuté en 2003 aux Etats-Unis puis repris par une autre groupe dirigé

par M.Regmi en 2012 dont les communications orale et écrites sont rares. Enfin, les 4% restants sont les publications françaises correspondant à six ans d'années de recherche. En effet, c'est en 2007 que l'aventure a débuté au travers une collaboration entre deux laboratoires que sont le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC-CNRS) et le Laboratoire Capteurs Diamant (LCD-CEA). Cette collaboration a permis une première thèse intitulée « Hétéroépitaxie du diamant sur iridium » soutenue par Anthony Chavanne en 2011. L'un des principaux résultats d'Anthony Chavanne a été d'obtenir les conditions de formation des domaines à la surface de l'iridium.



Localisation des équipes de recherche	Nombre d'année de recherche	Nombre de publications
Japon	17	20
Allemagne	15	40
USA	10	4
France	6	3

FIGURE 1.16 – Illustration graphique des quatre acteurs et du nombre de publications pour chacun dans le domaine de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium.

Actuellement, il existe donc dans le monde de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium seulement quatre équipes. Sachant qu'un tel matériau est une nouvelle voie pour synthétiser du diamant d'une qualité proche du monocristallin et s'ouvrir vers de nouvelles applications grâce à la large surface, pourquoi n'y a-t-il pas plus d'équipes travaillant sur ce type de sujet ?

1.1.2.2 Quelle pourrait être la feuille de route du diamant hétéroépitaxié ?

À partir du suivi des publications au cours du temps, le schéma correspondant au parcours de la recherche vers l'industrialisation de la synthèse d'un matériau peut être extrait. Le silicium et le carbure de silicium ont une maturité différente et seront utilisés comme example durant cette étude. Leur historique permettra alors de déduire le niveau de maturité du diamant hétéroépitaxié et d'envisager sa feuille de route.

Le silicium

Comme l'indique la Figure 1.17, l'évolution du nombre de publications en fonction des années suit une loi exponentielle pour le silicium.

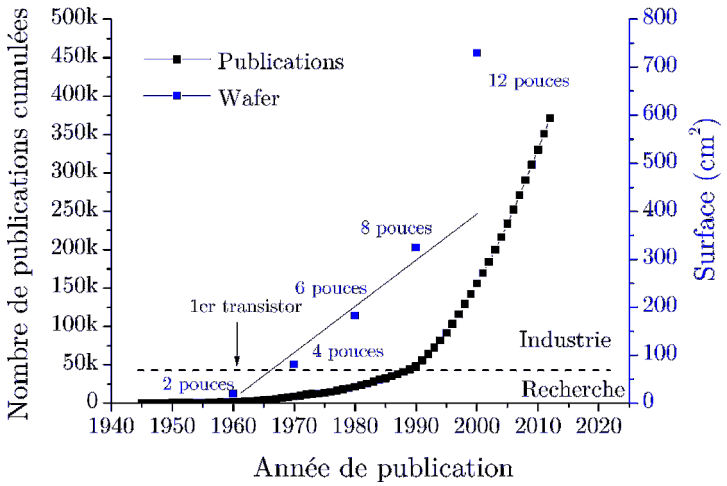


FIGURE 1.17 – (a) Évolution du nombre de publications ainsi que de la taille du matériau silicium en fonction des années.

Ce phénomène exponentiel prend de l'ampleur après les quinze premières années de recherche comme l'on peut le remarquer sur le zoom de la Figure 1.18 (b). Sur ce même graphique, si l'on reporte l'évolution de la taille du matériau en fonction des années, ce phénomène apparaît au moment où la synthèse du silicium 2 pouces est maîtrisée. Dès les années soixante, un grand nombre d'équipes travaillent sur le sujet et apportent à leur tour de plus en plus de connaissances sur les propriétés et la synthèse du matériau. Cet intérêt grandissant aboutit à l'augmentation de la taille du substrat de façon linéaire vers des substrats de 30cm. Actuellement, ce matériau semi-conducteur est le plus utilisé commercialement.

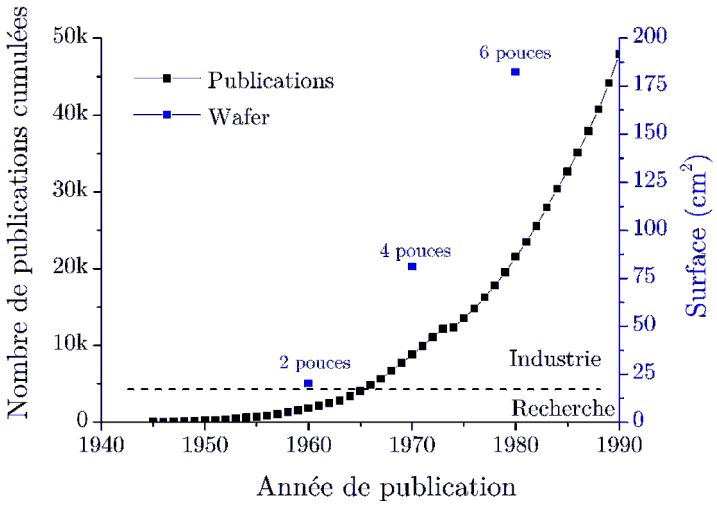


FIGURE 1.18 – Zoom sur les premières années de cette évolution pour le silicium.

Le carbure de silicium

Ici, on retrouve pour le carbure de silicium le même phénomène exponentiel à partir des publications comme l'indique la Figure 1.19. Le point d'inflexion de la courbe après vingt ans de recherche correspond toujours au moment où la taille 2 pouces du matériau synthétisé est maîtrisée. Cette taille de substrat semble donc être un tremplin pour l'industrialisation de tels matériaux.

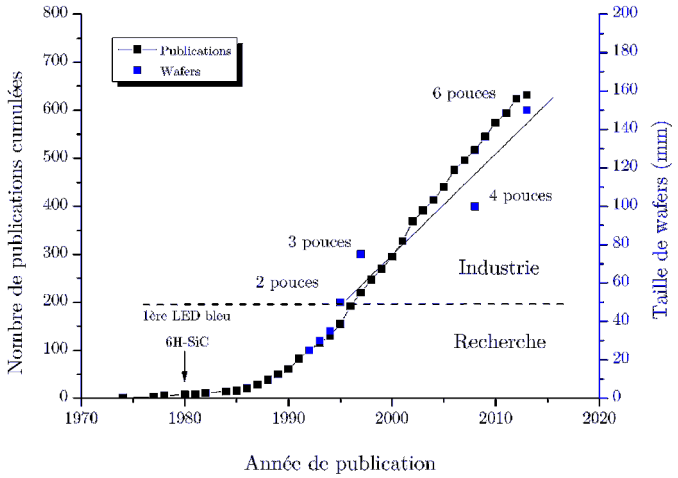


FIGURE 1.19 – Étude équivalente à la précédente pour le matériau carbure de silicium.

D'après ces graphiques, le schéma de la recherche vers l'industrie est équivalent pour plusieurs matériaux de synthèse quel que soit leur niveau de maturité. Deux régimes séparés par un point critique correspondant à la taille du substrat pouvant être compatibles avec des procédés préindustriels peuvent être extraits :

- Le premier régime est de type exponentiel pour l'évolution de la taille des substrats comme le montre le cas du carbure de silicium (de 1 pouce à 2 pouces Figure 1.19). La phase de recherche permet une maturation du matériau amenant à la maîtrise des mécanismes de synthèse. Ceci se traduit par un accroissement de la taille du matériau de façon exponentielle jusqu'à la taille critique du 2 pouces permettant le passage de la recherche à l'industrie après avoir maîtrisé les verrous scientifiques.
- Le deuxième régime est de type linéaire. Les connaissances acquises en amont durant la phase de recherche permettent d'adapter plus facilement la synthèse et la production de masse des substrats afin d'aller vers de grandes tailles. La taille des substrats de silicium atteint actuellement 30cm. Pour le cas du carbure de silicium qui est devenu en 2001 le matériau reconnu mondialement pour la fabrication de dispositifs à haute tension, on comprend mieux pourquoi la taille des substrats est importante. À cette étape là, l'accroissement de la taille est limitée seulement par des verrous technologiques.

Ici, la description de ces deux cas d'étude est utile pour mieux comprendre l'évolution du matériau diamant hétéroépitaxié sur iridium de 1996 à nos jours.

Le diamant hétéroépitaxié

La Figure 1.20 montre que l'évolution des publications au cours des années est linéaire pour le diamant hétéroépitaxié. Le faible nombre de publications est dû au nombre restreint d'équipes qui travaillent sur ce sujet. Après ces 17 premières années, le matériau est encore au stade de la recherche.

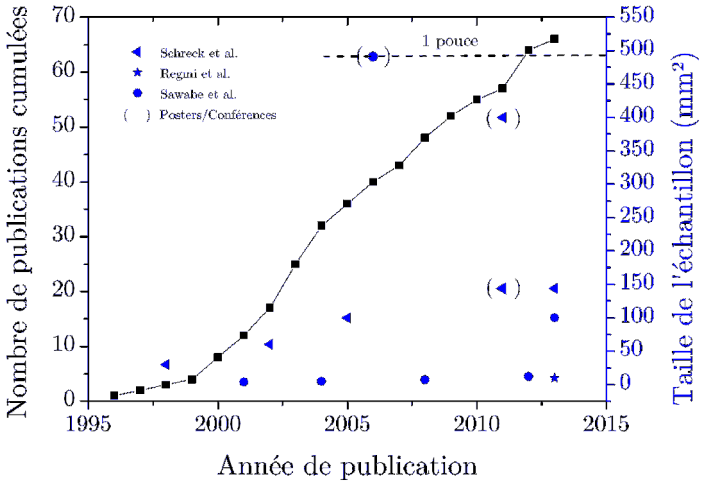


FIGURE 1.20 – Évolution du nombre de publications ainsi que de la taille du matériau diamant hétéroépitaxié sur iridium en fonction des années.

Cette observation est en accord aussi avec la taille maximale du matériau synthétisé atteinte à ce jour par l'équipe de M.Schreck. Elle correspond à quelques millimètres carrés. Cette valeur de 150mm^2 est loin de la surface 2 pouces pour la pré industrialisation [54].

Néanmoins, au travers d'autres communications telles que des conférences, l'équipe de Sawabe affirme synthétiser du diamant hétéroépitaxié sur iridium équivalent à 1 pouce en 2006. Par contre, la qualité de ce diamant n'est pas connue par la communauté scientifique. Schreck et al. seraient proches lui aussi d'une telle taille divulguée par poster en 2011. La présence de brevets pour chacune de ces deux équipes confirme donc que la maîtrise de la synthèse d'un tel matériau est un enjeu considérable. Cet enjeu est accentué par le flou sur la taille des substrats depuis 2006 montrant que la synthèse du diamant hétéroépitaxié reproductible et sur de larges surfaces possède un potentiel industriel élevé.

Un dernier indice démontrant que la course vers la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium est un enjeu important, date du workshop « Diamond power devices » de Juin 2013 à Chamonix. Lors de cette rencontre franco-japonaise, l'un des directeurs du National Institute for Materials Science (NIMS au Japon) montrait une plaquette mettant en avant le matériau hétéroépitaxié comme la base de toutes les applications pour les années futures comme l'indique le schéma équivalent de la Figure 1.21.

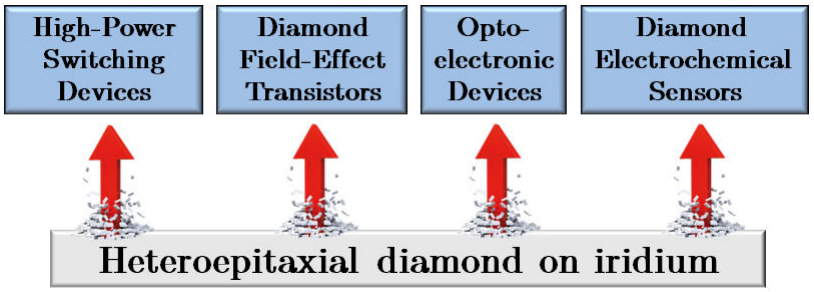


FIGURE 1.21 – Vision schématique du groupe NIMS au Japon de l'utilisation du diamant hétéroépitaxié sur iridium pour les prochaines années.

Pour résumer, ce sujet demande de combiner deux expertises que très peu de laboratoires possèdent et qui sont :

- la nucléation assistée par polarisation
- la maîtrise de la croissance du diamant par MPCVD de type monocristallin

Ces deux compétences scientifiques semblent être presque maîtrisées par les deux principales équipes produisant en laboratoire des surfaces équivalentes à un pouce. Un dernier point important qui permet de faciliter l'avancement d'un tel sujet est celui du financement. Comme pour tous les matériaux à l'état de recherche et développement, l'investissement matériel et humain est indispensable pour comprendre et améliorer leurs performances.

1.1.3 Applications et perspectives

Comme pour les transistors à base de silicium et les LEDs en carbure de silicium, le diamant hétéroépitaxié sur iridium doit démontrer ses performances en tant que par exemple semi-conducteur à grand gap. L'avantage d'aller vers de nombreux domaines d'application permet de mieux caractériser le matériau et connaître ses limites afin d'améliorer sa synthèse. Sept ans après la première synthèse de ce type de diamant, la première application qui a été reportée dans la littérature correspond au domaine de l'électronique. La Figure 1.22 indique de façon hiérarchique les applications accessibles en fonction de la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié.

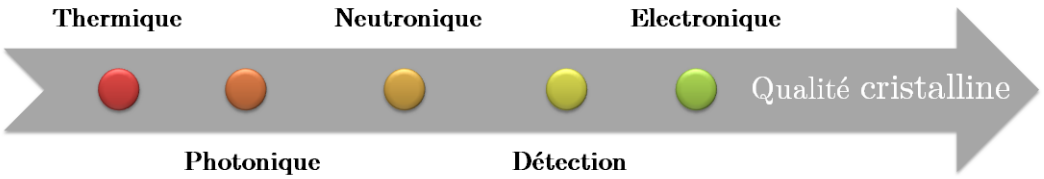


FIGURE 1.22 – Hiérarchie des applications en fonction de la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié.

1.1.3.1 Composants électroniques

Une des équipes ayant mesuré souvent les propriétés du diamant hétéroépitaxié est celle de M.Schreck. Cela commence à partir de 2003 par la fabrication d'un transistor à effet de champ (FETs en anglais) [55]. Les premiers résultats sont encourageants mais dépendent beaucoup de la qualité cristalline du film diamant qui sera améliorée dans les prochaines années. Le point qui est mis en avant aussi dans cette publication est la possibilité de réduire les coûts de fabrication par la taille des substrats comme l'indique la Figure 1.23.

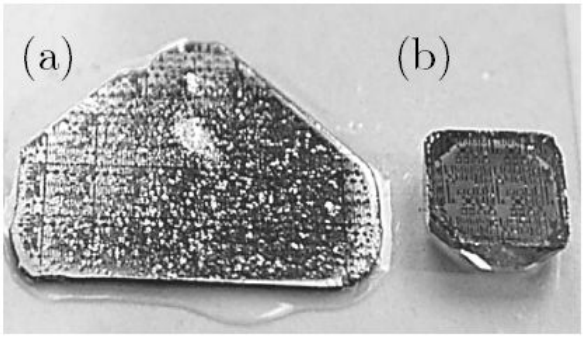


FIGURE 1.23 – Diamant hétéroépitaxié sur iridium et autosupporté de 0,6cm^2 (a) comparé au substrat HPHT (b) disponible dans le commerce. La taille du diamant hétéroépitaxié est environ quatre fois plus grande que celle du HPHT, les deux comportent des FETs à la surface [55].

Par cette première étude ainsi que celle réalisée pour les applications radiofréquence de puissance en 2004 [56], un travail sur la croissance de haute qualité cristalline a été mené durant les six années qui ont suivi. À partir de 2010, on retrouve ce matériau diamant dans divers domaines d'application afin de mesurer ses propriétés et ainsi évaluer sa structure cristalline.

1.1.3.2 Composants thermiques

La conductivité thermique du diamant monocristallin est plus de cinq fois supérieure à celle du cuivre. Le facteur limitant du diamant polycristallin démontré par Mathieu Lions durant sa thèse au LCD est dû aux joints de grains [7]. Dans le cas du diamant hétéroépitaxié, la conductivité thermique est égale à 2000W.m^{-1}.K^{-1} et est proche de la référence monocristalline égale à 2500W.m^{-1}.K^{-1} [57]. Ce résultat montre que ce nouveau matériau diamant peut devenir une autre source d'approvisionnement équivalent au diamant monocristallin dans certains domaines.

1.1.3.3 Composants photoniques

Dans le cas du domaine de l'optique, le diamant avec son indice de réfraction élevé de 2,4 est un candidat parfait pour la fabrication de cristaux photoniques (CPs) confinant la lumière pour le transport d'information par exemple. L'équipe de M.Schreck montre en effet que le diamant peut être un matériau idéal pour ce type de composant [58]. Dans leur cas, la seule limitation ne vient pas du matériau mais des procédés de gravure du diamant pour la réalisation de cristaux photoniques. La réponse de ce système est fortement dépendante de la qualité de la gravure des trous quantifiée par le facteur Q. Ce facteur de qualité Q correspondant au rapport entre la longueur d'onde et la largeur à mi-hauteur du pic à la résonnance est de 700 avec du diamant hétéroépitaxié. Au LCD, Candice Blin ayant débuté sa thèse en 2011 sur de telles problématiques en collaboration avec l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) montre la possibilité de graver par ICP (Inductively Coupled Plasma) du diamant polycristallin avec une maîtrise de l'architecture CPs permettant d'atteindre un Q égal à 6500 [59]. Si l'on combine alors le diamant hétéroépitaxié et cette technique de gravure, ce nouveau matériau pourrait être un concurrent direct du silicium dans le domaine optique pour les télécoms.

1.1.3.4 Composants pour la détection

En ce qui concerne la partie détection, les résultats présentés en 2010 sont prometteurs mais limités par des défauts structuraux présents au sein du diamant hétéroépitaxié pour le domaine de la physique des particules [60]. En effet, ce domaine de pointe permet de caractériser les propriétés électroniques du matériau. On s'aperçoit donc que le principal point bloquant vient de la présence de nombreux défauts dans le cristal comme les impuretés (azote) qui piègent les porteurs. Mais aussi, les défauts cristallins tels que les dislocations dont la densité est supérieure à 5x10^{8}cm^{-2} [61]. La diminution des propriétés s'observe en grande partie par des mesures d'efficacité de collectes de charges (Charge Collection Efficiency ou CCE en anglais) et de temps de vol (Time of flight ou TOF en anglais). Comme cela est détaillé en Annexe D, il est possible par ces mesures d'obtenir

la sensibilité du détecteur, la mobilité ainsi que la durée de vie des porteurs de charge dans ce semi-conducteur.

1.1.3.5 Composants neutroniques

Par ces défauts structuraux, l'équipe de M.Schreck exploite et met en avant le diamant hétéroépitaxié pour des applications utilisant des neutrons. En effet, la présence de ces dislocations est caractéristique d'un cristal mosaïque. Ces défauts apparaissent lorsque le diamant hétéroépitaxié présent dans les zones domaines décrites précédemment (§ 1.1.1.2) coalesce lors de la croissance du film. On obtient alors un pseudo monocristal dont les plans d'atomes présentent un certain désordre d'orientation délimitant des blocs dans le cristal (cf. Figure 1.24). Ce type de cristal est utilisé comme monochromateur à neutrons permettant d'augmenter la réflectivité du faisceau incident à la différence des cristaux parfaits qui entraînent une atténuation. En effet, l'optimisation du flux neutronique s'obtient avec une mosaïcité adaptée à la divergence des faisceaux incidents (entre 0,2° et 0,5°) et un rapport $\Delta\lambda/\lambda \approx 1\%$ correspondant à un bon compromis entre le flux et la résolution.

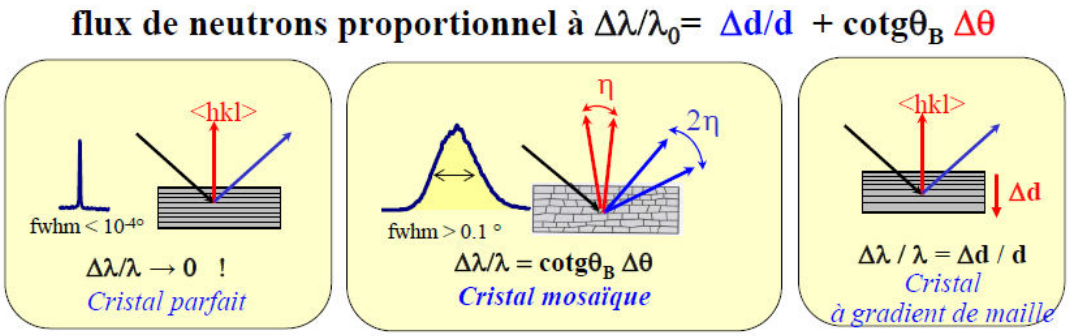


FIGURE 1.24 – Quels cristaux pour les monochromateurs à neutrons ? [62]

Une étude théorique de 2009 publié par Freund et al. rapporte que le diamant mosaïque est le meilleur candidat pour la réalisation de monochromateurs comparé au cuivre, germanium ou graphite pyrolitique [63]. Ces données sont confirmées par les récents travaux de Fischer et al. menés à l'Institut Laue-Langevin (ILL à Grenoble) [54]. Des films autosupportés de diamant hétéroépitaxié sur iridium ont été réalisés ayant une mosaïcité répartie entre 0,2° et 0,8° (désorientations polaires mesurées en DRX). Ces valeurs sont idéales pour la monochromatisation de neutrons thermiques et chauds pour une longueur d'onde d'environ 1Å et moins.

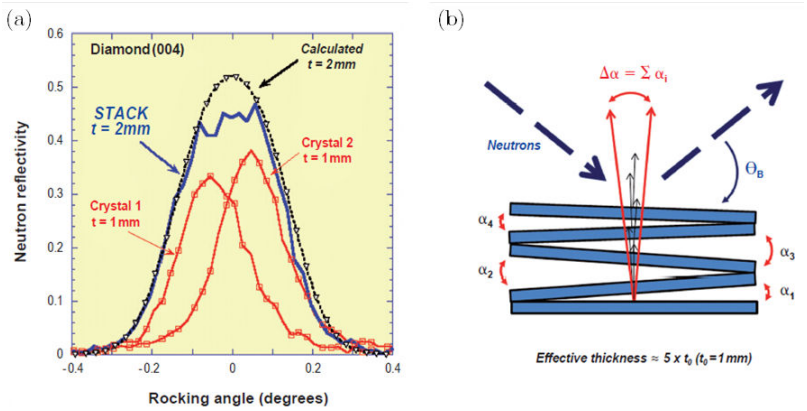


FIGURE 1.25 – Réflectivité calculée et expérimentale d'un monochromateur à base de deux diamant mosaïque et (b) schéma de principe du futur monochromateur à neutrons avec l'empilement de cinq diamant mosaïque pour l'ILL [62].

De plus, l'empilement de deux films d'environ 100μm chacun a permis de mesurer un pic de réflectivité de 45% pour une mosaïque de propagation de 0,31° à 1Å comme l'indique la Figure 1.25 (a). Cette valeur correspond à 80% des valeurs théoriques pour un cristal de 200μm d'épaisseur avec le même écart de mosaïcité. Même à ce stade précoce, Courtois et al. annoncent que les performances d'un tel système de films de diamant empilés en termes de réflectivité intégrée dépasse de 16% celui du meilleur cristal existant qui est le cuivre [62]. Si l'on extrapole pour une pile de 500μm d'épaisseur (cf. Figure 1.25), il est possible d'atteindre une réflectivité de plus de 60%. Un tel prototype monochromateur en diamant d'une surface active de 15x15mm^2 a été installé à l'ILL au printemps 2013. Néanmoins, les premiers résultats présentés en septembre 2013 au congrés International Conference on Diamond and Carbon Materials (ICDCM) ne correspondent pas aux valeurs théoriques attendues.

1.1.3.6 Composants quantiques

Ce matériau hétéroépitaxié est utilisé aussi dans le domaine de la physique fondamentale. Lors de la croissance des cristaux de diamant de taille nanométrique après le procédé BEN, le silicium avec l'empilement Ir/YSZ est gravé par le plasma et se retrouve dans la phase gaz. Celui-ci s'incorpore dans le diamant entrainant la formation de centres colorés SiV luminescents à $\lambda = 739nm$. Ce procédé permet d'obtenir des centres luminescents dans des nanocristaux de diamant épitaxié à la surface de l'iridium. On retrouve dans certaines publications de Neu et al. qui étudient cette luminescence le diamant hétéroépitaxié de l'équipe de Schreck [64, 65]. L'ensemble de ces domaines démontre que ce diamant hétéroépitaxié peut intervenir dans de nombreuses applications. Cependant, sa qualité cristalline est encore à améliorer afin d'augmenter les propriétés de ce semi-conducteur pour le domaine de l'électronique.

1.1.4 Bilan

Quatre points principaux ont été exposés suite à cette première partie :

- Diamant hétéroépitaxié sur $Ir/SrTiO_3$ = ensemble de cristaux faiblement désorientés les uns par rapport aux autres et caractérisé par deux valeurs de désorientations que sont le tilt et le twist
- Seulement quatre équipes dans le monde travaillent sur ce type de sujet depuis 1996. En France, ce sujet a débuté au LCD avec la thèse d'Anthony Chavanne en 2007.
- Cette nouvelle voie de synthèse de diamant de haute qualité cristalline de façon reproductible et sur de larges surfaces pourrait pallier les limites du diamant scCVD produit à partir du HPHT.
- De nombreux domaines d'applications sont envisageables tels que par exemple l'électronique, la photonique et la détection à condition de maîtriser la qualité cristalline.

1.2 Verrous scientifiques et technologiques pour la réalisation de diamant hétéroépitaxié sur iridium

Ce travail de recherche possède de nombreuses problématiques liées aux surfaces et aux interfaces. Ici, j'ai décidé de mettre en avant les verrous scientifiques et technologiques que l'on peut trouver au travers des publications sur ce sujet. Ces verrous représentent mes trois axes pour la partie suivante qui sont :

- le dépôt de film d'iridium épitaxié sur de larges surfaces
- la connaissance des mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié
- l'épaississement de film de diamant hétéroépitaxié sur iridium

1.2.1 Dépôts de films d'iridium épitaxié sur de larges surfaces

L'iridium épitaxié est aujourd'hui la seule voie pour obtenir du diamant de haute qualité cristalline. Sachant que ce métal contenu dans des minerais est extrait chimiquement, il n'existe pas d'iridium sous forme de monocristaux [66]. La méthode consiste à évaporer l'iridium sur un substrat chauffé entre 800 et 1000˚C ayant un désaccord de maille le plus faible possible. Cette couche épitaxiée doit atteindre une épaisseur minimale qui est de 150nm afin d'être stable sous plasma [13]. En 1996, le premier substrat utilisé par Sawabe était l'oxyde de magnésium (MgO) de taille $10x10mm^2$ dont ses caractéristiques sont présentes dans le Tableau 1.5 [45]. En ce qui concerne Schreck et al., l'utilisation du titanate de strontium ($SrTiO_3$) est plus pertinente car le désaccord de maille est de 1,7% comparé à 9,6% pour le MgO [67]. Ce type de substrat sera utilisé lors de cette thèse.

Substrats	**MgO**	**$SrTiO_3$**	**$\alpha-Al_2O_3$**	**YSZ/Si**	**$SrTiO_3$/Si**
Structure cristalline	cubique	cubique	hexagonal	cubique	cubique
Désaccord de maille avec l'iridium (%)	9,6	1,7 (001)	1,2 <100> 11 <0001>	25,4 (Ir/YSZ)	1,7 ($Ir/SrTiO_3$)
Coefficient de dilation thermique (10^{-6}. K^{-1})	12,4	7,4	3,7	1	1
Constante diélectrique	9,6	300	11,5	-	-
Orientation disponible commercialement	(001) (011) (111)	(001) (011) (111)	(11-20) (0001) (1-100)	(001) (111)	(001) (111)
Surface disponible	2 pouces crystec	$10x10mm^2$ crystec	4 pouces crystec	≈ 4 pouces Gsell et al. [68]	≈ 2 pouces Lettieri et al. [69]
Désorientation polaire Ir (°)	0,16 Tsubota et al. [70]	0,15 Hörmann et al. [53]	0,21 Golding et al. [71]	0,16 Fischer et al. [47]	0,35 Chavanne et al. [13] 0,57 Bauer et al. [72]

Tableau 1.5 – Caractéristiques des différents hétérosubstrats disponibles pour l'épitaxie de l'iridium.

Néanmoins, le problème majeur du $SrTiO_3$ et du MgO est la différence importante des coefficients de dilatation thermique avec celui du diamant. Cette différence engendre des contraintes importantes dans le diamant lors du refroidissement à la fin de la synthèse entraînant la délamination du film. La Figure 1.26 montre que la contrainte thermique calculée lors du procédé de croissance d'une couche de diamant est de : -8,3GPa pour le MgO, -6,44GPa pour le $SrTiO_3$ et -4,05GPa pour le saphir ($\alpha-Al_2O_3$) [68].

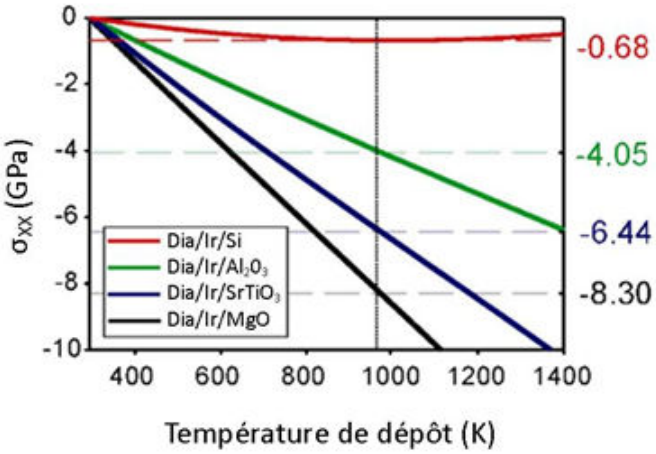


FIGURE 1.26 – Contrainte thermique calculée en fonction de la température de croissance du diamant et du type d'empilement utilisé [68].

Comme l'indiquent Lee et al. dans la revue Nature, le saphir peut devenir le substrat pour « The road to diamond wafer » [73]. Cependant un an après, Gsell et al. s'opposent à ce nouveau substrat en réutilisant ce même titre pour présenter un nouvel empilement. Il rapporte qu'il est possible de se rapprocher du coefficient de dilatation thermique du diamant. Son substrat correspond à un empilement sur silicium d'une couche tampon de zirconate d'yttrium stabilisé (YSZ) de 20nm avant le dépôt d'iridium [68]. Cet empilement Ir/YSZ/Si(001) est possible aussi sur silicium (111). L'apparition des domaines après l'étape de nucléation valide un tel empilement [74]. Fischer et al. montrent qu'il est possible d'obtenir cet empilement Ir/YSZ de haute qualité cristalline sur un silicium (001) de 4 pouces comme l'indique la Figure 1.27 (a). Sur cette même Figure 1.27 (b), les désorientations polaire et azimutale sont équivalentes aux autres dépôts d'iridium réalisés sur MgO ou $SrTiO_3$ [47].

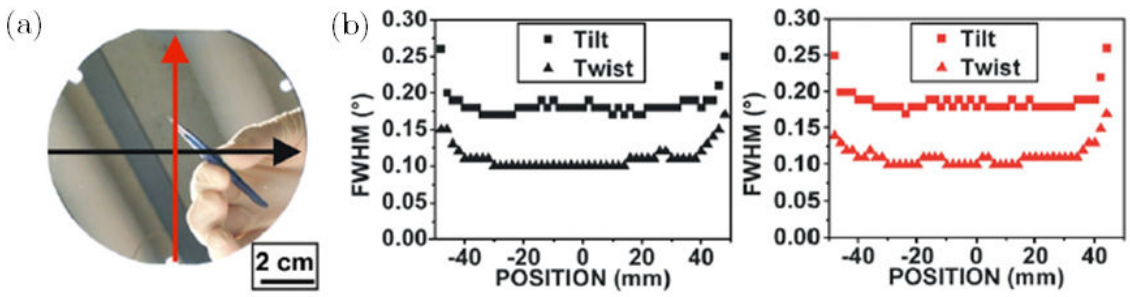


FIGURE 1.27 – (a) Image optique d'un substrat (001) d'Ir/YSZ/Si. Les flèches indiques les points de mesure de l'analyse DRX. (b) Les valeurs de désorientations polaire (tilt) et azimutale (twist) du film d'iridium sur YSZ/Si(001) mesurées le long des flèches [47].

Enfin, un dernier empilement sur silicium peut permettre de solutionner la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur de larges surfaces. Lettieri et al. sont capables d'épitaxier par jet moléculaire (EJM ou MBE en anglais) du $SrTiO_3$ d'une centaine de nanomètres sur silicium [69]. L'équipe de M.Schreck a déjà utilisé ces films de $SrTiO_3$/Si pour y déposer l'iridium. Les résultats montrent que la nucléation par domaine est possible et que la désorientation polaire du film diamant est de 0,38° pour un film de 16μm. Cette valeur est moins bonne qu'avec tous les autres hétérosubstrats. Ceci vient de la désorientation du film d'Ir sur $SrTiO_3$ égale à 0,57° comme l'indique le Tableau 1.5. Afin d'obtenir une bonne qualité cristalline du film $SrTiO_3$, il est nécessaire de réduire les vitesses de dépôt d'un tel oxyde sur silicium par EJM. Cependant, l'épaisseur du film ne dépasse pas les quelques dizaines de nanomètre.

Le verrou technologique de l'approvisionnement potentiel de substrat d'iridium épitaxié sur de larges surfaces est résolu par certaines équipes en laboratoire. Cependant, la taille du film de diamant hétéroépitaxié ne dépasse pas les quelques millimètres carrés comme nous l'avons vu dans la partie § 1.1.2.2. Ce problème vient du prochain verrou scientifique qui est la maîtrise de l'apparition des domaines à la surface de l'iridium lors de la nucléation assistée par polarisation.

Pour finir, au laboratoire LCD, nous travaillons avec l'INL sur ce même type de dépôt $SrTiO_3$/Si permettant d'aller vers de larges surfaces à l'avenir. Ceci s'inscrit dans le projet ANR blanc (ANR-12-BS09-000) qui a été lancé en Janvier 2013 et regroupant deux autres équipes nationales que sont le GEMAC (présent lors de la première thèse) et le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM à Villetaneuse). Des premiers tests concluants de dépôt d'iridium sur cet empilement Ir(200nm)/$SrTiO_3$(20nm)/Si(300μm) ont été réalisés durant la thèse d'Anthony Chavanne. La désorientation polaire du film d'iridium est légèrement meilleure que celle de l'équipe de M.Schreck (cf. Tableau 1.5). En ce qui concerne la nucléation des domaines, des tests ont été réalisés au cours de ma thèse mais ces résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit. L'ensemble du travail de thèse portera seulement sur l'empilement Ir/$SrTiO_3$(001) choisi lors de la thèse d'Anthony Chavanne [13].

1.2.2 Connaissance précise des mécanismes de nucléation du diamant hétéroépitaxié

Depuis 1996, la croissance de cristaux de diamant épitaxié sur l'iridium suivant les directions cristallographiques notées

$$diamant(001)[100]||iridium(001)[100]$$

est possible à partir de la méthode BEN de Yugo. La densité de cristaux épitaxiés est de l'ordre de $10^9 cm^{-2}$ [61]. Cette forte densité est atteinte grâce à un phénomène mal connu qui est l'apparition des domaines à la surface de l'iridium. Le Tableau 1.6 nous apprend qu'il est possible d'obtenir les domaines à partir de deux types de réacteurs. L'équipe de Sawabe utilise un plasma activé par courant continu (DC-CVD) tandis que les autres équipes utilisent un plasma activé par micro-ondes (MP-CVD). Pour le système DC-CVD, la polarisation est appliquée durant quelques minutes et à haute pression par rapport au MP-CVD où le temps est plus proche de l'heure et à basse pression. **Cette différence entre les deux systèmes au niveau du temps de polarisation est due aux conditions DC (couple puissance/pression) qui permettent de produire une forte densité ionique sur une surface de quelques millimètres carrés d'où la température élevée.**

Néanmoins, l'élément commun de ces deux types de plasma correspond à la zone d'interaction plasma/surface lors de la polarisation. Dans la partie suivante, nous allons détailler cette zone qui est la gaine cathodique comme décrit dans la partie § 1.1.1.2 et par Lister et al. [75].

Equipes	**Type de système**	**Année**	Paramètres du plasma **Puissance (W)**	**Pression (mbar)**	$[CH_4]/[H_2]$ **(%)**	Paramètres de la polarisation **Tension (V)**	$t_{polarisation}$ **(min)**	$T_{substrat}$ **(°C)**
Japon								
[45]	DC-CVD	1996	-	120	2	-250	10	900
[76, 77, 78]	DC-CVD	2001	-	**153**	2	-150	**2**	**900**
[79, 70]	MP-CVD	1998	300	40	3	-200	6	700
Allemagne								
[67]	MP-CVD	2000	1100	30	5	-250	60	700
[53, 80, 80]	MP-CVD	2003	1100	30	5	-250	45	700
Etats-Unis								
[81, 71, 82]	MP-CVD	2003	700	**24**	2	-200	**60**	**700**

Tableau 1.6 – Paramètres de la nucléation assistée par polarisation pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium des différentes équipes.

1.2.2.1 Rôle de la gaine cathodique

Comme l'indique la Figure 1.28, la gaine cathodique est une zone d'interaction située entre le plasma et la surface de l'iridium. Le champ électrique produit lors de la polarisation de l'échantillon permet l'accélération des ions du plasma vers sa surface. Lors de cette interaction plasma/surface, de nombreuses réactions physico-chimiques se produisent. Les espèces ioniques peuvent diffuser en surface et en volume, s'adsorber mais aussi s'implanter par bombardement grâce à l'énergie cinétique accumulée durant la traversée de la gaine.

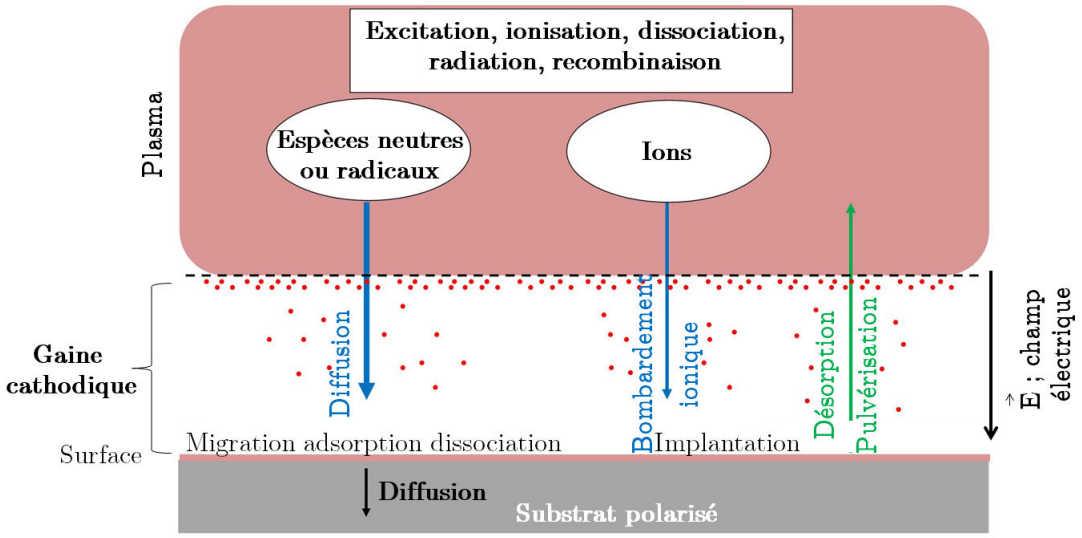


FIGURE 1.28 – Description phénoménologique des mécanismes lors de l'interaction d'un plasma et d'une surface polarisée [13].

Dans le cas du diamant sur silicium, Barrat et al. ont montré l'importance de cette zone pour la nucléation et la croissance simultanée du diamant durant le BEN. En effet, il spécifie qu'il existe une corrélation entre les hétérogénéités de la nucléation du diamant sur silicium et la localisation de la lueur intense associée à la gaine cathodique [83]. D'autres études montrent aussi que la forme et l'homogénéité de cette gaine sont gouvernées en partie par la géométrie du réacteur, du porte substrat et de la surface de l'échantillon qui l'entoure. Par exemple, Bonnauron et al. ont mis en évidence que le champ électrique est beaucoup plus intense à l'extrémité d'un plot micrométrique qu'à sa base lors de la polarisation (cf. Figure 1.29 (a)). Cette différence de champ provoque une déformation de la gaine à cause de l'effet d'antenne [84]. Grâce à son étude, des pointes en silicium ayant une base évasée ont été réalisées permettant leur recouvrement total par le diamant lors du BEN (cf. Figure 1.29 (b). Ce type de procédé technologique est utilisé au LCD pour réaliser des implants neuronaux [85].

Une autre étude MPCVD réalisée par Zhang et al. montre quant à elle l'influence de la géométrie du porte substrat sur la croissance des feuillets de graphène [86]. Comme l'indique la Figure 1.29 (c), l'orientation des feuillets de graphène dépend de celle du flux ionique imposé par la gaine pendant le BEN qui est induit par un porte substrat de forme soit rectangulaire ou soit en anneau.

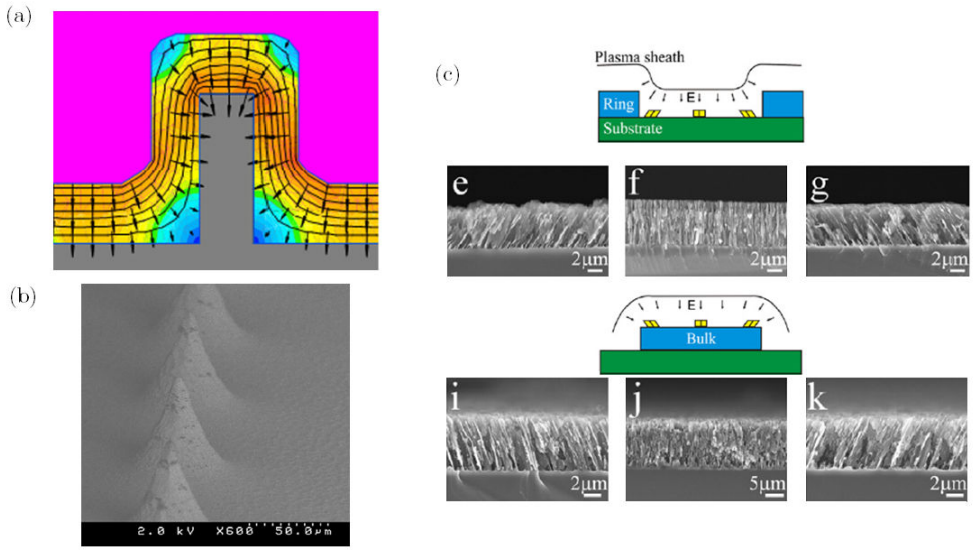


FIGURE 1.29 – (a) Influence de la hauteur de pilier sur la forme de la gaine (b) piliers en silicium recouvert de diamant après BEN pour microélectrodes [84] et (c) Influence du porte substrat sur la croissance orientée des feuillets de graphène dépendant de la forme de la gaine [86].

Dans le cas du diamant sur iridium, existe-t-il aussi une corrélation entre l'inhomogénéité des zones hétéroépitaxiées à la surface comme le représente la Figure 1.30 de Fujisaki et al. et celle de la gaine [87] ?

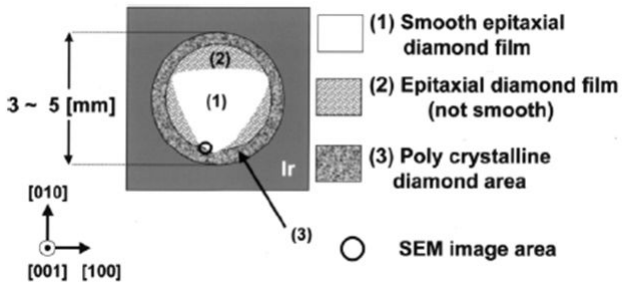


FIGURE 1.30 – Schéma de la surface après croissance comportant différents types de diamant (épitaxié ; épitaxié rugueux et polycristallin) [87].

Ce type de corrélation est difficile à mettre en évidence car il n'existe pas de moyens de détection *in situ* de ces domaines lors de leur nucléation durant le BEN contrairement

au silicium avec le suivi du courant de polarisation. La Figure 1.31 de Regmi et al. montre en effet qu'il n'y a pas de comportement particulier du courant de polarisation pouvant être associé à la signature des domaines sur iridium. Néanmoins, ces graphiques nous apprennent que les conditions de nucléation des domaines correspondent à une fenêtre restreinte. Ces conditions sont comprises entre 120-170V pour la tension de polarisation et 1,5-2% de méthane dans son cas [82].

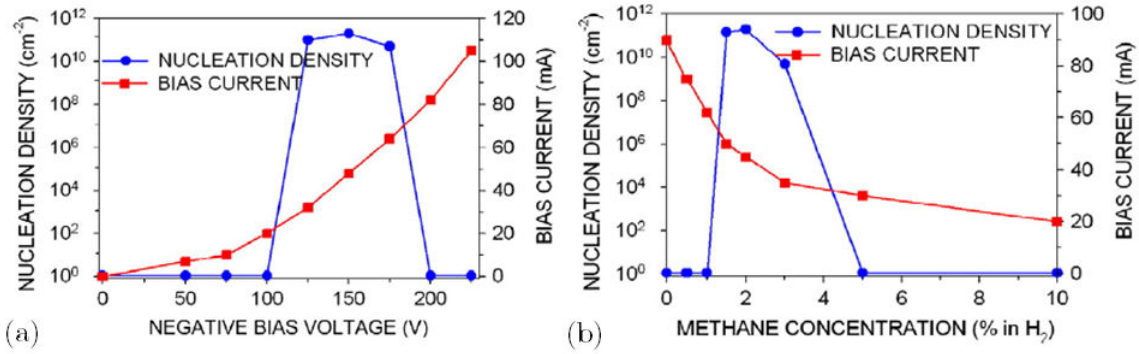


FIGURE 1.31 – Dépendance de la densité de nucléation des cristaux de diamant dans les domaines et le courant de polarisation en fonction de : a) la tension de polarisation à une concentration en méthane de 1%, et b) la concentration de méthane dans H_2 à une tension de polarisation -150V [82].

1.2.2.2 Formation et caractérisation des domaines

De nombreuses études des domaines ont été menées en utilisant différents outils de caractérisation. On peut regrouper ces études en deux catégories qui sont la morphologie et la chimie de surface des domaines.

Morphologie des domaines

Le premier outil permettant de confirmer la présence des domaines à la surface de l'iridium est le MEB. La forme de ces domaines est de type circulaire (cf. Figure 1.32 (a)). Cependant, il existe une deuxième forme qui n'a été mentionnée qu'une seule fois dans les publications et qui est de type fractal. Ces domaines sont représentés par la Figure 1.32 (b) comme le décrivent Brescia et al. [88].

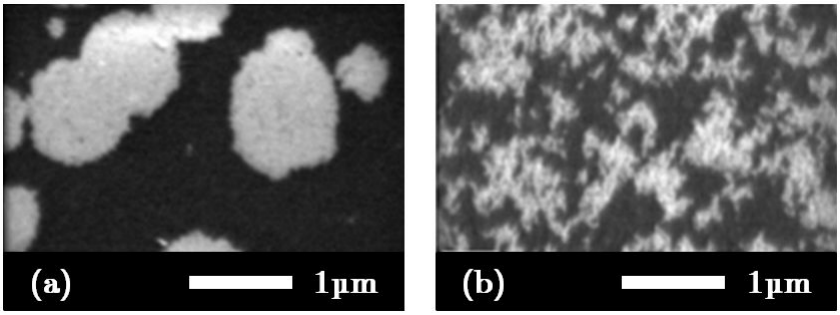


FIGURE 1.32 – Deux formes de domaines : (a) circulaire et (b) fractale [88].

L'ensemble des analyses répertoriées dans la littérature correspond aux domaines circulaires. L'AFM met en évidence que ces domaines ne sont pas déposés à la surface. Gsell et al. ont démontré qu'ils étaient présents à une pronfondeur de 1nm par rapport à la surface de l'iridium (cf. Figure 1.33) [89].

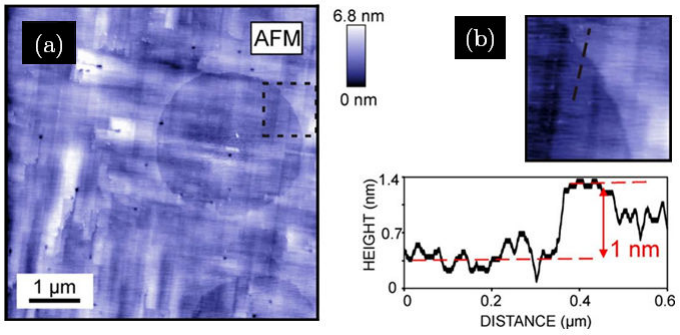


FIGURE 1.33 – (a) Image AFM de la surface d'iridium présentant un domaine et (b) analyse de la différence de hauteur de ce domaine [89].

Le plus surprenant est qu'à cette échelle nanométrique, aucun cristal de diamant n'a été observé que ce soit à l'extérieur ou à l'intérieur des domaines. Deux analyses complémentaires TEM de ces domaines menées par Hörmann et al. et Brescia et al. n'ont pas permis de détecter la présence de diamant après le BEN [90, 91]. Seulement après quelques secondes de croissance, il est possible de détecter ces nanocristaux épitaxiés à l'iridium comme l'indique la Figure 1.34.

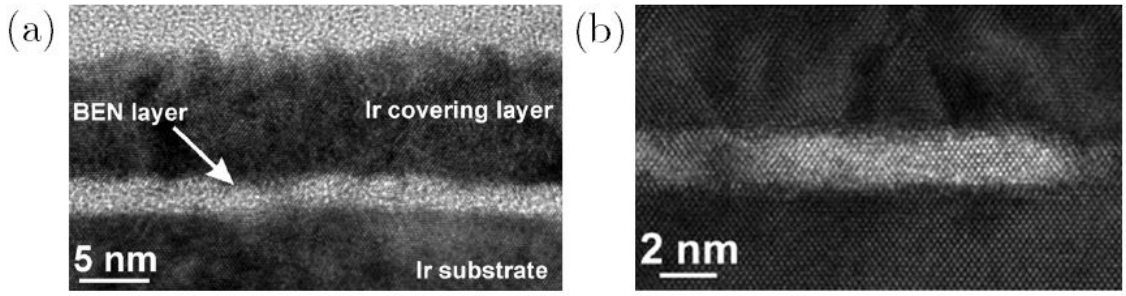


FIGURE 1.34 – Coupes TEM montrant (a) seulement une couche amorphe à la surface de l'iridium après le BEN et (b) un nano-cristal de diamant épitaxié à l'iridium après 5 secondes de croissance [90].

Chimie de surface et diffraction des domaines

L'ensemble des équipes affirment que suite au BEN, la surface de l'iridium est recouverte de carbone désorganisé comme le justifie l'analyse par spectroscopie des photoélectrons (XPS en anglais) réalisée par Ohtsuka et al. [45]. Par spectroscopie des électrons Auger, Schreck et al. sont plus précis et annoncent que cette couche de carbone est composée de phases sp^2 et sp^3 [92]. A partir de leur domaine d'expertise, chaque équipe tente de sonder chimiquement cette phase sp^3 qui n'est pas visible structurellement en TEM. Le Tableau 1.7 fait l'inventaire de ces techniques de caractérisations.

Abréviations	**Appelation en français**	**Equipes**	**Résultats**
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X	Bernhard et al. [93]	sp^3 non détectable
HR-EELS	Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution	Hoffman et al. [94]	sp^3 détectable
LEED	Diffraction d'électrons lents	Kono et al. [78] Gsell et al. [95]	sp^3 non détectable
RHEED	Diffraction des électrons de haute énergie en géométrie de réflexion	Gsell et al. [95] Brescia et al. [91]	sp^3 non détectable
XPD	Diffraction des photoelectrons	Kono et al. [78] Gsell et al. [95]	sp^3 détectable

Tableau 1.7 – Techniques d'analyses de chimie de surface utilisées pour l'étude de la composition des domaines.

Ici, seulement deux de ces techniques qui sont l'HR-EELS et l'XPD présentes dans le Tableau 1.7 permettent de détecter une signature diamant à la surface de l'irdium après

le BEN.

Dans la littérature, Hoffman et al. décrivent qu'un domaine est constitué de phases sp^3 hydrogénées dans une matrice amorphe de carbone sp^2 hydrogéné [94]. La Figure 1.35 (a) est l'un des graphes HR-EELS de leur publication montrant l'existence de modes de vibration des liaisons C-C et du phonon optique caractéristique du diamant. Cette couche amorphe recouvre la totalité de la surface d'iridium. De plus la taille de ces cristaux de diamant stable probablement de l'ordre du nanomètre laisse supposer une taille de nucleus extrêmement faible. Les analyses LEED [78, 95] et RHEED [95, 91] n'ont pas permis de détecter une orientation préférentielle de ces cristaux de diamant à la surface de l'iridium. L'information a été obtenue avec des analyses XPD. Cette technique permet de détecter un ordre cristallin à courte portée de la longueur d'un plan atomique. La Figure 1.35 (b) regroupe la figure de diffraction de la surface après BEN comparée à la référence diamant démontrant bien qu'il y a présence de diamant après cette étape. Suite à ces analyses XPD [78, 95], Kono et al. montrent l'existence de quelques dizaines d'atomes de diamant peuvent se former au sein des domaines, en relation d'épitaxie avec l'iridium après le BEN.

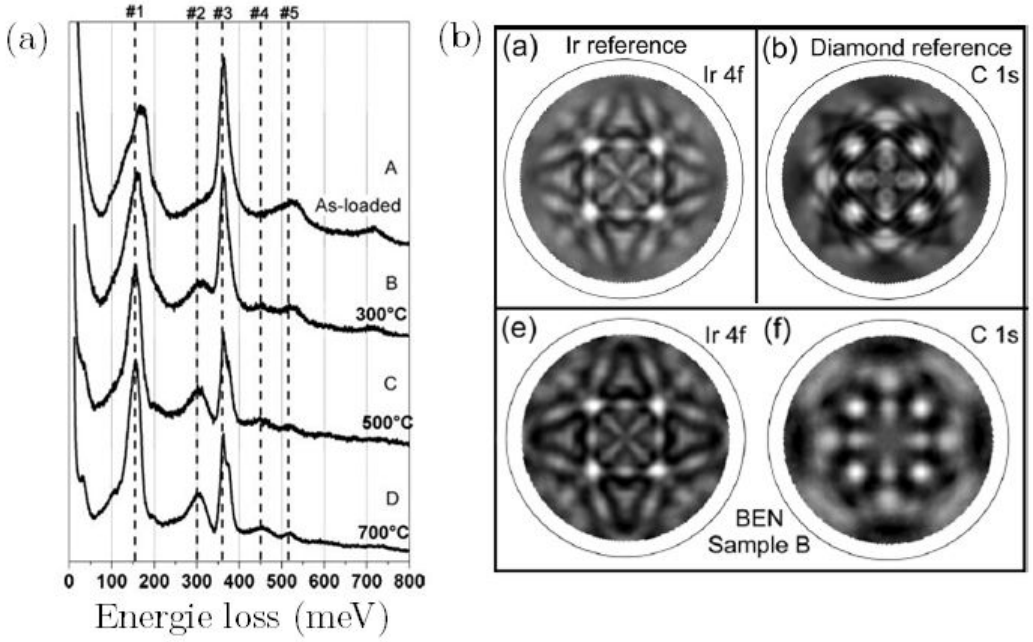


FIGURE 1.35 – (a) Spectres HR-EELS démontrant la présence de modes de vibration des liaisons C-C et du phonon optique caractéristique du diamant [94] et (b) figures de diffraction XPD confirmant la présence de diamant [95] à la surface de l'iridium après BEN.

1.2.3 Épaississement de films de diamant hétéroépitaxié sur iridium

La croissance CVD du film de diamant hétéroépitaxié sur iridium est le troisième verrou technologique. Dans la littérature, très peu d'informations sont rapportées concernant cette étape. De plus, les conditions de croissance dépendent du domaine d'application visé. Ici, trois points doivent être contrôlés correspondant au taux de recouvrement des domaines, la mosaïcité et les contraintes du film.

1.2.3.1 Le taux de recouvrement des domaines

Dans le cas de la thèse d'Anthony Chavanne, la Figure 1.36 montre l'importance de la maîtrise de l'apparition des domaines sur l'ensemble de l'iridium. L'échantillon de référence 1593 obtenu après 130h de croissance indique que le diamant hétéroépitaxié est présent seulement en bordure de l'échantillon. Le centre de l'échantillon quant à lui est couvert de diamant polycristallin. Cette inhomogénéité du taux de recouvrement des domaines ici localisée en bordure avant l'étape de croissance peut être un inconvénient. Sachant que la vitesse de croissance du diamant polycristallin est plus rapide que celle du monocristal pour les mêmes conditions de plasma, celui-ci peut interférer avec les parties hétéroépitaxiées et dégrader sa qualité cristalline lors de la croissance.

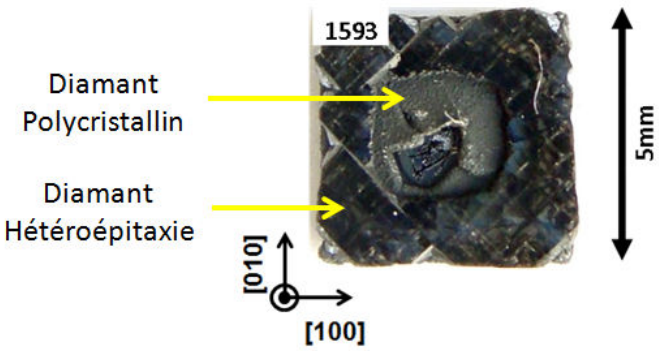


FIGURE 1.36 – Image optique de l'échantillon 1593 de la thèse d'Anthony Chavanne [13].

Pour diminuer ce risque lorsque le taux de recouvrement de domaines est faible, Anthony Chavanne propose d'utiliser la méthode de Wild et al. décrite précédemment par l'équation (1.1). En favorisant la croissance des faces (111), il est possible de sélectionner les cristaux épitaxiés et ensuite par ouverture de la face (001), la coalescence des cristaux épitaxiés est maximisée. Néanmoins, cette méthode présente des inconvénients. L'ouverture des faces (001) se fait à faibles pourcentages de méthane entraînant une vitesse de croissance lente. De plus, des macles peuvent se former dans ces conditions correspondant à une nucléation secondaire sur les faces des cristaux. Pour éviter ces désagréments,

l'ajout d'azote en très faible quantité (quelques ppm) permet d'améliorer la qualité de la face (001) [96]. L'étude de Dunst et al. de l'équipe de Schreck reporte aussi que cet ajout permet d'augmenter la vitesse de croissance du diamant et atteindre 0,9μm/h sur iridium [97]. Par contre, si le matériau final doit être utilisé en tant que détecteur, la présence de l'azote n'est pas envisageable. Ceci correspondra à notre strategie lors de l'épaississement des films de diamant hétéroépitaxiés (cf. chapitre 5).

1.2.3.2 La mosaïcité du film diamant

Dans le domaine de l'hétéroépitaxie du diamant, la texturation du film a son importance pour réduire la mosaïcité du film. En effet dans le cas où deux cristaux voisins ont un faible angle de désorientation entre eux (désorientation azimutale dans le plan du substrat), il peut y avoir annulation du joint de grain lors de la coalescence avec une croissance texturée adaptée. Ce phénomène dit de disclinaison démontré par Michler et al. [98] et repris par Jiang et al. permet la soudure de deux cristaux de diamant n'en formant plus qu'un [99] comme le décrit la Figure 1.37 (a). L'angle critique ω_{crit} en dessous duquel la disclinaison est favorable dépend de la taille initiale des cristaux avant la coalescence. Schreck et al. ont réalisé un calcul donnant par exemple pour une taille de cristal de 10μm, un angle critique égal à 0,03° [61]. Les schémas (b) et (c) de Figure 1.37 résument les deux cas possibles par rapport à l'angle critique.

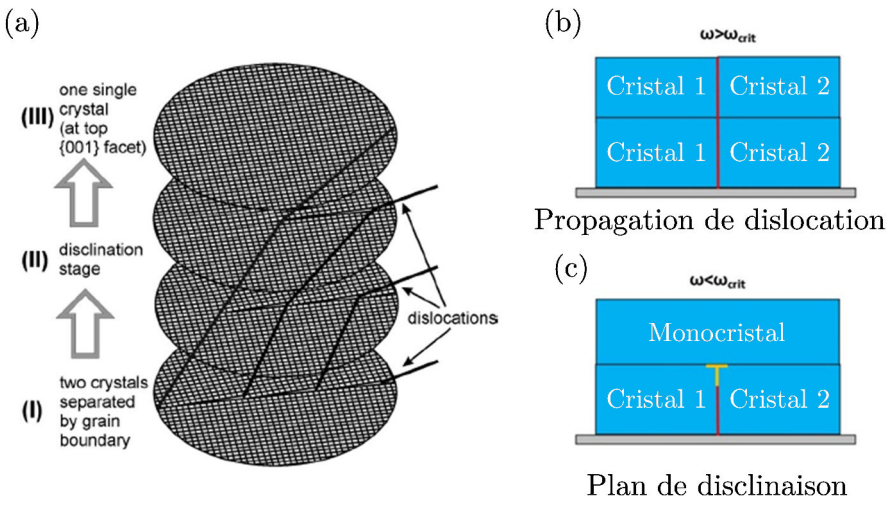


FIGURE 1.37 – (a) Modèle schématique décrivant la fusion des grains et la disparition des dislocations qui, initialement sont logées dans le plan de désorientation entre les grains [61], (b) Propagation de la dislocation lors de la coalescence entre deux grains (ω>ω_{crit}) et (c) apparition d'un plan de disclinaison (ω<ω_{crit}) stoppant la dislocation pour créer un monocristal à partir de deux [13].

Ce phénomène permettant de réduire l'apparition des joints de grains et par conséquence celle des dislocations est favorable pour l'obtention d'une qualité de film proche

monocristallin. De plus, celui-ci est amplifié lorsque le film s'épaissit car la désorientation du film diminue considérablement comme nous l'avons décrit auparavant (cf. Figure 1.13).

1.2.3.3 Les contraintes du film diamant

La réduction des défauts cristallins lors de la croissance du film a une influence directe sur la présence de contraintes dans le film diamant. Dans le cas du diamant hétéroépitaxié sur silicium, Jiang et al ont montré que l'ajout de bore dans la phase gaz favorisait un mode de croissance latérale par marche permettant de réduire la désorientation des grains et par conséquence l'apparition de défauts lors de la coalescence entre ces grains [99].

Sans utiliser d'ajout d'impureté, il existe deux autres moyens pour reproduire le même effet qui est d'obtenir une meilleure coalescence sans défauts. Dans le domaine de la cristallographie, la surcroissance latérale Epitaxial Lateral Overgrowth (ELO) est en effet souvent utilisée pour améliorer la structure interne et la qualité de la surface du cristal lors de la synthèse par exemple du GaN par masquage [100]. Mais aussi, la croissance par marche ou step flow recensée dans la littérature de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium peut être une voie pour améliorer la diminution des défauts.

Croissance step flow

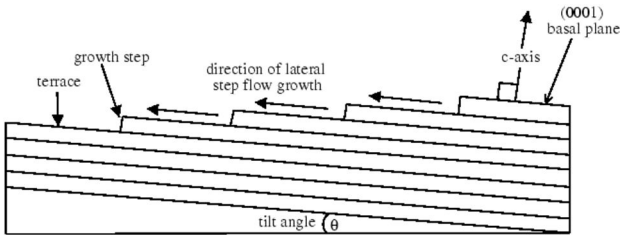


FIGURE 1.38 – Représentation schématique d'un échantillon off axis caractérisé par sa désorientation polaire ou tilt pour favoriser la croissance latérale [101].

Première voie, Gsell et al. proposent d'utiliser non pas des substrats plans mais ayant une rotation polaire de quelques degrés appelée substrat off-axis [102]. L'off-axis peut être comparé à une surface avec des marches ayant subi une rotation sur elles-mêmes comme l'indique le schéma de Powel et al. (cf. Figure 1.38) [101]. Certaines équipes comme Kaneko et al. réalisant la croissance scCVD utilise des HPHT off-axis pour améliorer la qualité cristalline et abaisser le nombre de défauts (dislocations) [103].

Cette inclinaison favorisant la croissance latérale améliore aussi la tenue mécanique du film diamant par rapport à l'iridium d'après Dunst et al. [97]. Le dernier type de substrat qu'utilise M.Schreck est Ir/YSZ/Si(001) off-axis 4° [104] de 1mm d'épaisseur. Néanmoins, la présence de dislocations est toujours présente en nombre réduit causé par

la contrainte anisotrope de ce type de surface passant de $>10^{10}$cm^{-2} à $<10^{8}$cm^{-2} lorsque le film de diamant atteint une épaisseur de 1mm [105].

Croissance ELO

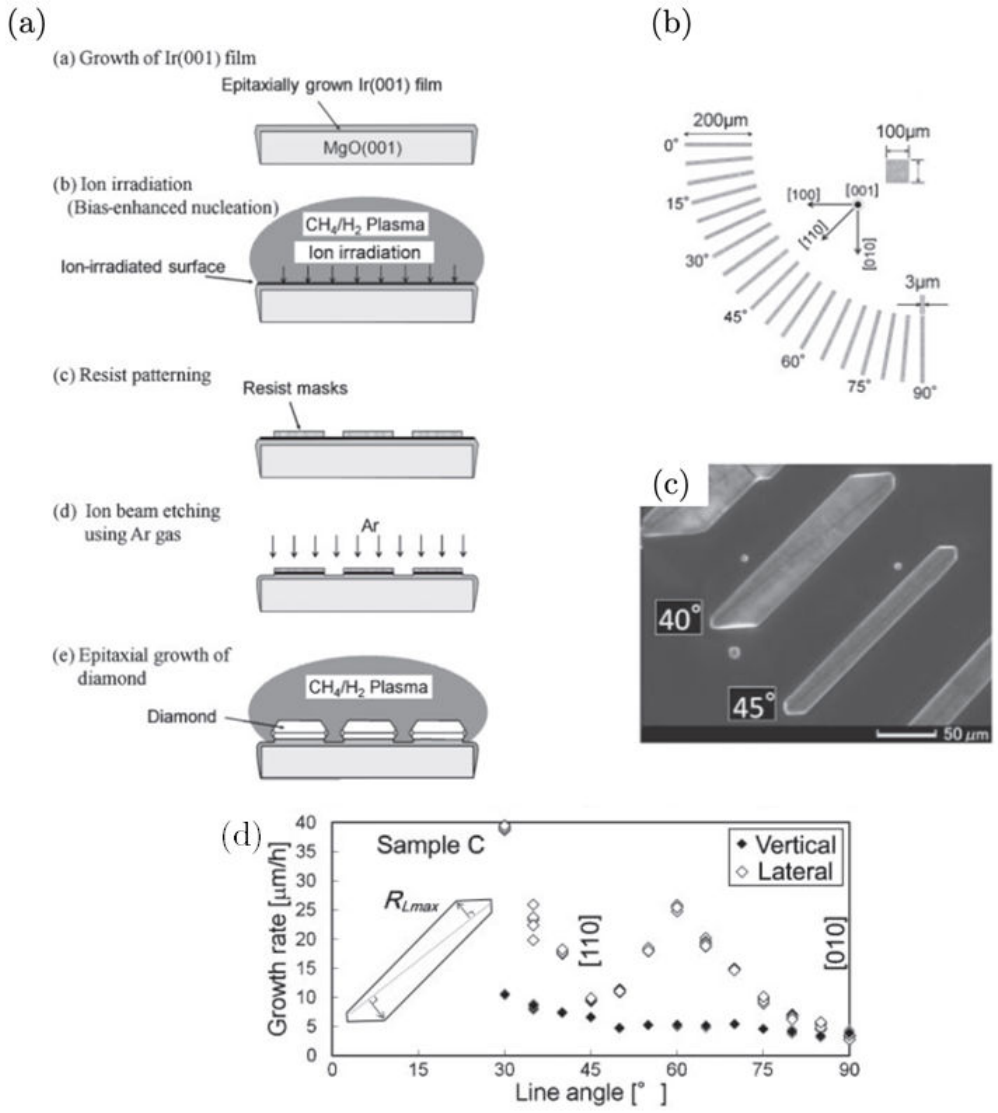


FIGURE 1.39 – (a) Procédé de croissance du diamant hétéroépitaxié à motifs [106], (b) différentes orientations des motifs pouvant être réalisées après le BEN et (c) vue de motifs orientés après croissance du diamant hétéroépitaxié (vitesse de croissance latérale dépendante de l'orientation des motifs) [107].

Deuxième voie, la technique mise en place par Sawabe se rapproche plus de celle utilisée pour la croissance épitaxiale du GaN et de l'InP. Ando et al. réalisent des motifs à l'aide de masques en résine après le BEN à la surface des domaines (cf. Figure 1.39 (a)) [106]. Grâce à son étude, ils ont pu mettre en évidence des vitesses de croissance latérale

ayant un facteur 4,9 par rapport à la croissance verticale pour une angle de motifs 60° (cf. courbe Figure 1.39 (d)). Ces vitesses s'obtiennent à des orientations préférentielles ici 60° dépendant aussi des conditions expérimentales de synthèse [107]. Cette méthode permet de réduire les contraintes dans le cristal lorsque le diamant coalesce.

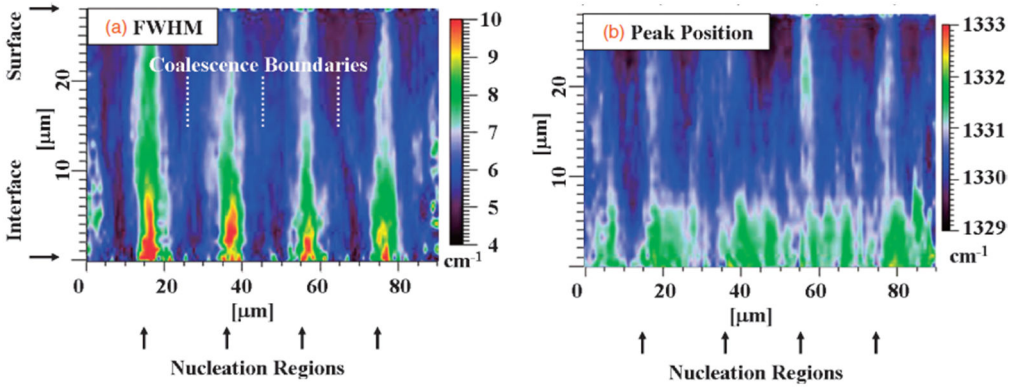


FIGURE 1.40 – Ensemble de cartographies Raman en vue de coupe transversale du diamant hétéroépitaxié dont les motifs étaient orientés suivant <100> (a) largeur à mi-hauteur et (b) position du pic dimant suivant l'épaisseur du film [108].

La mesure Raman de la largeur à mi-hauteur ainsi que de la position du pic principal du diamant (cf. Figure 1.40 (a) et (b)) permet de montrer cette amélioration lorsque les motifs sont réalisés suivant la direction <100> [108]. Cette technique semble être la plus adaptée pour la croissance du diamant hétéroépitaxié sur iridium car elle a permis d'obtenir un substrat autosupporté d'une taille de 1 pouce comme l'indique la Figure 1.41 [109]. La société spin off AGD MATERIAL issue du groupe de Sawabe produit à l'heure actuelle ce type de substrat dans l'optique d'une prochaine commercialisation.

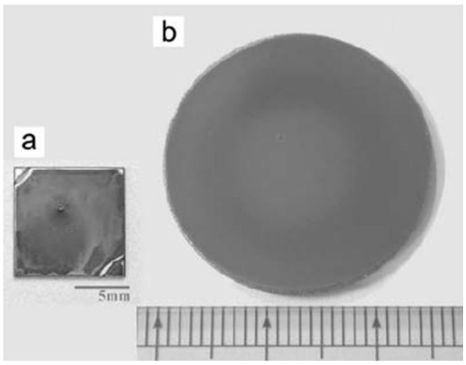


FIGURE 1.41 – Diamant hétéroépitaxié sur iridium d'une surface de (a) 10x10mm^2 et (b) 1 pouce [109].

Cependant, la partie lithographie est assez contraignante rajoutant une étape au procédé. La gravure par l'argon des motifs entraînant la rugosification de l'iridium peut créer

des sites pour la croissance du diamant polycristallin et donc rajouter des contraintes dans le film final. Cette dernière étude permet clairement de voir que la croissance du diamant sur iridium engendre d'énormes contraintes à l'interface (cf. Figure 1.40). Ces contraintes thermiques et internes peuvent apparaître durant la croissance par la température du plasma mais aussi lorsque le film atteint une épaisseur critique. Ceci peut entraîner la rupture du film lorsque cette épaisseur critique est atteinte (à partir de quelques microns). Mais aussi, cette délamination peut intervenir lors du refroidissement de l'échantillon après coupure du plasma lorsque le cristal relâche ces contraintes internes.

1.2.4 Bilan

Cette partie a permis de souligner les différents verrous à la fois scientifiques et technologiques qui restent à solutionner avant de pouvoir industrialiser ce type de procédé de synthèse. Ces verrous sont :

- Maîtrise de l'approvisionnement du substrat d'iridium qui peut être déposé sur différents hétérosubstrats tels que le MgO, $SrTiO_3$ et le saphir. Seul, l'équipe de M.Schreck est capable de produire en laboratoire de recherche des substrats d'Ir/YSZ/Si de 4 pouces levant ainsi le verrou en vue de la large surface.
- La compréhension des mécanismes de formation des domaines pour leur homogénéisation à la surface de l'iridium. La gaine cathodique semble jouer un rôle crucial comme pour l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium.
- Pallier le développement des contraintes thermiques et internes du matériau lors de l'épaississement du film diamant afin de limiter la présence des défauts structuraux tels que les dislocations.

Après avoir mis en avant ces différents verrous, les objectifs de la thèse peuvent être clarifiés et détaillés à partir des résultats obtenus par Anthony Chavanne au LCD. Ce dernier point correspond à la partie suivante.

1.3 Objectifs de la thèse

Le but de cette thèse est de poursuivre les travaux débutés et résumés par le Tableau 1.8 par Anthony Chavanne s'intitulant « Hétéroépitaxié du diamant sur iridium » [13]. La démarche entreprise suit les différents verrous technologiques présentés auparavant. Au travers de trois axes de recherche présentés en détail par la suite, un effort continuel a été mené sur l'optimisation et la fiabilité du procédé. L'application s'inscrit dans le domaine de la détection en dosimétrie pour la radiothérapie. Une équipe au sein du LCD possède déjà cette compétence. La thèse menée actuellement par Fanny Marsolat vise à intégrer le diamant scCVD en tant que dosimètre. Ses détecteurs ont été testés dans

de nombreux hôpitaux en France démontrant leur fiabilité surtout pour la radiothérapie stéréotaxique par mini-faisceau [110].

Dans notre cas, l'utilisation du diamant hétéroépitaxié pour la dosimétrie médicale est nouvelle. Des tests de détection alpha et X seront envisagés durant cette thèse pour caractériser ces films de diamant. Une sélection des meilleurs échantillons pourra être faite dans un futur proche afin de les intégrer eux-aussi comme dosimètre. Ce nouveau matériau synthétisable sur de larges surfaces et de façon reproductible peut donc être une alternative d'approvisionnement du diamant de haute qualité cristalline comme le scCVD.

	Résultats de thèse Anthony Chavanne	**Objectifs de ma thèse**
Axe 1 Substrat iridium	Dépôt Ir sur $SrTiO_3$ réalisé à l'IPCMS*	Réalisation et maîtrise du dépôt Ir sur $SrTiO_3$ au LCD
Axe 2 Domaines	Recouvrement inhomogène (localisés en bordure de l'échantillon)	- Homogénéiser sur 5x5 mm^2 - Comprendre les mécanismes
Axe 3 Croissance diamant	Épaississement avec azote (surface épitaxiée < 9 mm^2) Tilt : 0,3° Twist : 0,7° pour 80 μm d'épaisseur	- Épaississement sans azote - Reproductibilité sur 5x5 mm^2
Vers l'application	Non utilisable pour l'électronique à cause de la présence de l'azote	Caractérisation du matériau pour la dosimétrie (mesure alpha et X)

Tableau 1.8 – Résultats principaux obtenues par Anthony Chavanne durant sa thèse et objectifs de ma thèse.

1.3.1 Réalisation et maîtrise du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$

Le substrat de base sélectionné par Anthony Chavanne pour réaliser l'épitaxie d'iridium est le $SrTiO_3(001)$. La taille du $SrTiO_3$ fourni par CrysTec correspond à 10x10mm^2 avec une épaisseur de 500μm. L'épitaxie par jet moléculaire (EJM ou MBE en anglais) de l'iridium (200nm) sur $SrTiO_3$ a été réalisée par Jacek Arabski de l'IPCMS. Les échantillons étaient découpés à la scie diamant pour obtenir quatre échantillons d'une taille de 5x5mm^2.

Cependant, la collaboration avec l'IPCMS a pris fin après la soutenance d'Anthony Chavanne. Le premier travail de ma thèse a donc été de trouver une solution pour réaliser l'épitaxie de l'iridium sur $SrTiO_3$ au LCD. Ce travail permet d'être autonome sur l'ensemble du procédé allant du dépôt d'iridium à la croissance puis l'intégration du diamant comme dosimètre au sein d'un même laboratoire, le LCD. Un bâti d'épitaxie d'iridium spécifique à nos besoins doit être développé (cf. Chapitre 2).

Après l'évaporation de l'iridium, l'homogénéité en épaisseur et la qualité cristalline des couches épitaxiées sur $SrTiO_3$ seront quantifiées. Pour ce deuxième point, c'est grâce à une collaboration avec Bertrand Vilquin et Romain Bachelet de l'INL qu'il sera possible de connaître avec précision les désorientations polaire et azimutale par DRX des substrats réalisés. Une étude de l'influence de la vitesse de dépôt et de la température de l'échantillon permettra d'optimiser la qualité cristalline de ces films d'iridium. De plus, cette variété d'échantillon sera utile pour l'étude des mécanismes des domaines lors du BEN.

1.3.2 Amélioration de l'homogénéité des domaines sur 5x5mm^2 et compréhension de leur formation

Pour pouvoir étudier la formation des domaines lors du BEN, un grand nombre de paramètres du réacteur MPCVD doivent être fixés. La fenêtre des conditions plasmas pour la nucléation des domaines sur iridium sera donc inchangée par rapport à la thèse d'Anthony Chavanne. L'usinage de porte-substrats spécifiques fera partie des multiples optimisations du réacteur MPCVD. L'homogénéité sur 5x5mm^2 ainsi que la reproductibilité permettra de corréler plus tard l'influence de chaque paramètre expérimental tel que la puissance micro-onde, la pression ou le débit des gaz à la formation des domaines. La fiabilité du procédé correspondant à l'obtention des domaines sur 5x5mm^2 ainsi que le taux de recouvrement feront l'objet d'une quantification (cf. Chapitre 2).

Pour la partie compréhension des domaines, le système appelée DIADEME du LCD correspondant à un réacteur MPCVD couplé à un ensemble ultravide (UHV en anglais) permettra de réaliser des analyses séquentielles sans remise à l'air de l'échantillon. L'interaction plasma/surface sera étudiée *in situ* à l'aide par exemple d'analyses de la chimie de surface par XPS. De plus, la morphologie des domaines et leurs évolutions au cours du temps de polarisation seront suivies par analyse d'images prises par MEB. D'autres techniques seront aussi mises en place soit au laboratoire telles que l'AFM et l'ellipsométrie ou soit par de nouvelles collaborations telles que le Raman (LEPMI avec Michel Mermoux) et le nano-Auger ($CEFS_2$ avec Muriel Bouttemy) (cf. Chapitre 3 et Chapitre 4).

1.3.3 Croissance homogène et reproductible de films de diamant hétéroépitaxié sur 5x5mm^2

L'épaississement des couches de diamant d'une centaine de microns se fera en deux étapes. Le réacteur DIADEME permettra d'obtenir une couche nanométrique de diamant d'environ 60nm d'épaisseur plus ou moins coalescé à partir des domaines. Cette couche appelée « template » sera épaissie dans un deuxième réacteur dédié à la croissance monocristalline. Ce réacteur nommé Naboo est adapté à la croissance longue sans azote.

Au LCD, ce réacteur permet déjà la croissance du diamant scCVD à partir du HPHT. La connaissance de ce type de croissance de haute qualité cristalline sera un plus. Ceci permettra de réaliser la reprise de croissance des domaines sans azote à la différence des substrats réalisés par Anthony Chavanne.

Toujours avec l'aide de l'INL, la qualité cristalline des films de diamant sera mesurée par DRX mais aussi caractérisée par analyses MEB et Raman. Notre stratégie d'éviter l'utilisation de l'azote nous permettra de mesurer les propriétés électroniques du diamant hétéroépitaxié en tant que détecteur. Grâce à l'équipe de dosimétrie, nous mettrons donc en oeuvre des mesures alpha et X en vue d'une application en dosimétrie (cf. Chapitre 5).

1.3.4 Application : premiers tests alpha et X en vue de la dosimétrie

La radiothérapie est une méthode de traitement des cancers, utilisant des radiations ionisantes de type rayons X (RX) pour détruire les cellules cancéreuses en bloquant leur capacité à se multiplier. Ce type de détecteur permet de mesurer avant tout traitement le profil de dose de la source X. A partir de ce profil, l'irradiation peut être localisée et a pour but de détruire toutes les cellules tumorales tout en épargnant les tissus sains périphériques. Le diamant est l'un des matériaux utilisés pour ce type de mesure.

Le premier avantage est sa densité élevée par rapport au silicium 3,52g.cm^{-3}. Le volume de détection peut donc être réduit tout en gardant un bon rapport signal sur bruit durant les mesures de dose et une bonne sensibilité sur la réponse du détecteur. De plus, la résolution du profil de dose est bien meilleure avec de tels volumes (exemple 0,4mm^3) permettant de mieux définir les zones de pénombre comme l'a démontré Marsolat et al. (cf. Figure 1.42 (a)) [110]. Ces zones de pénombre correspondent aux régions en bordure de champ où le débit de dose change rapidement en fonction de la distance de l'axe central. Mieux la zone de pénombre est connue et plus on évite d'iradier les tissus sains lors du traitement en radiothérapie. Ce résultat conforte la possibilité d'utiliser le diamant comme dosimètre pour la radiothérapie par mini-faisceaux.

Le principe de fonctionnement d'un dosimètre exposé en Figure 1.42 (b) consiste à mesurer le courant induit au sein du diamant par le passage d'un rayonnement X. L'origine de ce courant provient de la formation de paires électrons-trous créées par le passage des RX.

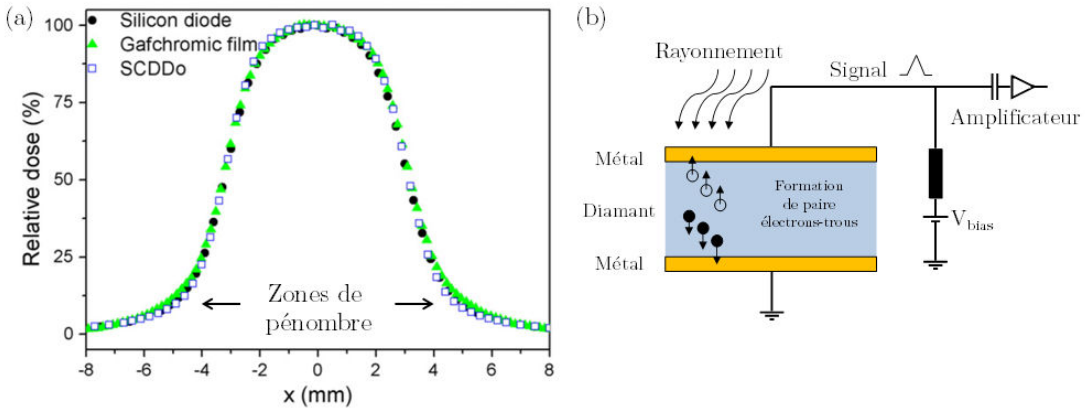


FIGURE 1.42 – (a) Profil de dose à partir de trois détecteurs (diode silicium, film Gafchromique et diamant scCVD) dont le scCVD permet une meilleure définition des zones de pénombres [110] et (b) schéma d'un diamant métallisé sous rayonnement équivalent au dosimètre [13].

Le deuxième avantage du diamant est qu'il est équivalent eau. C'est-à-dire que son numéro atomique Z=6 est proche de l'eau Z=7,4 qui lui-même est proche du tissu humain. Cette caractéristique permet de n'avoir aucune dépendance en énergie avec la dose. La calibration du dosimètre est beaucoup plus simple car le courant est directement proportionnel à la dose délivrée au patient.

La sensibilité et la dépendance en énergie du détecteur sont fortement liées à la qualité cristalline du diamant. Les défauts cristallins tels que les dislocations ainsi que l'azote sont à l'origine du piégeage des paires électrons-trous. C'est donc à partir de tests préliminaires au LCD par mesures alpha et X que nous pourrons caractériser ce matériau hétéroépitaxié en vue de la dosimétrie. Des valeurs telles que l'efficacité de collecte de charges et de temps de vol donneront un premier aperçu de la sensibilité du matériau en tant que détecteur ainsi que la durée de vie des porteurs de charges dans ce type de semi-conducteur intrinsèque (cf. Chapitre 5).

1.4 Conclusion

Au travers de ce premier chapitre, nous avons étudié l'origine de la synthèse du diamant hétéroépitaxié sur iridium et ses acteurs. Ce type de matériau encore à l'état de recherche possède un fort potentiel pour la production de diamant de haute qualité cristalline de façon reproductible sur de larges surfaces. De nombreux domaines d'application sont envisageables. Par contre pour prétendre un jour industrialiser ce type de procédés, des verrous scientifiques tels que la compréhension des mécanismes de formations des domaines et la réduction des défauts structuraux lors de l'épaississement d'un tel matériau sont à maîtriser.

En France, la thèse d'Anthony Chavanne a été le premier travail réalisé à partir d'un tel hétérosubstrat qui est l'iridium. Le Tableau 1.8 donne les principaux résultats qu'il a pu obtenir. A partir de ses données, j'ai pu extraire mes objectifs pour la réalisation de ce travail de recherche qui débute par le dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ développé dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

De l'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$ au film de diamant hétéroépitaxié homogène sur 5x5mm^2

Sommaire

2.1 Élaboration de couches d'iridium épitaxiées sur $SrTiO_3$ . . . 59

2.1.1 Développement d'un bâti d'épitaxie d'iridium 59

2.1.2 Optimisation de la qualité cristalline de l'iridium 70

2.1.3 Bilan 76

2.2 Diamant hétéroépitaxié sur iridium : les différentes étapes du procédé d'élaboration 76

2.2.1 Description générale du procédé utilisé 77

2.2.2 Les détails du procédé de nucléation 78

2.2.3 Bilan 88

2.3 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour homogénéiser la nucléation des domaines 89

2.3.1 Description de l'environnement DIADEME 89

2.3.2 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour la nucléation par polarisation sur iridium 96

2.3.3 Quantification de l'homogénéité et la reproductibilité du procédé de nucléation 102

2.3.4 Bilan 106

2.4 Conclusion 107

Introduction

Un des premiers verrous technologiques mentionné dans le chapitre précédent correspond à la réalisation des hétérosubstrats à base d'iridium. Dans le cadre de la thèse d'Anthony Chavanne, l'épitaxie d'iridium sur $SrTiO_3$ était réalisée à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) par Jacek Arabski dont la collaboration s'est terminée en 2010. Sachant que la qualité cristalline de cette couche métallique est un élément clé pour l'hétéroépitaxie du diamant, il était nécessaire d'en maîtriser son dépôt au sein de notre laboratoire.

Tout d'abord, cette autonomie nécessite le développement d'un bâti d'épitaxie et l'optimisation du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$. Ensuite, à partir de la fenêtre restreinte de nucléation des domaines sur iridium découverte par Anthony Chavanne [13], les différentes étapes du procédé de nucléation seront discutées une par une. Ceci permettra de déterminer l'étape clé permettant d'homogénéiser ces domaines sur l'ensemble d'un échantillon de taille 5x5mm^2. Cette homogénéisation dépendra fortement de l'optimisation du procédé de nucléation au sein d'un réacteur MPCVD DIADEME. La fiabilité et la reproductibilité du procédé seront quantifiées.

2.1 Élaboration de couches d'iridium épitaxiées sur $SrTiO_3$

2.1.1 Développement d'un bâti d'épitaxie d'iridium

Le choix du substrat de type $SrTiO_3$ a été sélectionné lors de la thèse d'Antony Chavanne pour sa disponibilté en larges surfaces, ses orientations cristallographiques disponibles ainsi que le paramètre de maille et la différence des coefficients de dilatation thermique entre l'iridium et le substrat. A partir de cet empilement Ir/$SrTiO_3$, Anthony Chavanne a montré la possibilité d'obtenir des désorientations cristallines des films de diamant équivalentes à la littérature (cf. Chapitre 1 § 1.3). Cet empilement représenté par la Figure 2.1 est détaillé ci-dessous :

- un substrat de $SrTiO_3$ d'orientation (001) de structure pérovskite (ABO_3) et de taille 10x10mm^2 avec une épaisseur de 500μm poli sur une seule face. Ce type d'échantillon est acheté auprès de la compagnie CrysTec qui garantit un angle de découpe selon le plan (001) avec une désorientation polaire inférieure à 0,05° ainsi qu'une rugosité moyenne quadratique (RMS) inférieure à 0,1nm sur 2x2μm^2 ;
- une couche mince de 200nm d'iridium réalisée par épitaxie par jet moléculaire (EJM) à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS).

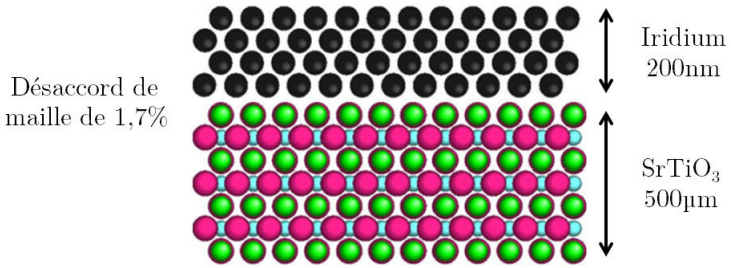


FIGURE 2.1 – Empilement du substrat d'Ir/$SrTiO_3$(001).

Un des premiers travaux réalisés lors de ma thèse a été de trouver une solution pour l'approvisionnement et la maîtrise du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$. Pour cela, il est nécessaire d'investir dans un bâti d'épitaxie. Néanmoins, l'achat d'un dispositif de type EJM est beaucoup trop onéreux, la solution que nous allons décrire dans cette première partie est l'adaptation d'une cellule d'évaporation au sein d'un four de recuit sous vide.

2.1.1.1 Adaptation d'une cellule d'évaporation au sein d'un four de recuit sous vide

Ce travail de thèse débute donc par la nécessité d'investir dans une source d'évaporation afin d'épitaxier l'iridium sur $SrTiO_3$. Cependant, pour obtenir une qualité monocristalline de l'iridium, il est nécessaire d'appliquer un chauffage à haute température du substrat entre 800 et 1100°C. Ceci favorise la diffusion de surface et le réarrangement atomique des espèces déposées. De plus, le contrôle de la pression au sein de la chambre de dépôt est primordial pour éviter toutes contaminations chimiques de la couche durant sa croissance.

Au laboratoire LCD, nous disposons déjà pour la graphitisation des nanoparticules de diamant d'un four de recuit. Ce four dont la vue globale et l'intérieur de celui-ci sont représentés par la Figure 2.2 permet d'atteindre un vide limite de $1x10^{-7}$mbar. Il est composé d'un élément chauffant en graphite pouvant atteindre 1300°C avec son thermocouple de type K intégré dans la céramique (cf. Figure 2.3). Ce four a été développé par Guillaume Palissier durant son cursus d'ingénieur en alternance et servira de base pour notre bâti d'épitaxie [111].

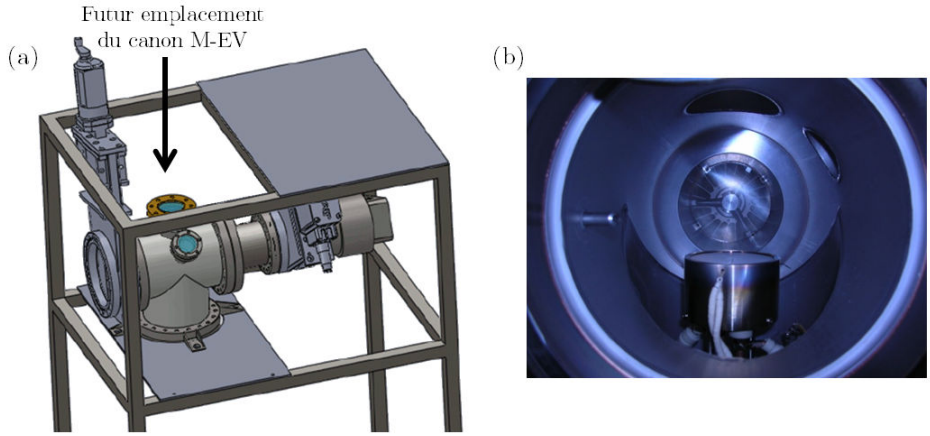


FIGURE 2.2 – (a) Vue globale 3D du four de recuit sous Solidworks (vide limite 1x10^{-7}mbar) et (b) vue de l'intérieur du four.

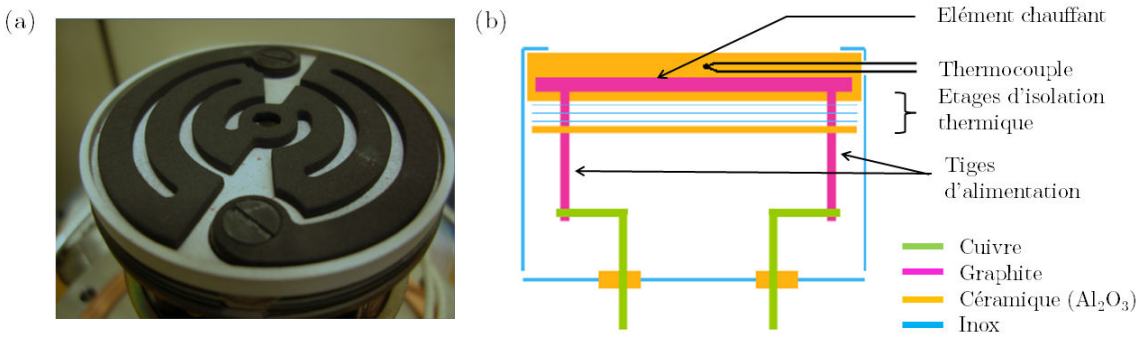


FIGURE 2.3 – (a) Photo de l'élément chauffant sans son capot ni céramique supérieure (température limite 1300°C) et (b) schéma de l'élément chauffant.

A partir de la géométrie du four de recuit et des conditions de dépôt répertoriées dans la littérature, un cahier des charges pour l'achat d'une source d'évaporation a été défini dont le détail est le suivant :

- Évaporateur permettant le dépôt de films d'iridium de 200nm d'épaisseur (épaisseur minimale pour assurer sa stabilité durant le BEN) [13] ;
- Une vitesse de dépôt supérieure ou égale à 2nm/min ;
- Homogénéité des dépôts sur une surface supérieure ou égale à 2x2cm^2 avec une uniformité en épaisseur inférieure à 5% ;
- Direction du flux d'évaporation du haut vers le bas sachant que la source d'évaporation sera placée à la verticale au dessus de l'élément chauffant (cf. flèche Figure 2.2 (a)).

Grâce à de nombreux échanges avec l'IPCMS, j'ai appris que l'évaporation d'un tel métal équivalent au platine est très difficile sur de larges surfaces (>1pouce) et à fort

flux (>2nm/min). La cause vient du fait que l'iridium est un métal réfractaire possédant une tension de vapeur saturante basse (1,47Pa à 2 716K). Le seul moyen de réaliser de tels dépôts est l'utilisation d'un chauffage par bombardement électronique. Ce mode d'évaporation souvent utilisé dans les bâtis d'épitaxie par jet moléculaire (EJM) est réalisé à partir d'un canon à électrons. Il existe deux types de canon à électrons qui se différencient par leurs géométries d'évaporation. Dans un cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset et le flux se fait du bas vers le haut. Cependant, un risque de contamination est possible avec le creuset En effet, à très haute température, la réactivité chimique de l'iridium est grande et forme un alliage avec le tungstène composant les creusets. Dans l'autre cas, le matériau à déposer est sous forme de barreau permettant d'avoir un degré de liberté sur la position d'un tel canon dans un bâti sous vide et donc sur la direction du flux.

Le canon M-EV Mini e-beam Evaporator Mantis remplissant l'ensemble des critères fixés ci-dessus a été retenu. Le schéma de fonctionnement de cette source est résumé par la Figure 2.4 (a) ainsi que la vue d'ensemble (b) et la localisation du barreau d'iridium par rapport au filament (c).

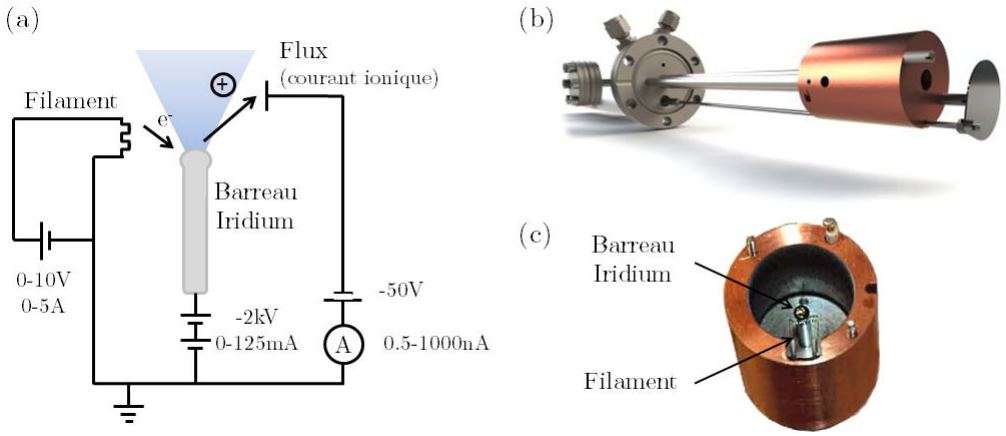


FIGURE 2.4 – (a) Principe de fonctionnement de la source d'évaporation ; (b) vue d'ensemble du canon M-EV Mini e-beam Evaporator Mantis ainsi que (c) l'intérieur de la cellule d'évaporation.

D'après l'équation (2.1), la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la distance entre le barreau et le substrat est donnée par la Figure 2.5.

$$V_{dépôt}(m/s) = \frac{pA}{\pi d^2 \rho}\sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \tag{2.1}$$

avec p la pression de vapeur (en Pa), A l'aire du barreau (en m^2), d la distance barreau/substrat (en m), ρ la densité du matériau à déposer (en $kg.m^{-3}$), M la masse atomique du matériau à déposer (en kg/mole), R la constante de gaz (en $J.K^{-1}.mole^{-1}$) et T la température de fusion du matériau à déposer (en K) [112].

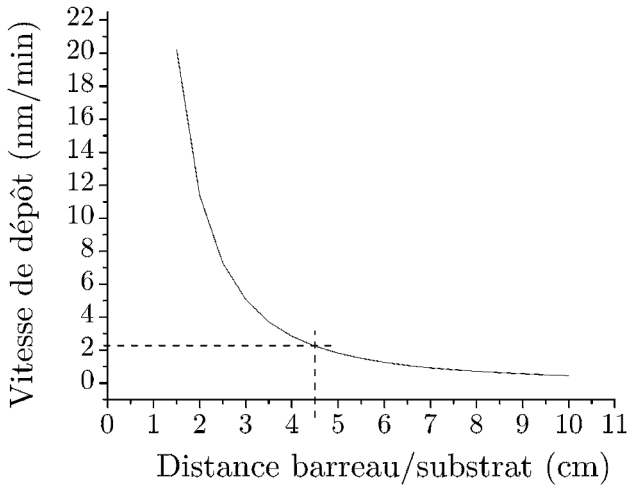


FIGURE 2.5 – Vitesse de dépôt de l'iridium en fonction de la distance barreau/substrat.

Pour obtenir une vitesse de 2nm/min, le canon doit être positionné à 4,5cm. Une bride de raccord a donc été spécialement usinée à l'atelier Iramis par Sylvain Foucquart pour obtenir cette géométrie de dépôt (cf. encadré noir de la Figure 2.6). Sur cette même figure, il est possible de distinguer l'environnement final composé du four de recuit avec ses différentes alimentations (élément chauffant et canon à électrons) ainsi que des contrôleurs de pression et le circuit de refroidissement autour de la paroi.

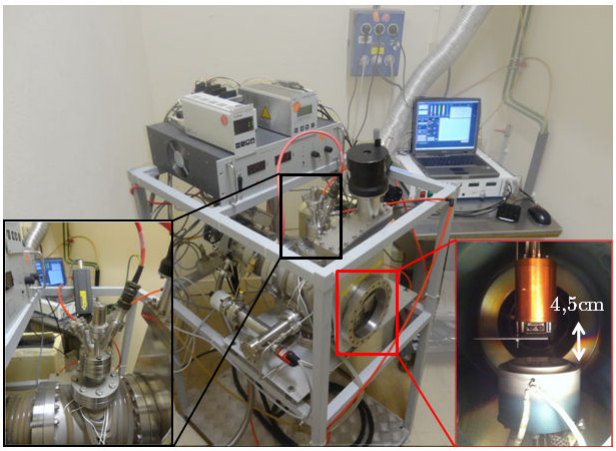


FIGURE 2.6 – Four de recuit avec adaptation du canon à électrons visible dans l'encadré noir et la vue intérieure correspondant à l'encadré rouge.

De plus, tout cet ensemble est contrôlé à partir d'un ordinateur permettant d'acquérir en temps réel les données expérimentales telles que par exemple le flux d'évaporation et la température de dépôt. Ces deux paramètres clés permettent de contrôler l'épitaxie de l'iridium sur $SrTiO_3$.

2.1.1.2 Paramètres contrôlant l'épitaxie de l'iridium sur $SrTiO_3$

Mesure et contrôle du flux d'iridium

L'origine de ce flux provient de l'accélération des électrons du filament vers le barreau d'iridium. Celui-ci s'échauffe jusqu'à la fusion du métal formant une gouttelette provoquée par le bombardement des électrons comme l'indique la Figure 2.4 (a). Cette zone correspond au sommet du cône d'évaporation d'où part le flux moléculaire vers la surface du substrat à déposer. À la sortie du canon à électrons, une contre électrode collecte une partie du flux correspondant à un courant ionique que l'on peut lire sur le contrôleur dont la valeur est de l'ordre de la centaine de nA.

L'utilisation d'une balance à quartz permettrait de corréler la valeur du courant ionique à une vitesse de dépôt. Dans notre cas, il est impossible d'utiliser un tel instrument de calibration à cause de l'encombrement dans la chambre de dépôt. De plus, cet appareil est très sensible à la température.

Une autre méthode pour connaître la vitesse moyenne du dépôt est de mesurer la différence de masse d'iridium déposé sur une cale témoin SiO_2(350nm)/Si(300μm) à la fin du procédé. Après avoir extrait l'épaisseur de cette couche, on déduit une vitesse moyenne de 1,8nm/min pour un dépôt de moins de deux heures. Cette cale témoin est disposée proche des échantillons servant aussi de témoin pour l'estimation de l'homogénéité en l'épaisseur. Après pesée, la cale témoin est clivée et observée sur la tranche au MEB. L'épaisseur d'iridium mesurée sur la cale témoin peut être associée à la série de quatre échantillons alignés 5x5mm^2 (cf. Figure 2.7).

La Figure 2.7 indique un dépôt typique sur une série d'une épaisseur moyenne de $204 \pm 7nm$. L'uniformité du dépôt inférieure à 5% du cahier des charges est atteinte. Ici, l'uniformité est égale au rapport de l'écart type (σ) et de la moyenne (M) (σ / M) et vaut 3,3% le long de la cale témoin SiO_2/Si de 2cm. Par contre, des effets de bord sont présents induisant une épaisseur plus faible mesurée sur les bords de la cale témoin.

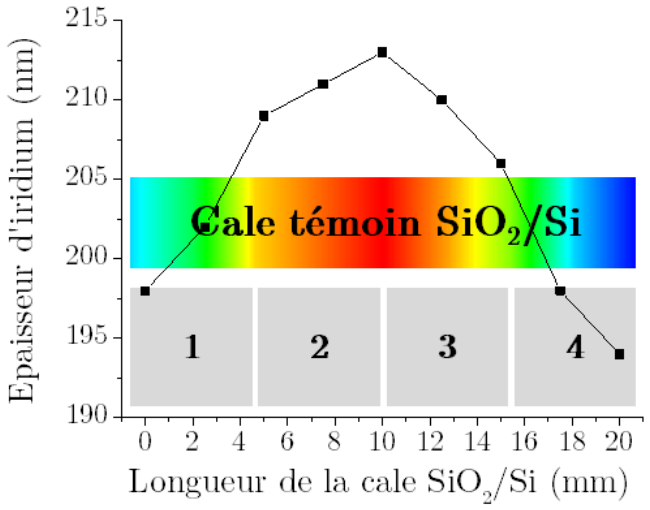


FIGURE 2.7 – Série de 4 échantillons Ir/$SrTiO_3$ 5x5mm^2 avec cale témoin SiO_2/Si après dépôt montrant l'homogénéité en épaisseur de la couche d'iridium sur la cale témoin.

Au cours des dépôts, le barreau d'iridium se consomme très vite (<10 dépôts de 2 heures) par évaporation ce qui entraine l'instabilité du flux ou du courant ionique même durant le dépôt comme l'indique la Figure 2.8. Afin de garder une vitesse de dépôt constante, on ajuste manuellement le courant du filament de la source. La valeur de courant du filament permettant d'obtenir une vitesse de dépôt de 1,8nm/min correspond à 98nA.

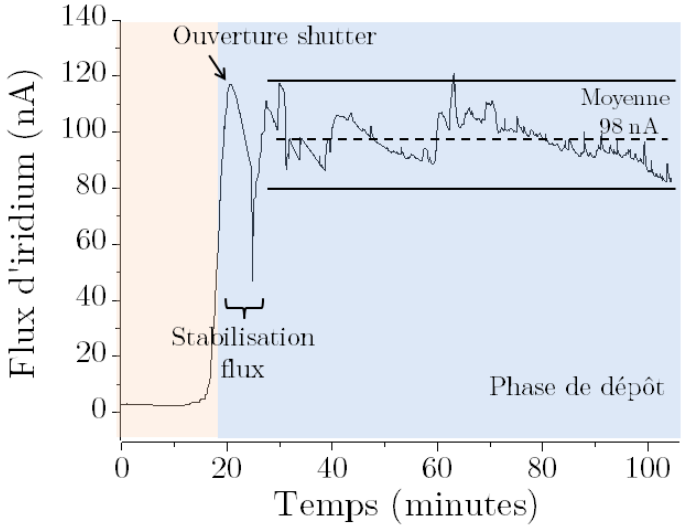


FIGURE 2.8 – Suivi du courant ionique correspondant au flux d'iridium au cours du temps de la phase de dépôt.

Température minimale requise pour $Ir/SrTiO_3$

Le deuxième paramètre influençant l'épitaxie de l'iridium correspond à la température du substrat de $SrTiO_3$. L'étude de Hörmann et al. montre que le réarrangement atomique de l'iridium en pavage survient lorsque la température du substrat est supérieure à 900°C [53]. La topographie de surface observable par AFM donne une première indication de la qualité cristalline de la couche d'iridium épitaxiée (cf. Figure 2.9). Dans la partie 2.1.2, une mesure de diffraction X (DRX) quantifiera avec précision les phases cristallographiques présentes ainsi que la désorientation polaire et azimutale de la couche d'iridium par rapport au $SrTiO_3$. Il est donc nécessaire d'atteindre une température minimale de 900°C. Pour cela, une optimisation du contact thermique a été réalisée entre les substrats à recouvrir et le porte-substrat chauffant.

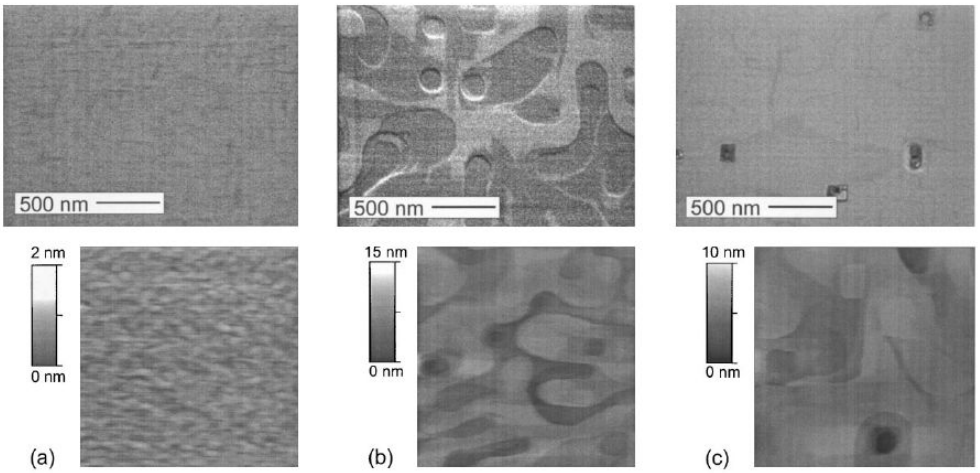


FIGURE 2.9 – Images MEB et AFM de films de 150nm d'iridium déposés à (a) 370°C, (b) 860°C et (c) 950°C [53].

Optimisation du contact thermique

Lors du dépôt d'iridium, la série des quatre échantillons repose simplement sur l'élément chauffant où se situe à l'intérieur un thermocouple de type K (cf. Figure 2.3 (b)). Sous vide, le transfert de chaleur se fait seulement par rayonnement (radiation) [113]. Il est donc difficile de connaître la température de surface des échantillons seulement par la lecture du thermocouple situé dans la céramique et loin des échantillons. De plus, la présence d'une interface entre la céramique et les échantillons induit une résistance thermique lors du transfert de chaleur. L'adaptation d'un hublot ZnSe sur le four de recuit permet donc de collecter localement les infrarouges (IR) émis par la chaufferette mais aussi par les échantillons à l'aide d'une caméra thermique de type FLIR SC300. Pour favoriser le

transfert de chaleur entre l'élément chauffant et les échantillons, une presse en molybdène a été usinée à l'atelier Iramis. Celle-ci représentée par la Figure 2.10 (vue de dessus et de côté) est posée en équilibre sur le bord des échantillons permettant d'exercer une pression. Une augmentation d'environ 80˚C a été mesurée sur un échantillon de silicium par caméra thermique. Ce type de presse est utile pour améliorer le contact thermique des échantillons avec l'élément chauffant sachant que le molybdène est un bon bouclier thermique (coefficient de dilatation thermique linéaire est faible, faible conductivité thermique et chaleur spécifique faible).

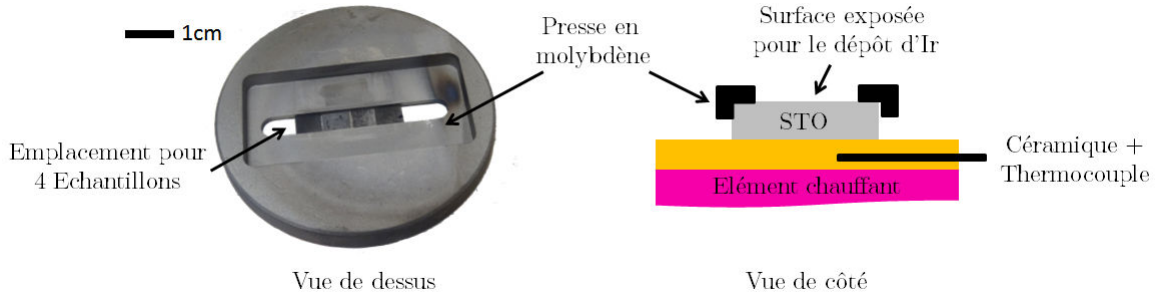


FIGURE 2.10 – Presse en molybdène avec 4 échantillons 5x5mm^2 d'Ir/$SrTiO_3$ en vue de dessus et représentation schématique d'une vue de côté.

La Figure 2.11 (a) montre une image thermique de la presse en molybdène et de la série des quatre échantillons d'Ir/$SrTiO_3$. Ici, il est possible de visualiser l'homogénéité en température de la surface des échantillons. L'écart relatif en température entre chaque échantillon sur une même série est inférieur à 5˚C.

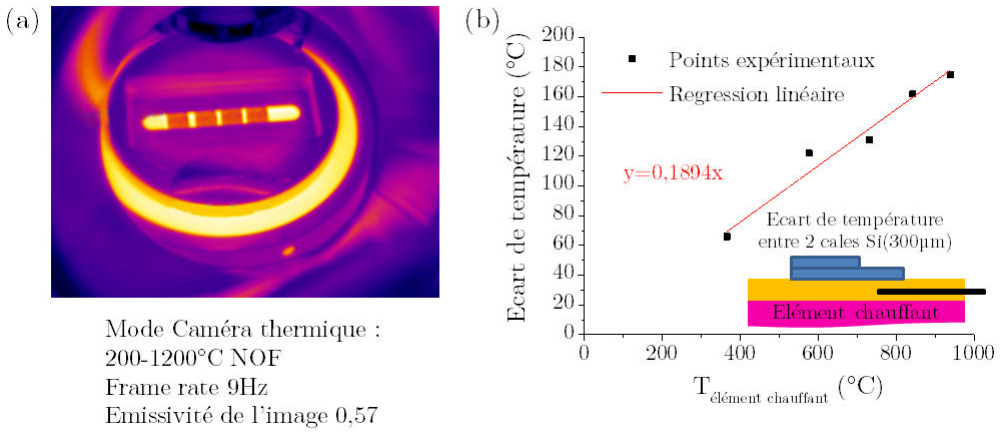


FIGURE 2.11 – (a) Image thermique correspondante à une température de l'élément chauffant de 1010 ˚C mesurée par thermocouple et (b) mesure du delta de température entre deux cales silicium de 300μm ($\epsilon = 0,57$)

Mesure de la température de l'échantillon

Afin de mesurer la température absolue durant le dépôt d'iridium, il a été envisagé d'utiliser cette même caméra thermique. De nombreuses calibrations de cet instrument ont été menées dans différents environnements tels que sur une plaque chauffante à l'air, dans un four tubulaire sous air et un four sous vide. Ces mesures ont mis en évidence les paramètres affectant la mesure de température que sont la rugosité de surface, l'épaisseur de la couche, l'émissivité, la distance et l'angle de mesure ainsi que les réflexions parasites. Certains de ces facteurs tels que l'émissivité sont également dépendants de la température. Au final, ce type de caméra dont le domaine spectral est égal à 8-14μm n'est pas réellement adapté pour la mesure de température de couches nanométriques telle que l'iridium.

Par contre, la caméra thermique est utile pour déterminer la perte de température à l'interface entre deux surfaces en contact sous vide (cf. Figure 2.11 (b)). Cet écart entre deux morceaux de silicium de 300μm d'épaisseur augmente linéairement avec la température. A 1010°C, cet écart de température à l'interface est égal à 190°C. Supposant le phénomène d'échauffement par radiation équivalent pour tout type de surface, il est possible de déduire une valeur approchée de la température de l'échantillon $SrTiO_3$. En effet, si l'on retranche cet écart de 190°C à la valeur lue par le thermocouple de l'élément chauffant par exemple 1010°C, l'on obtient une valeur approchée de la température de l'échantillon de $SrTiO_3$ égale à 820°C sans presse molybdène. Avec la presse molybdène et aux incertitudes de mesures près, la température de surface du $SrTiO_3$ doit être supérieure à 900°C correspondant à la température de transition déterminée par Hörmann et al. pour l'obtention d'une qualité cristalline correcte [53].

Autre méthode pour déterminer la vitesse de dépôt

Une dernière méthode indirecte est possible afin de connaître en temps réel l'épaisseur du film d'iridium se déposant à la surface du $SrTiO_3$. Cette méthode fait intervenir un phénomène d'interférence entre deux couches mesurable à partir d'un pyromètre optique. Certaines équipes utilisent ce principe afin de connaître la vitesse de croissance d'un film de diamant sur silicium après avoir simulé les oscillations de la température au cours du temps de dépôt comme Benedic et al. [114].

Dans notre cas, la température apparente de la cale témoin SiO_2/Si a été suivie par pyromètre optique de type Impact IGA 140 (bande spectrale 1,45-1,8μm) lors du dépôt de l'iridium. La Figure 2.12 correspond à la courbe de température de la surface de la cale témoin durant un dépôt d'une heure à une émissivité constante (ici fixé à 0,57 correspondant à l'émissivité du silicium).

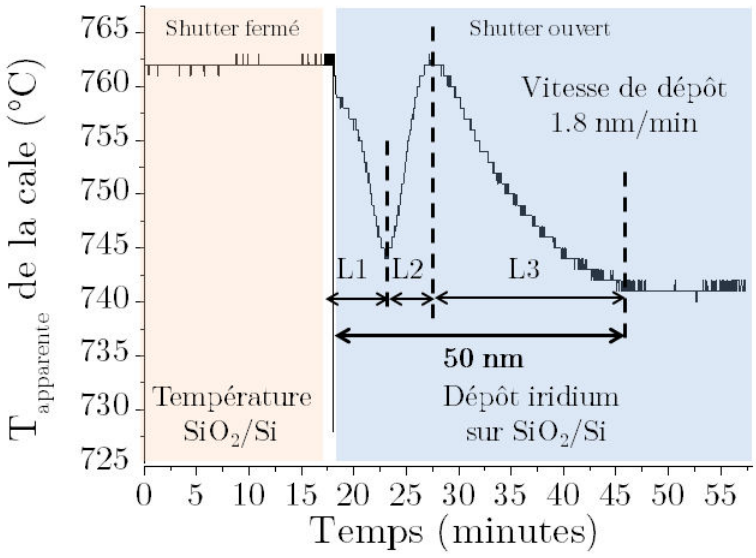


FIGURE 2.12 – Signature de la température apparente de la surface de la cale témoin SiO_2/Si au cours du dépôt d'iridium mesurée par pyromètre optique.

Avant ouverture du shutter du canon à électrons présent sur la Figure 2.4 (b), la température de la cale a une valeur constante de 762°C (cf. Figure 2.12). Ceci signifie que l'émissivité infrarouge de la surface de SiO_2/Si mesurée par le pyromètre est supposée constante. Lorsque le shutter est en position ouvert, une évolution par oscillation de la température est visible. Ce phénomène ne peut être associé aux interférences comme décrit précédemment. Si l'on suppose le flux constant, la période devrait être constante. Hors dans notre cas, les demi-longueurs d'onde L1, L2 et L3 n'ont pas la même période. A partir d'un peu moins d'une demi-heure de dépôt, la température chute et tend vers 740°C. L'arrêt total des oscillations montre que le signal infrarouge (IR) provient exclusivement d'une seule couche homogène qui est l'iridium obstruant le signal IR de la cale. Cette évolution de la température peut seulement être associée à une signature de la température apparente de la surface en fonction du temps de dépôt. Il est donc impossible d'utiliser l'équation (2.2) pour connaître l'épaisseur du dépôt d'iridium en temps réel [115].

$$R_g = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{2ncos(\theta)} \tag{2.2}$$

Avec R_g vitesse de croissance (en nm/min), T période d'une oscillation (en min), λ la longueur d'onde du pyromètre (en nm), n l'indice de réfraction du matériau à déposer et θ l'angle d'incidence du pyromètre (en °).

La méthode retenue pour déterminer la vitesse de croissance des premiers nanomètres d'iridium déposés a été déduite à l'aide d'un modèle ellipsométrique (Annexe D). A partir du logiciel DeltaPsi2 d'Horiba, j'ai simulé une cale témoin SiO_2(350nm)/Si(infini) avec un dépôt d'iridium de différentes épaisseurs. Les courbes Is et Ic proportionelles aux angles

ellipsométriques Ψ^{iv} et Δ^{iv} représente cet empilement simulé. On constate que les courbes Is et Ic ne varient plus lorsque la couche d'iridium atteint une épaisseur seuil d'environ 50nm (cf. Figure 2.13). Les infrarouges émis par la cale sont stoppés par l'iridium, ce qui explique pourquoi au bout d'une demi-heure la température mesurée par pyromètre devient constante (cf. Figure 2.12).

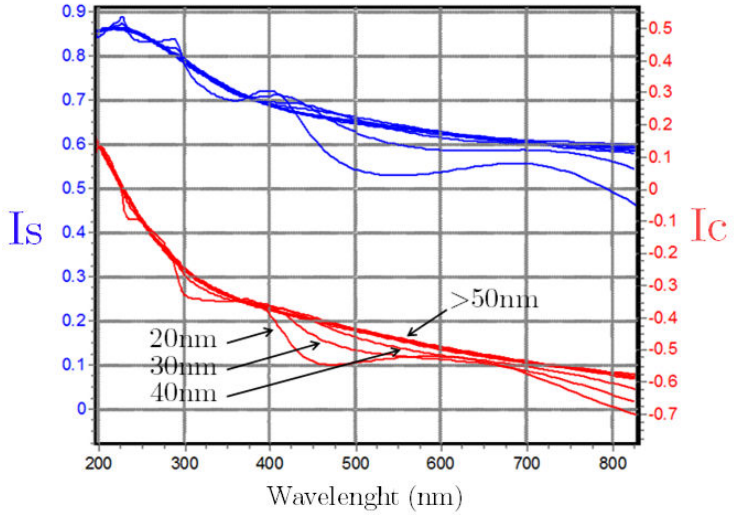


FIGURE 2.13 – Modèle ellipsométrique d'une cale témoin SiO_2(350nm)/Si(infini) recouverte d'une couche d'iridium de différentes épaisseurs allant de 30 à 100nm.

Sachant que la valeur d'épaisseur de l'iridium correspondant au palier est 50nm (cf. Figure 2.12), on peut déduire que le pic minima L1 correspond à environ 9nm d'épaisseur en iridium. Pour les autres dépôts, il suffit de relever le temps t auquel apparait ce pic L1 pour connaître la vitesse de dépôt. Sur la Figure 2.12, le pic L1 survient à environ 5 minutes après l'ouverture du shutter d'où une vitesse estimée de 1,8nm/min.

A ce moment là, on connait par lecture du contrôleur de flux, la valeur en nA que l'on doit garder constante tout au long du dépôt. Ici, le flux ou courant ionique est de 98nA pour obtenir une vitesse de 1,8nm/min. La durée nécessaire pour obtenir un film de 200nm d'iridium sur $SrTiO_3$ peut enfin être connue.

2.1.2 Optimisation de la qualité cristalline de l'iridium

Afin d'optimiser la qualité cristalline du film à déposer, l'influence de la variation du flux et de la température lors d'un dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ va être étudiée. Le dépôt est réalisé sur différentes séries de 4 échantillons (cf. Tableau 2.1). La qualité cristalline de chaque série est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL) par Bertrand Vilquin et Romain Bachelet. Ces analyses permettent de quantifier l'épitaxie, les phases cristallines présentes et la mosaïcité de

l'iridium sur $SrTiO_3$ en mesurant la désorientation polaire (tilt) et azimutale (twist) du film (cf. chapitre 1 § 1.1.1.2).

Paramètres du dépôt	**Valeurs expérimentales**		
	Série de dépôt N°1	**Série de dépôt N°2**	**Série de dépôt N°3**
$T_{echantillon}$ (°C)	840	840	980
Flux (nm/min)	1,8	0,9	1,5
Épaisseur (nm)	215 ± 7	200 ± 5	207 ± 9

Tableau 2.1 – Température de l'échantillon estimée et flux correspondant aux trois séries de dépôt.

Avant d'étudier l'influence des différents paramètres de dépôt, l'ensemble des étapes du dépôt d'iridium sont énumérées ci dessous :

- Jour 1 : mise sous vide secondaire de la série des 4 substrats 5x5mm^2 $SrTiO_3$ avec positionnement de la presse molybdène (cf. Figure 2.10)
- Dégazage des substrats $SrTiO_3$ en température durant 4h (>400°C)
- Dégazage du filament du canon à électrons en augmentant le courant jusqu'à 2A par pas de 0,1A/30s et redescente à 0A par pas de 0,1A/30s
- Redescente en température des échantillons après coupure de l'élément chauffant pour pompage en vide secondaire toute une nuit
- Jour 2 : montée en température des substrats $SrTiO_3$ à la température désirée pour le dépôt jusqu'à stabilisation (1heure)
- Allumage de la haute tension du canon à électrons et augmentation du courant du filament par pas de 0,1A/30s jusqu'à obtenir un flux d'iridium souhaité
- Ouverture du shutter et début du dépôt d'iridium (entre 2 et 3 heures) avec ajustement du flux en contrôlant le courant du filament
- Fermeture du shutter, redescente en courant du filament par pas de 0,1A/30s et ensuite coupure de la haute tension
- Recuit d'une heure à température de dépôt puis redescente en température des échantillons $Ir/SrTiO_3$ par pas de 50-100°C/15min

2.1.2.1 Série de dépôts N°1

Cette série N°1 correspond au premier dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ effectuée dans le bâti d'épitaxie développé au laboratoire. Le diffractogramme XRD de la Figure 2.14 (a) montre à la surface de l'échantillon la présence de deux orientations cristallines pour l'iridium. L'orientation représentée par la raie (002) est majoritaire par rapport à celle

de la raie (111). Cette surface a été analysée par AFM montrant des structures arrondies caractéristiques d'un dépôt à 860°C comme l'a observé Hörmann et al. [53] (cf. Figure 2.14 (b)). De plus, la couche n'est pas continue avec la présence de trous de forme carrée. Une valeur RMS de 5,2nm a été mesurée pour une surface de 10x10μm^2. Ces résultats nous montrent que la qualité cristalline des couches d'iridium à 900°C se rapproche plus de celle à 860°C de la Figure 2.9 (b). Ceci signifie que nous n'avons pas dépassé la température de transition déterminée par Hörmann et al..

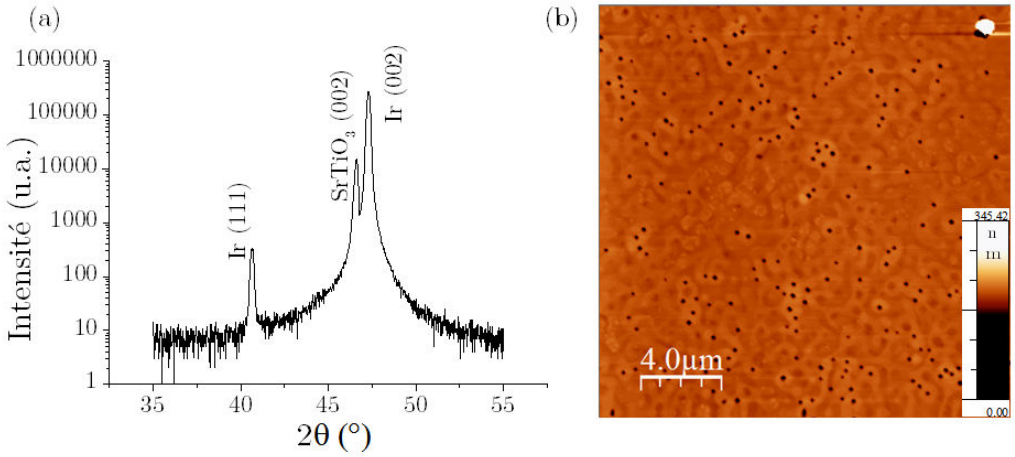


FIGURE 2.14 – (a) Diffractogramme général de l'empilement d'Ir/$SrTiO_3$ de la série de dépôts N°1 et (b) image AFM de la surface d'iridium 20x20μm^2 associée.

A partir de cette raie principale Ir(002), les diffractogrammes de la couche d'iridium (001) en noir et $SrTiO_3$ (001) en rouge ont été mesurés comme l'indique la Figure 2.15 (a). **La position des quatre pics de ces deux couches se superpose parfaitement justifiant la relation d'épitaxie suivante** $Ir\,(001)\,[100]\,\|SrTiO_3\,(001)\,[100]$ (cf. Figure 2.15 (b)).

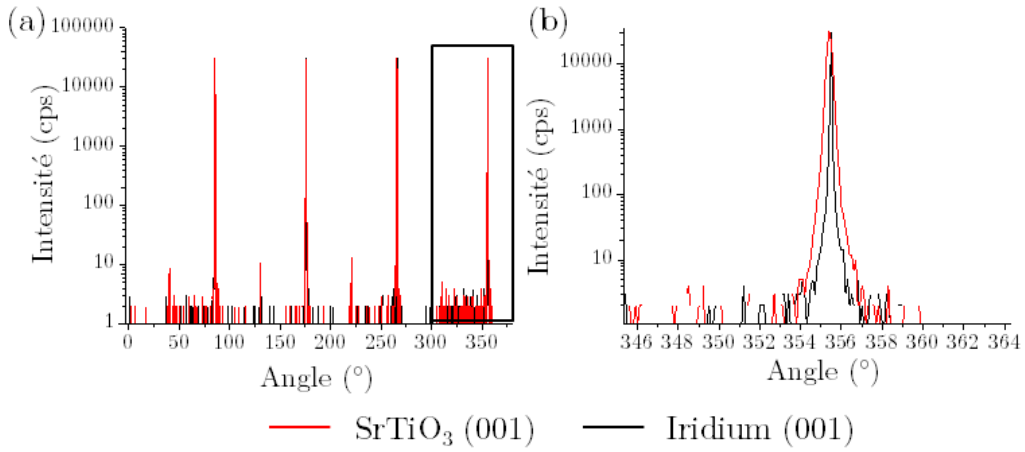


FIGURE 2.15 – (a) Diffractogrammes RX de la couche d'iridium (001) et de $SrTiO_3$ (001) ainsi que (b) le zoom du pic 4 confirmant la relation d'épitaxie $Ir\,(001)\,[100]\,\|SrTiO_3\,(001)\,[100]$.

Après avoir vérifié cette relation d'épitaxie, la mosaïcité du film d'iridium (001) a pu être quantifiée. Sur l'ensemble de la série, la valeur de désorientation polaire moyenne est de 0,22° et de 0,27° pour la désorientation azimutale comme l'indique la Figure 2.16.

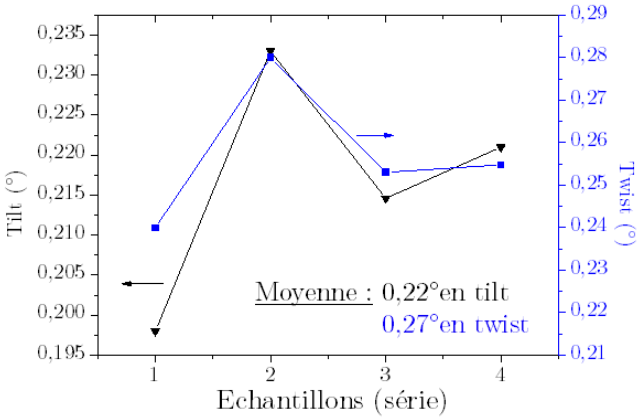


FIGURE 2.16 – Valeurs de désorientations polaire et azimutale du film d'iridium (001) sur une série de 4 échantillons d'Ir/$SrTiO_3$.

Ces valeurs sont équivalentes aux couches réalisées par l'IPCMS et à la littérature (cf. Tableau 2.2).

Substrats	**Tilt (°)**	**Twist (°)**	**Epaisseurs d'Ir (nm)**	**Equipes**
$Ir/SrTiO_3$	0,17	0,19	150	Schreck et al. [67]
Ir/Al_2O_3	0,2	/	150	Dai et al. [46]
$Ir/YSZ/Si$	0,2	0,28	150	Fischer et al. [47]
$Ir/SrTiO_3$	0,23	0,27	200	Thèse Chavanne [13]

Tableau 2.2 – Désorientation des films d'iridium des substrats présents dans la littérature.

Un deuxième dépôt a été réalisé dans les mêmes conditions que la série 1. Les valeurs de désorientation polaire et azimutale étaient équivalentes. Ceci justifie la reproductibilité du dépôt d'iridium dans notre bâti.

Dans les deux séries qui suivent, nous allons essayer d'optimiser et donc de réduire la composante (111) de l'iridium en modifiant le flux et de la température de dépôt tout en gardant une qualité cristalline équivalente à cette série N°1.

2.1.2.2 Série de dépôts N°2

Cette série N°2 a été réalisée avec un flux différent. Dans la littérature, Fischer et al. réalisent le dépôt d'iridium en deux étapes. Ils commencent par un flux très faible de 0,24nm/min pour les 20 premiers nanomètres et finissent ensuite jusqu'à 150nm par un flux de 1,2nm/min [74]. Ici, j'ai abaissé le flux de 1,8 à 0,9nm/min sur toute la durée du dépôt. La température de l'échantillon est équivalente à la série N°1 qui est de 900°C avec la presse molybdène.

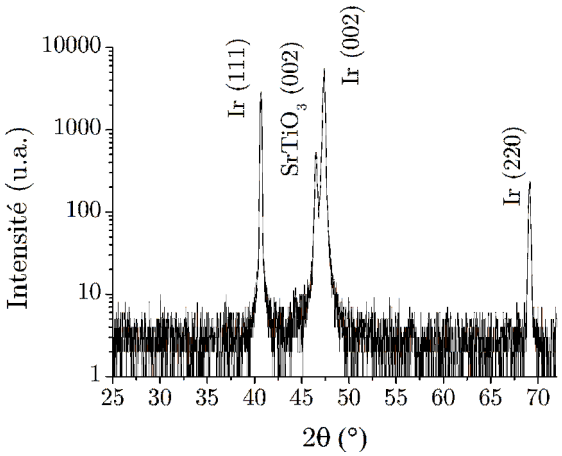


FIGURE 2.17 – Diffractogramme général de l'empilement d'Ir/$SrTiO_3$ de la série de dépôts N°2.

Le diffractogramme de la Figure 2.17 correspondant à la série de dépôts N°2 montre la présence de trois orientations cristallines à la surface de l'iridium. L'orientation Ir (111) qui était minoritaire dans la série N°1 devient équivalente en quantité à celle de l'orientation Ir (002) et une nouvelle orientation est présente correspondant à Ir (220). Ceci entraîne un abaissement de la qualité cristalline qui n'a pas été quantifié pour cette série.

Enfin, nous n'avons pas étudié ici l'influence d'un flux supérieur à 2nm/min car cela nécessiterait de réajuster la distance entre le canon à électrons et l'élément chauffant en réusinant une nouvelle bride d'adaptation (cf. Figure 2.6). De plus, l'échauffement du barreau pour obtenir un fort flux pourrait entraîner l'apparition de gouttelettes qui se détacheraient du barreau au cours du dépôt. C'est pourquoi la température a été augmentée afin d'obtenir une amélioration de la qualité cristalline des films d'iridium.

2.1.2.3 Série de dépôts N°3

La température de l'échantillon a été augmentée de 900 à 1010°C. Pour cette troisième série, le flux est égal à 1,5nm/min. Il peut être considéré du même ordre de grandeur que la série N°1 qui était de 1,8nm/min.

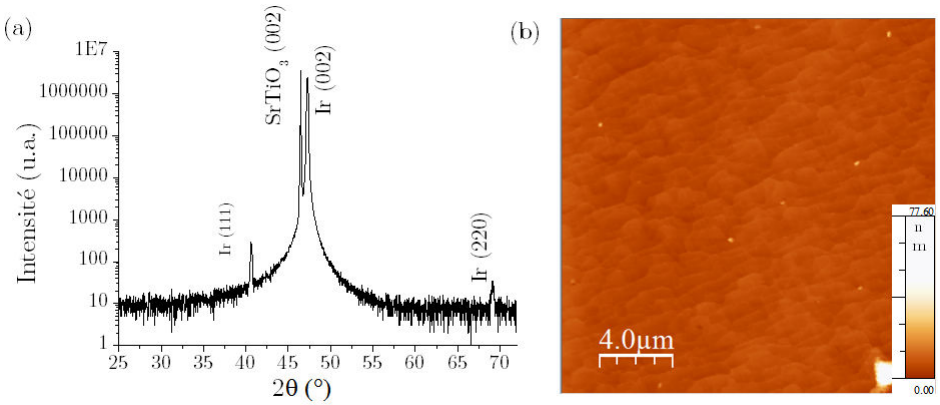


FIGURE 2.18 – (a) Diffractogramme général de l'empilement d'Ir/$SrTiO_3$ de la série de dépôts N°3 et (b) image AFM 20x20μm^2 associée.

La Figure 2.18 (a) illustre le diffractogramme général de la surface de l'échantillon après le dépôt N°3 avec une diminution d'un facteur 10 de l'orientation Ir (111) par rapport à la série N°2. Cependant, l'orientation correspondant à la raie Ir (220) est toujours présente mais en très petite quantité. L'image AFM de la Figure 2.18 montre une couche totalement continue avec la disparition des structures arrondies par rapport à la série N°1. Une valeur RMS de 1,8nm a été mesurée pour une surface de 10x10μm^2. Enfin, les désorientations polaire et azimutale de 0,13° et 0,16° ont été divisées par deux par rapport à la série N°1. Ces valeurs sont équivalentes à la littérature pour l'empilement

$Ir/SrTiO_3$ (cf. Tableau 2.2). L'amélioration de la mosaïcité du film épitaxié est due à cette augmentation de la température. Cette élévation permet une meilleure diffusion des atomes d'iridium à la surface et donc une réorganisation des atomes pour tendre vers un monocristal. Mais aussi, la légère diminution du flux de 1,8 à 1,5nm/min peut jouer sur cette qualité.

2.1.3 Bilan

Mon premier travail de thèse a été de développer une bâti au LCD permettant d'être autonome pour le dépôt d'iridium épitaxié sur des échantillons de $SrTiO_3$ 5x5mm^2. Actuellement, il est donc possible de réaliser des couches d'iridium de 200nm d'épaisseur sur quatre échantillons en un seul dépôt avec les caractéristiques suivantes :

- uniformité en épaisseur d'iridium de 3,3% sur 2cm
- homogénéité en température inférieure à 5°C
- reproductibilité des dépôts
- meilleure série : 0,13° en tilt et 0,16 en twist pour 1010°C et 1,5nm/min.

L'ensemble des séries de dépôts (N°1, N°2 et N°3) réalisées pour optimiser ce procédé seront utilisées par la suite afin d'étudier l'influence de la qualité du dépôt d'iridium sur les phénomènes de nucléation.

2.2 Diamant hétéroépitaxié sur iridium : les différentes étapes du procédé d'élaboration

Une partie du deuxième verrou technologique mentionné lors des objectifs du chapitre 1 correspond à l'inhomogénéité des domaines à la surface de l'iridium. Anthony Chavanne a pu observer l'apparition des domaines en bordure des échantillons durant sa thèse. Cette inhomogénéité compromet la synthèse du diamant sur de larges surfaces en vue d'une industrialisation potentielle. Lorsque cette homogénéité sera atteinte, la compréhension des mécanismes de formation des domaines sera plus facile.

L'influence de chaque paramètre plasma (puissance micro-ondes, pression) pourra être corrélée avec les caractérisations micro et nano-métriques de la surface. Pour connaître l'origine de cette hétérogénéité, les différentes étapes du procédé d'élaboration seront détaillées en appliquant des conditions expérimentales de la thèse d'Anthony Chavanne sur nos substrats $Ir/SrTiO_3$ réalisés au LCD.

2.2.1 Description générale du procédé utilisé

2.2.1.1 De l'iridium au film de diamant autosupporté

La synthèse du diamant monocristallin (scCVD) au Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) est réalisée au sein de réacteurs MPCVD (Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition). Le plasma activé par les micro-ondes au dessus du substrat HPHT est composé de dihydrogène et de méthane (cf. chapitre 1 § 1.1.1.1). Lors de ce dépôt chimique en phase vapeur, les paramètres expérimentaux tels que la puissance micro-ondes, la pression et le débit des gaz mais aussi le prétraitement de surface des substrats HPHT permettent de contrôler la qualité du diamant ainsi que sa vitesse de croissance comme le décrit Tranchant et al. [116].

Pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium, la synthèse est réalisée en deux temps. Comme l'indique la Figure 2.19, la stratégie est d'utiliser deux réacteurs MPCVD ayant des caractéristiques spécifiques.

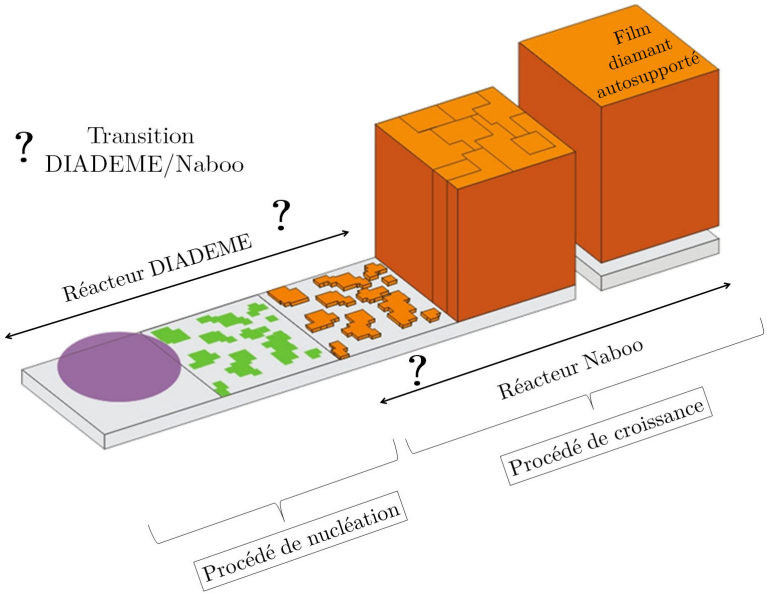


FIGURE 2.19 – Ensemble des étapes permettant la croissance d'un film de diamant hétéroépitaxié sur iridium de haute qualité cristalline.

Le réacteur DIADEME est nécessaire pour appliquer un procédé de nucléation afin d'initier l'apparition de domaines utiles pour la croissance du diamant hétéroépitaxié (cf. chapitre 1 § 1.1.1.2. Je réutiliserai donc ce même réacteur dans lequel Anthony Chavanne a mis au point les conditions de nucléation par domaine particulières au substrat d'iridium.

Le réacteur Naboo de dernière génération développé au LCD sera quant à lui utilisé pour le procédé de croissance du diamant hétéroépitaxié issu des domaines. Comme

pour la synthèse du diamant scCVD, ce deuxième réacteur permettra d'obtenir un film de diamant autosupporté de haute qualité cristalline. Typiquement, un film de diamant de 100μm d'épaisseur est atteint en une trentaine d'heures. Plusieurs stratégies seront discutées dans le chapitre 5 pour la transition entre ces deux réacteurs correspondant à la coalescence du diamant représentée par le point d'interrogation sur la Figure 2.19.

Avant de détailler l'ensemble de ce procédé, il est nécessaire de détailler l'élément clé qui est l'utilisation de la polarisation au sein de DIADEME abordé succintement au chapitre 1 § 1.1.1.2.

2.2.1.2 Un élément clé : la nucléation assistée par polarisation (BEN)

L'étape clé décrite dans la littérature pour obtenir du diamant à la surface d'un hétérosubstrat correspond à l'étape de nucléation par polarisation BEN développée par Yugo et al. en 1990 [33, 117]. Cette méthode consiste à appliquer une différence de potentiel entre un plasma micro-ondes et un substrat (cf. Figure 1.7). Elle peut induire *in situ* la nucléation et la croissance de nanocristaux de diamant avec une densité supérieure à 10^{10}cm^{-2} à la surface de certains hétérosubstrats tels que le silicium et le carbure de silicium [118, 119, 120].

Cette technique est basée sur la formation d'une double décharge au dessus de l'échantillon. Une partie de la double décharge DC est appelée gaine cathodique. Cette gaine engendre une accélération des espèces carbonées et hydrogénées positives du plasma vers la surface et donc une augmentation du bombardement ionique comme le décrivent Schreck et al. [121]. La Figure 1.7 représente de façon schématique ce processus lors de l'apparition du champ électrique avec la polarisation de l'échantillon.

Cette même méthode a été reportée pour la première fois sur substrat d'iridium en 1996 par Ohtsuka et al. [45]. A la différence des autres hétérosubstrats pour lesquels la nucléation s'effectue par cristaux isolés, une deuxième voie de nucléation par domaines existe pour l'iridium [51]. Ces domaines sont à l'origine d'une densité de cristaux épitaxiés égale à 2x10^{11}cm^{-2} après une courte croissance. A la différence du $\beta - SiC$ où le taux maximum d'épitaxie de cristaux de diamant à la surface est inférieur à 50% comme l'indiquent Kawarada et al. [122], l'iridium permet d'obtenir le meilleur taux d'épitaxie de diamant supérieur à 90% [123, 124, 70].

2.2.2 Les détails du procédé de nucléation

Le Tableau 2.3 résume les trois étapes composant le procédé de nucléation permettant d'induire la nucléation des domaines à la surface de l'iridium. Ces trois étapes successives développées par Chavanne et al. correspondent à [125] : (i) plasma d'hydrogène pur per-

mettant de nettoyer la surface, (ii) plasma hydrogène/méthane stabilisant la température de l'échantillon, et (iii) traitement BEN d'une durée comprise entre 20 et 60 minutes. Au cours de l'étape de BEN, une tension de polarisation négative de −307 V est appliquée entre le porte-échantillon et les parois. A la fin de l'étape de BEN, l'exposition plasma et la tension de polarisation sont arrêtées simultanément. L'échantillon est ensuite refroidi sous vide secondaire.

	Mise sous vide	**Procédé de nucléation**		
		Nettoyage H_2	**Stabilisation** H_2/CH_4	**BEN**
τ_{CH_4} dans H_2 (%)	0	0	4	4
Pression (mbar)	$<10^{-6}$	20	20	20
Puissance (W)	0	400	400	400
Tension polarisation (V)	0	0	0	-307
Température (°C)	20	600 ± 50	650 ± 50	700 ± 50
Temps (min)	30	10	10	20-60

Tableau 2.3 – Détails en trois étapes du procédé de nucléation avant l'étape de croissance du diamant hétéroépitaxié.

À partir du procédé d'Anthony Chavanne, nous allons compléter par analyse MEB son étude de la chimie de surface faite par analyse XPS comme l'indique l'ensemble des spectres de la Figure 2.20 [125]. **Cette étude complémentaire permet de corréler l'évolution morphologique de la surface avec la nature du plasma pour chacune des étapes du procédé de nucléation**. Pour cela, j'ai développé une technique de localisation qui consiste à observer une zone de l'échantillon à l'échelle nanométrique avant et après chaque étape par MEB.

2.2.2.1 Étape 0 : mise sous vide de l'échantillon

Avant d'appliquer le procédé de nucléation, l'échantillon $Ir/SrTiO_3$ produit au LCD est caractérisé afin de définir l'état de référence de la surface. Le spectre XPS réalisé par Anthony Chavanne révèle la présence d'oxygène et de carbone correspondant à une contamination de surface de 2,5% et 33,0% atomique (% at.) respectivement (cf. Figure 2.20 (a)). Pour l'analyse MEB, la surface de départ de l'échantillon est imagée à très fort grandissement. Pour permettre de distinguer la topographie de surface, le contraste de l'ensemble des images a été renforcé par un filtre passe-bande de type transformée de

Fourier (Filtre FFT) et d'un ajustement automatique des niveaux de gris en utilisant le logiciel ImageJ (cf. Annexe B). Grâce à ce traitement d'image, il est possible de déceler une morphologie granulaire de l'iridium.

Cet échantillon est ensuite introduit et mis sous vide dans le réacteur DIADEME. Cette étape zéro suite au pompage permet de vérifier qu'il n'y a pas de présence de fuite entraînant la contamination du réacteur à l'azote qui peut être critique pour la croissance du diamant en vue des applications électroniques. La pureté de la phase gaz du plasma lors du procédé de nucléation dépend donc seulement de la pureté des gaz utilisés.

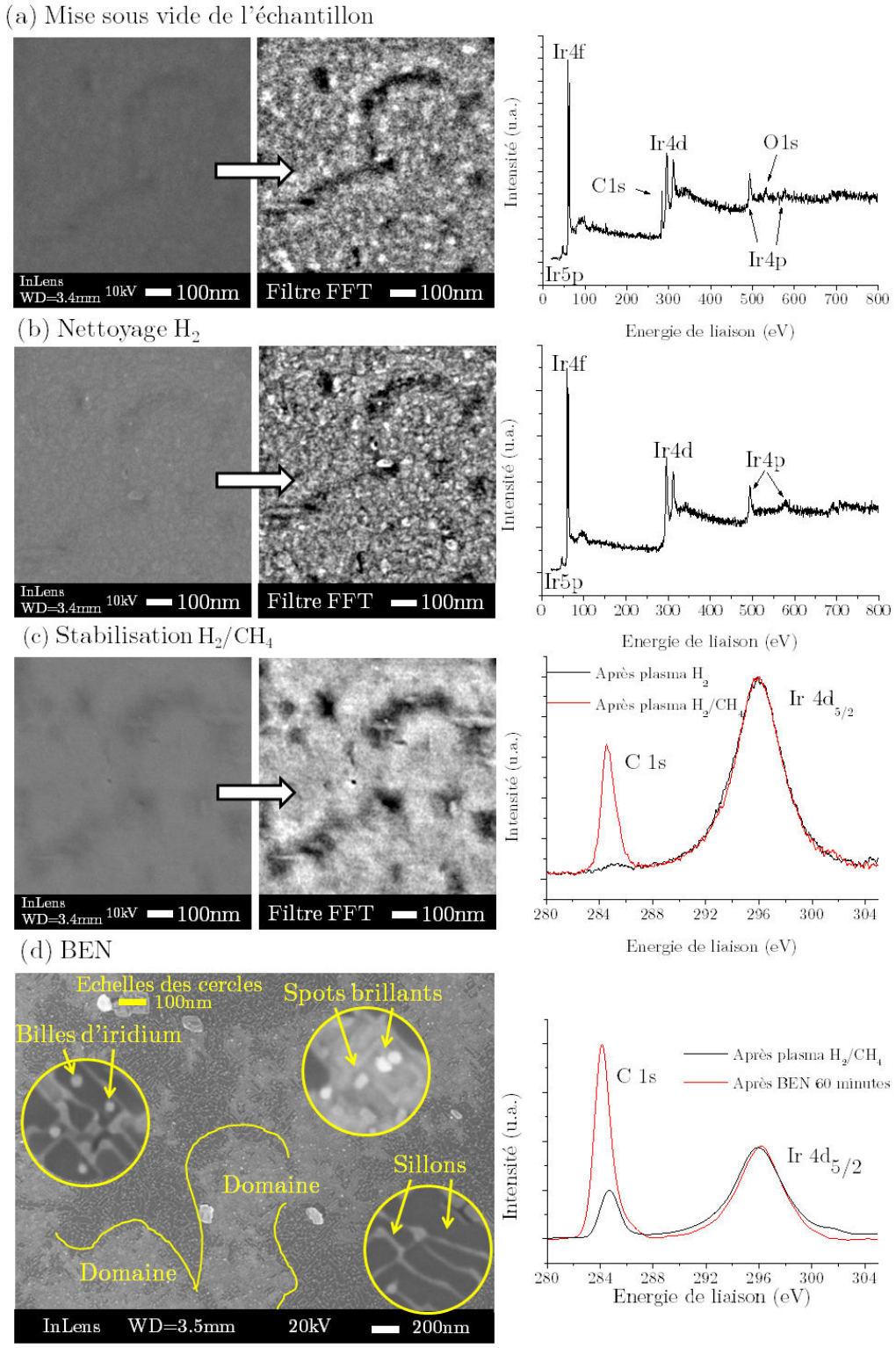


FIGURE 2.20 – Retour sur zone et traitement d'image MEB par le logiciel ImageJ ainsi qu'une analyse chimique de la surface par XPS pour chaque étape avant celle du BEN correspondantes respectivement à : (a) mise sous vide de l'échantillon, (b) nettoyage par plasma H_2 et (c) stabilisation de la température par plasma H_2/CH_4 et (d) BEN de 60 minutes.

2.2.2.2 Étape 1 : nettoyage par plasma H_2

La première étape du procédé de nucléation consiste à appliquer un plasma H_2 de 10 minutes. Ce temps correspond à 89% de la température de stabilisation déduit par Mathieu Lions lors de sa thèse [7]. Comme en témoigne l'analyse XPS de la Figure 2.20 (b), les concentrations atomiques en oxygène et carbone présentes auparavant sont inférieures à la limite de détection (0,5% at.). Ce plasma provoque donc un nettoyage efficace de la surface retirant ce type de contamination. L'analyse MEB de la surface quant à elle est équivalente à celle de l'étape zéro. En effet, la technique de retour sur zone permet de montrer que la morphologie granulaire est inchangée lorsque l'on compare les images traitées par filtre FFT (cf. Figure 2.20 (b)). **Le plasma H_2 n'induit donc pas de modifications significatives sur la morphologie de surface de l'iridium**.

2.2.2.3 Etape 2 : stabilisation de la température par plasma H_2/CH_4

Cette deuxième étape correspond à l'ajout du méthane au sein du plasma H_2. Durant ces 10 minutes, la température de surface augmente d'environ 50°C jusqu'à se stabiliser. Cette stabilisation est due à l'inertie thermique du système sachant que l'équilibre des réactions de dissociation des espèces carbonées arrivant à la surface est quasi-instantanné.

La précédente étude XPS menée par Chavanne et al. a révélé la présence d'une fine couche de carbone à la surface de l'iridium. L'épaisseur équivalente de cette couche mesurée en XPS est de $1,5 \pm 0,2nm$. Cette épaisseur ne dépend pas du temps d'exposition, de la température ni du pourcentage de méthane dans la phase gaz du plasma [125]. La Figure 2.20 (c) montre la comparaison des spectres XPS dans la gamme d'énergie de liaison 280-305eV avant et après l'étape du plasma H_2/CH_4. La formation de cette couche de carbone est attribuée à la ségrégation du carbone solubilisé à haute température dans l'iridium au cours du refroidissement après l'arrêt du plasma [125]. Des mesures SIMS après cette étape ont été réalisées lors de la thèse d'Anthony Chavanne comme l'indique la Figure 2.21 (b) [125]. Ceci est en accord avec les observations de Bauer et al. qui montrent qu'en utilisant du ^{13}C dans la phase gaz du plasma comme marqueur, celui-ci diffuse dans la matrice de l'iridium pouvant aller jusqu'à l'interface avec le $SrTiO_3$ (cf. Figure 2.21 (a)) [126].

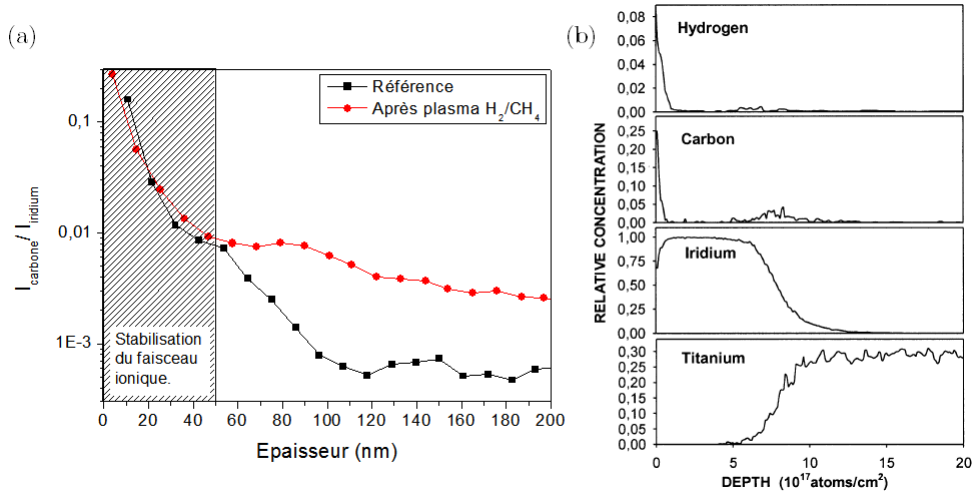


FIGURE 2.21 – (a) Évolution du rapport de l'intensité du carbone sur l'intensité de la matrice d'iridium mesuré en SIMS pour une couche d'iridium de référence et après une exposition de 15 minutes à un plasma hydrogène méthane [125] et (b) analyse par détection des atomes de recul (ERD) d'un substrat $Ir/SrTiO_3$ exposé à une étape de BEN sous plasma $H_2/^{13}CH_4$ à -1250V pendant 45 minutes [126].

En ce qui concerne l'état de surface de l'iridium, une perte de la morphologie granulaire est constatée après l'exposition au plasma H_2/CH_4 par MEB. Lors du retour sur zone, la surface semble avoir subi un lissage comme l'indique l'image après le filtre FFT de la Figure 2.20 (c). **Selon les analyses MEB et XPS, aucune trace de diamant n'est détectée à la surface de l'iridium à ce stade**.

Lors du commencement de l'étape de BEN quand celle-ci est effectuée tout de suite après l'étape du plasma H_2/CH_4, cette couche de carbone n'est probablement pas présente à la surface de l'iridium. Le carbone est solubilisé dans les premiers nanomètres de l'iridium et se ségrège seulement lors du refroidissement.

2.2.2.4 Étape 3 : le BEN

Après l'étape de nettoyage et de stabilisation en température de la surface de l'iridium, l'étape de BEN est appliquée en polarisant l'échantillon à -307V. Ici, le temps de cette étape est de 60 minutes pour la Figure 2.20 (d). Par analyses XPS, Anthony Chavanne a montré une augmentation de la quantité de carbone à la surface de l'iridium par rapport à l'étape précédente comme le montre la Figure 2.20 (d). Dans ces conditions, l'épaisseur équivalente de la couche de carbone existante à la fin de l'étape de BEN de 60 minutes est de $5,6nm \pm 0,2nm$. Cette épaisseur de la couche de carbone dépend du temps de polarisation. Pour un temps de 5 minutes de BEN dans les mêmes conditions, il a mesuré une couche de carbone égale à $2,8nm \pm 0,3nm$ [13].

Pour la partie imagerie de surface par MEB, le retour sur zone est impossible après l'étape de BEN. En effet, l'étape de BEN conduit à d'importants changements de la morphologie de surface comme l'illustre la Figure 2.20 (d). Différentes structures nouvelles de taille nanométrique sont observées à la surface de l'iridium. L'image MEB révèle des billes d'iridium, des sillons, des spots brillants ainsi que des domaines équivalents à la littérature [51]. Comme il a été mentionné précédemment, l'apparition d'une gaine cathodique provoque l'accélération des ions positifs vers la surface de l'échantillon. Cet effet entraîne une augmentation de la température de surface d'environ 50°C. Ces ions positifs correspondant aux espèces $C_xH_y{}^+$ provoquent des réactions chimiques mais aussi physiques à la surface de l'iridium (cf. Figure 1.28).

La plupart des modifications de surface observées par MEB seulement après l'étape de BEN peuvent être associées majoritairement au bombardement physique des ions. De plus, le phénomène de solubilisation du carbone au sein de l'iridium décrit par Anthony Chavanne est amplifié par ce bombardement avec l'augmentation de la quantité de carbone qui se ségrège après refroidissement suite à l'étape 3.

Billes et sillons d'iridium

Sous l'effet du bombardement ionique lors de l'étape de BEN et après comparaison avec la littérature, la surface de l'iridium se structure sous forme de billes et/ou d'ondulations nommées sillons comme l'indique la Figure 2.22. Cette transformation n'est pas associée à un effet purement thermique de démouillage car la température du procédé de nucléation est inférieure à celle lors de l'épitaxie de l'iridium sur $SrTiO_3$. De plus, nous avons constaté que ces sillons peuvent s'organiser suivant des orientations préférentielles telles que [010] et [100] induites par les conditions plasmas comme le décrit Bauer et al. dans la littérature [72].

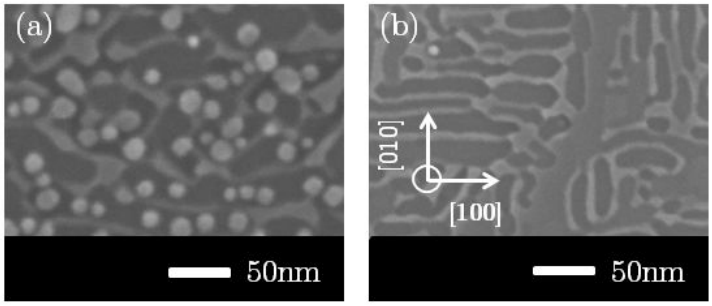


FIGURE 2.22 – (a) Billes et (b) sillons d'iridium créés suite à l'étape de BEN.

Spots brillants

La présence de spots brillants ayant une émissivité électronique secondaire (SE) plus élevée a soulevé une question importante au sein de l'équipe de Schreck. Dans une de leurs premières études en 2001 pour la compréhension de la nucléation du diamant, Hörmann et al. pensaient que ces spots étaient à l'origine du diamant hétéroépitaxié sur iridium [51]. Cette hypothèse a été réfutée deux ans après par leur étude TEM en coupe transverse démontrant que ces spots étaient des particules d'iridium facettées [90]. La Figure 2.23 montre la présence de ces nanoparticules (a) après le BEN et (b) après l'étape de croissance de diamant. Par contre, quelle différence y a-t-il avec les billes d'iridium ?

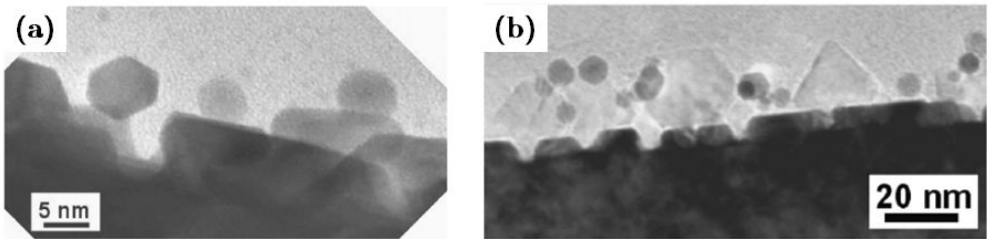


FIGURE 2.23 – Nanoparticules d'iridium présentes après (a) l'étape de BEN ainsi qu'après (b) l'étape de croissance du diamant hétéroépitaxié sur iridium [90].

Dans notre cas, nous avons aussi observé ces spots brillants à la surface de l'iridium (cf. Figure 2.24 (a)). Afin d'avoir un premier aperçu de la topographie de surface avant d'utiliser l'AFM, nous avons décidé d'observer l'échantillon en mode tilt (inclinaison). La Figure 2.24 (b) montre la présence des domaines avec la rugosification de l'iridium que l'on connait (billes et sillons d'iridium). Cependant, on constate la présence d'une forêt de nanocônes avec une dispersion en taille allant de 5-200nm de hauteur et de diamètre. Sur les plus gros, on peut observer la présence d'une particule au sommet équivalente à une bille comme l'indique l'encadré de la Figure 2.24 (b) après un filtre FFT.

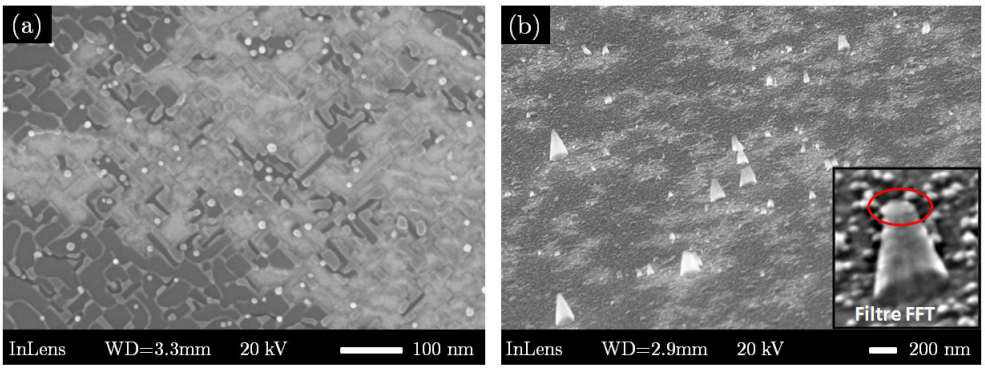


FIGURE 2.24 – Observations en tilt de la surface d'iridium mettant en évidence la présence de nanocônes de carbone associés aux spots brillants après l'étape de BEN (a) vue de dessus et (b) vue en tilt.

Ce type d'objet a déjà été reporté dans la littérature sur des substrats métalliques. En effet, Chen et al. contrôlent la croissance MPCVD de nanocônes de carbone à partir de la polarisation de l'échantillon [127]. Plus ils augmentent la tension de polarisation et plus ils passent de la forme de nanotube à celle du nanocône. L'explication vient du fait que l'augmentation de la tension entraîne la gravure de la particule catalytique durant le procédé réduisant le diamètre du nanotube. En même temps, l'élargissement de nanotube s'opère car le flux continu des espèces carbonées sur les flancs est inchangé. Ils utilisent cette technique pour créer des pointes AFM comme l'indique la Figure 2.25.

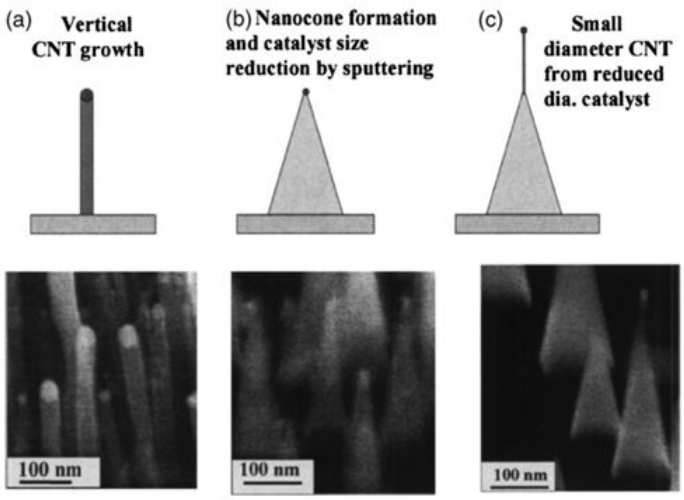


FIGURE 2.25 – Contrôle de la forme des nanotubes de carbone par polarisation [127].

Dans le cas de la polarisation de la surface d'iridium, ces nanoparticules d'iridium facettées imagées par Hörmann et al. pourraient correspondre aux particules catalytiques des nanocônes de carbone que nous avons observés. Nous pouvons nous poser la question du rôle que peuvent jouer les nanocônes dans l'apparition des domaines sachant qu'ils sont présents majoritairement dans ces zones. Une première piste a été explorée en simulant par le logiciel Comsol l'effet de ces nanocônes sur le champ électrique. En effet, nous pouvons supposer que le fort rapport d'aspect des nanocônes agit comme une antenne et augmente localement le champ électrique de la gaine à la surface. Ceci permettrait de favoriser l'implantation des espèces ioniques et donc la formation des domaines.

Cette hypothèse a été réfutée car nous avons observé sur certains échantillons l'obtention des domaines sans la présence de ces nanocônes. Sur ces mêmes échantillons, on a constaté une absence de billes d'iridium à la surface ce qui montre donc que la présence des nanocônes est influencée seulement par la rugosification de surface. A l'avenir, nous tenterons d'éviter leurs apparitions car les nanocônes pourraient engendrer une dégradation de la qualité cristalline du diamant lors de sa croissance.

Domaines

La présence des domaines à la surface des échantillons valide la qualité d'iridium déposé au LCD (cf. Figure 2.26 (c)). À partir des conditions de nucléation développées par Anthony Chavanne, il est seulement possible d'obtenir des domaines denses localisés en bordure de l'échantillon. Ces domaines denses ayant un contraste clair à la surface de l'iridium sont visibles sur la Figure 2.26 (b). Comme l'indique la Figure 2.26 (a), l'inhomogénéité du taux de recouvrement des domaines suit un gradient du bord vers le centre de l'échantillon 5x5mm^2 d'Ir/$SrTiO_3$ après l'étape de BEN.

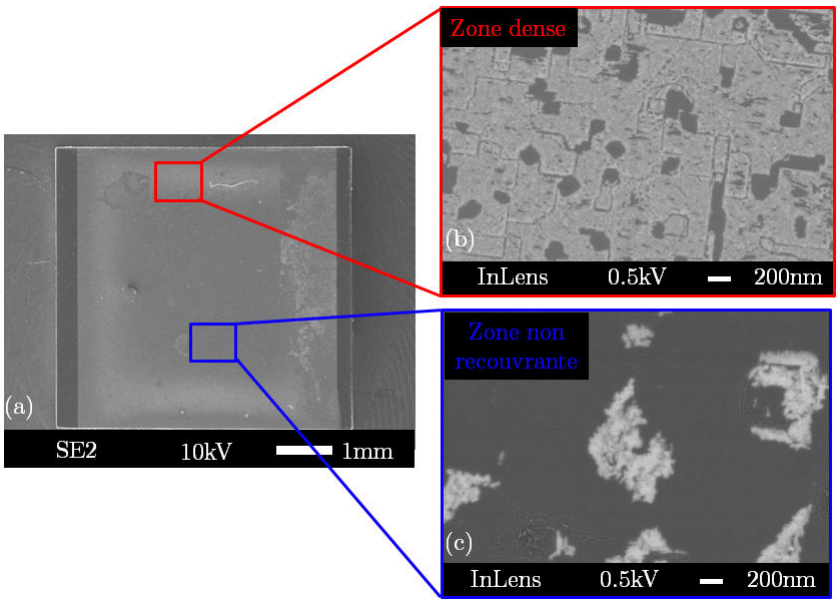


FIGURE 2.26 – (a) Vue MEB d'un échantillon $Ir/SrTiO_3$ après l'étape de BEN, (b) zone dense en domaine localisée en bordure de l'échantillon et (c) zone dépourvue en domaine localisée au centre de l'échantillon.

Sachant que les domaines sont à l'origine du diamant hétéroépitaxié, cette inhomogénéité va engendrer un film de diamant non continu sur un échantillon 5x5mm^2 lors de l'étape de croissance. Ce type de film ne pourra pas être utilisé pour l'application en dosimétrie que nous nous sommes fixée.

2.2.3 Bilan

Cette étude détaillée qui corrèle les modifications morphologiques et chimiques lors du procédé de nucléation a fait l'objet d'une publication dans Diamond and Related Materials [128], il est nécessaire de retenir trois points :

- de *multiples modifications morphologiques et chimiques* de la surface de l'iridium ont lieu lors de l'étape de BEN (billes d'iridium, spots brillants, sillons, domaines et couche de carbone amorphe)
- *validation de la nucléation des domaines* sur les couches d'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$ au LCD avec les conditions BEN d'Anthony Chavanne
- *inhomogénéité des domaines à la surface de l'iridium* localisés en bordure de l'échantillon 5x5mm^2 $Ir/SrTiO_3$.

Cette nucléation localisée par domaine représente donc une partie du deuxième verrou technologique. Le but suivant de ce travail de recherche est d'homogénéiser cette nucléation sur l'ensemble d'un échantillon 5x5mm^2 en vue de l'application. L'axe de travail choisi pour la partie 2.3 est l'optimisation du réacteur MPCVD DIADEME. De plus, la

maîtrise des domaines passe aussi par la compréhension des mécanismes de formation de ces domaines. Si cette homogénéité est atteinte, il sera possible de mieux corréler chaque paramètre du procédé avec les caractérisations micro et nano-métriques de la surface comme nous le verrons dans le chapitre 3.

2.3 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour homogénéiser la nucléation des domaines

2.3.1 Description de l'environnement DIADEME

L'ensemble expérimental DIADEME (pour DIAmond DEvelopment for Micro-Electronics), présenté en Figure 2.27, est un outil de développement qui se compose de deux sous-ensembles :

- une chambre d'analyse et de préparation sous ultravide (UHV) pour les analyses de spectroscopies électroniques et recuit d'échantillon
- un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes (MPCVD) pour la nucléation et la croissance du diamant.

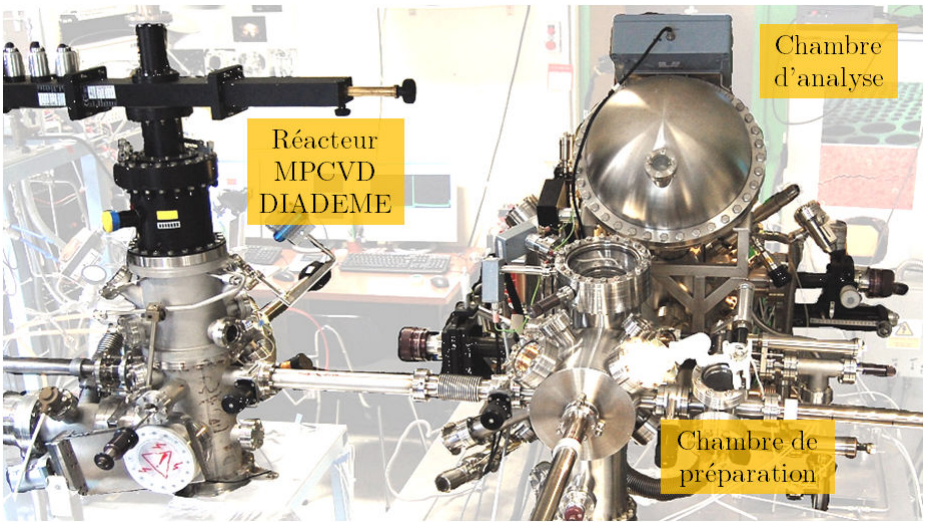


FIGURE 2.27 – Photographie de l'ensemble de recherche DIADEME.

2.3.1.1 Un ensemble de préparation et d'analyse sous ultravide (UHV)

L'originalité de cet équipement réside dans le fait que le réacteur de MPCVD DIADEME soit connecté à la chambre de préparation et d'analyse sous ultravide (UHV). Cet ensemble a donc été conçu afin d'être complètement compatible UHV. Des cannes de transfert ainsi qu'une pince de préhension permettent le transfert d'échantillons de taille

maximale 10x10mm^2 du réacteur (10^{-7}mbar) vers la chambre de préparation (10^{-10}mbar). Ces transferts d'échantillon s'effectuent sur des supports en inox ou en molybdène. Ainsi, ce dispositif original permet d'effectuer des études séquentielles *in situ*, dans lesquelles des échantillons peuvent être exposés à différents traitements de surface (plasma, recuit) et caractérisés en évitant une exposition à l'air.

Cette non contamination de surface est un point très important. Lors de la caractérisation de la surface de l'iridium, les propriétés physico-chimiques de surface peuvent varier significativement même après un temps d'exposition à l'air très court. L'analyse de spectroscopie d'électrons (XPS/AES) sera principalement utilisée de façon séquentielle lors de cette thèse pour différencier les différentes phases carbonées à la surface de l'iridium après l'étape de BEN. Le principe de fonctionnement de ces deux analyses est détaillé en Annexe C. Ce type d'appareillage comporte de nombreuses autres analyses de surfaces comme par exemple l'UPS, le STM mais aussi le LEED (cf. Figure 2.28).

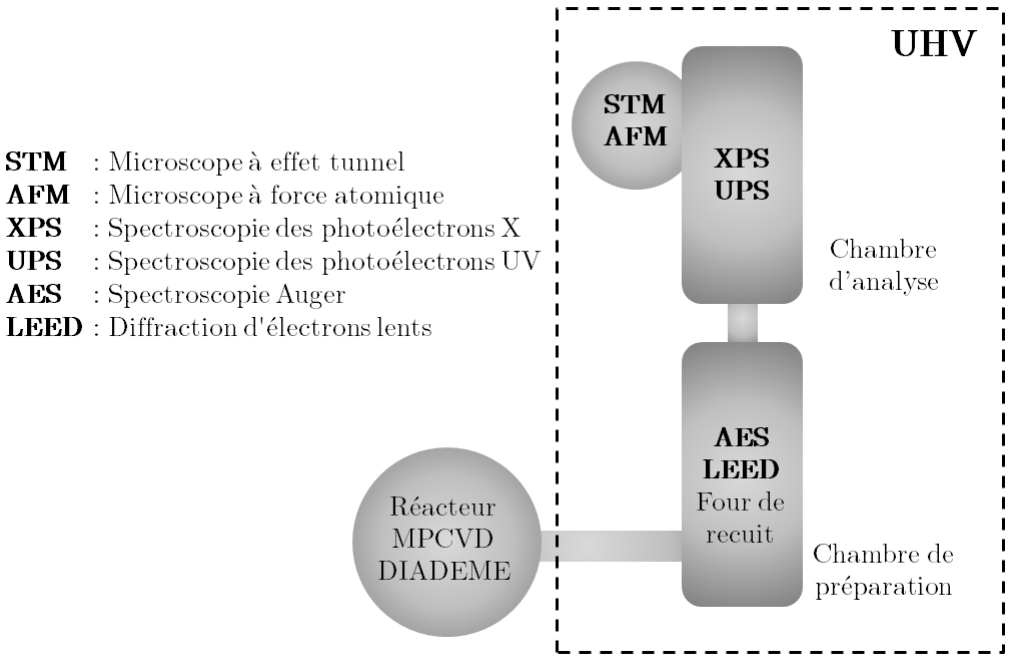


FIGURE 2.28 – Détails des outils d'analyse dans la partie UHV.

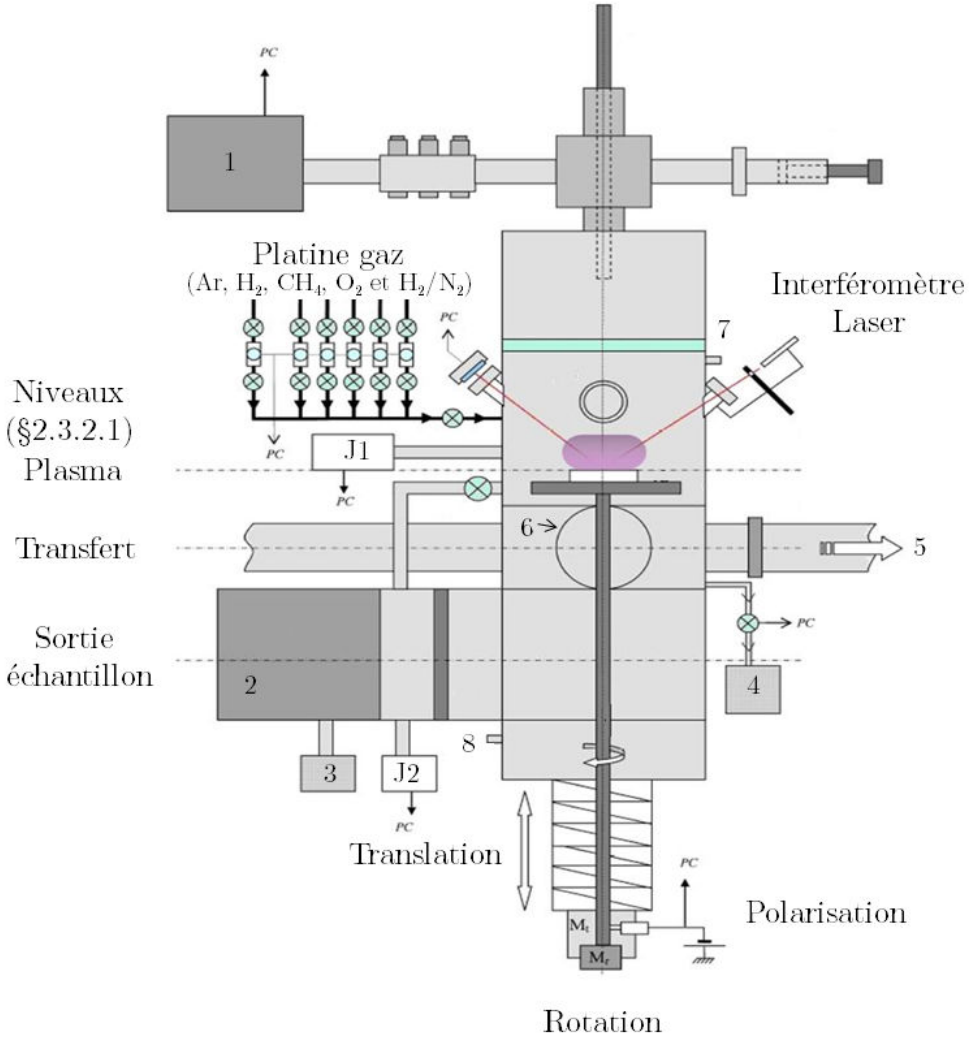
Tout au long de ce travail de thèse d'autres techniques d'analyse ont été utilisées soit au laboratoire LCD ou soit en collaboration comme l'indique le Tableau 2.4.

Abréviations	**Appelation en français**	**LCD/collaborations**
Morphologie et topographie de surface		
MEB	Microscopie Électronique à Balayage	LCD
AFM	Microscope à Force Atomique	LCD
Chimie de surface locale		
nano-AES	Spectroscopie Auger à sonde locale	Collaboration($CEFS_2$)
Caractérisation structurales		
Raman	Spectroscopie Raman	Collaborations(GEMAC, LEPMI et LGEP)
HRTEM	Microscopie Électronique en Transmission à Haute Résolution	Collaboration (MINES ParisTech)

Tableau 2.4 – Hiérarchie des techniques d'analyses utilisées au LCD ou au travers de collaborations.

2.3.1.2 Description et caractéristiques du réacteur MPCVD DIADEME

Le réacteur MPCVD DIADEME utilisé pour la nucléation et la croissance de films minces de diamant est un réacteur développé en interne au Laboratoire Capteurs Diamant (cf. Figure 2.29).



Légende :

1 : Générateur micro-ondes à 2,45Ghz
2 : Pompage à vide secondaire (pompe turbomoléculaire)
3 : Pompage à vide primaire à palettes
4 : Pompage à vide primaire à membrane
5 : Transfert vers chambre de préparation UHV
6 : Porte d'introduction de ∅100 mm pour substrat 2 pouces
7 : Entrée refroidissement par eau des doubles parois
8 : Sortie refroidissement par eau des doubles parois
Mt : Moteur pour la translation
Mr : Moteur pour la rotation
J1 : Jauges de pression primaire de type Baratron
J2 : Jauges de pression secondaire de type Bayard-Alpert

FIGURE 2.29 – Vue de face du réacteur MPCVD DIADEME [7].

Micro-ondes

Le milieu réactionnel, le plasma, est obtenu par interaction du champ d'ondes électromagnétiques avec un mélange gazeux comme le décrit Silva et al. [129]. Ces dernières sont générées par un magnétron SAIREM (1) de fréquence 2,45Ghz et de puissance maximale 2kW refroidi par circulation d'eau. L'onde électromagnétique se propage à travers le guide d'ondes jusqu'à l'antenne de couplage. Cette antenne oriente l'onde vers la cavité résonante formée par les parois du réacteur. Le réglage des adaptateurs d'impédance permet l'établissement d'ondes électromagnétiques stationnaires dont le maximum d'amplitude se trouve au niveau du porte échantillon. Une fenêtre en quartz de 150mm de diamètre est nécessaire pour permettre à l'onde électromagnétique de se propager du guide d'onde vers l'enceinte du réacteur sous basse pression de l'ordre d'une dizaine à une centaine de millibars contenant le mélange gazeux.

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

L'injection des différents gaz se fait via des débitmètres massiques. Dans notre cas, des gaz hautes puretés de type N55 et N90 sont utilisés pour le méthane et l'hydrogène. De plus, un purificateur catalytique est présent sur la ligne. Le vide est assuré par une pompe primaire à palettes (3) (de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de 10^{-3}mbar) couplée à une pompe turbo-moléculaire permettant l'obtention d'un vide allant jusqu'à 10^{-8}mbar. Lors des dépôts, la pression est contrôlée par une vanne de régulation de pression connectée à une pompe primaire à membrane (4) et pilotée par informatique. La mesure de la pression dans le réacteur, entre la pression atmosphérique et 0,1mbar, est assurée par une jauge capacitive de type baratron (J1) ; la mesure du vide secondaire est quant à elle obtenue par une jauge à filament de type Bayard-Alpert (J2).

La mesure de la température de la surface du substrat se fait via un pyromètre optique à simple longueur d'onde Infratherm IGA 140 de marque Impac. Le pyromètre est centré sur une gamme de longueur d'onde 1,45-1,8μm . L'émissivité de l'iridium sur une gamme de 300 à 1000K pour cette longueur d'onde est mal connue. La méthode pour connaître cette émissivité est de mesurer dans un premier temps la température de surface T1 d'un échantillon de silicium sous plasma avec une émissivité de 0,57. L'émissivité du silicium a été calibré par Mathieu Lions durant sa thèse pour ce type de pyromètre [7]. Lorsque cette température T1 est connue, la mesure de température de l'iridium T2 est réalisée dans les mêmes conditions de procédé plasma. L'émissivité du pyromètre est alors ajustée jusqu'à ce que la température T2 de l'iridium égale celle de T1 mesurée sur silicium. Par cette méthode, l'émissivité de l'iridium a pour valeur 0,19. Cete valeur est proche de celle

qu'utilisent Tsubota et al. qui est de 0,3 [70].

Un système de mesure de l'épaisseur du film de diamant *in situ* peut se faire à partir d'un interféromètre laser comme le décrivent Saada et al. [115]. Ce type d'appareillage de mesure sera utilisé dans notre cas pour connaître la présence d'une signature d'interférence ou non de la formation des domaines sur iridium lors de l'étape de BEN (cf. chapitre 4).

Polarisation du porte-échantillon.

La polarisation du porte-échantillon s'effectue par une alimentation Delta Elektronika ES-0300, 307V/450mA. L'anode du générateur est branchée sur l'axe du système de rotation du porte-échantillon isolé par une tresse en fibre de verre par rapport aux parois du translateur. Le contact électrique à l'extérieur du réacteur se fait par une traversée de paroi électriquement étanche (cf. Figure 2.29). La masse électrique du circuit est réalisée par les parois du réacteur, plus spécifiquement par une contre-électrode fixée à la paroi du réacteur et située à proximité de l'échantillon. La mesure de courant circulant dans le circuit de polarisation est réalisée à l'aide d'une résistance ($15,3\Omega$) insérée en série. La différence de potentiel à ses bornes est mesurée par un multimètre Keithley 197A. La fiabilisation de ce système sera abordée dans la partie 2.3.2.3.

Interface informatique.

L'interface informatique (PC) entre le réacteur et l'utilisateur a été développée sous Labview par Guillaume Palissier. Deux écrans permettent la visualisation simultanée des panneaux de contrôle de la synthèse ainsi que l'évolution des paramètres (cf. Figure 2.30). Ces évolutions sont stockées toutes les secondes et envoyées par e-mail à l'expérimentateur après chaque expérience (pression, puissance micro-onde, débits massiques des gaz, température, courant de polarisation).

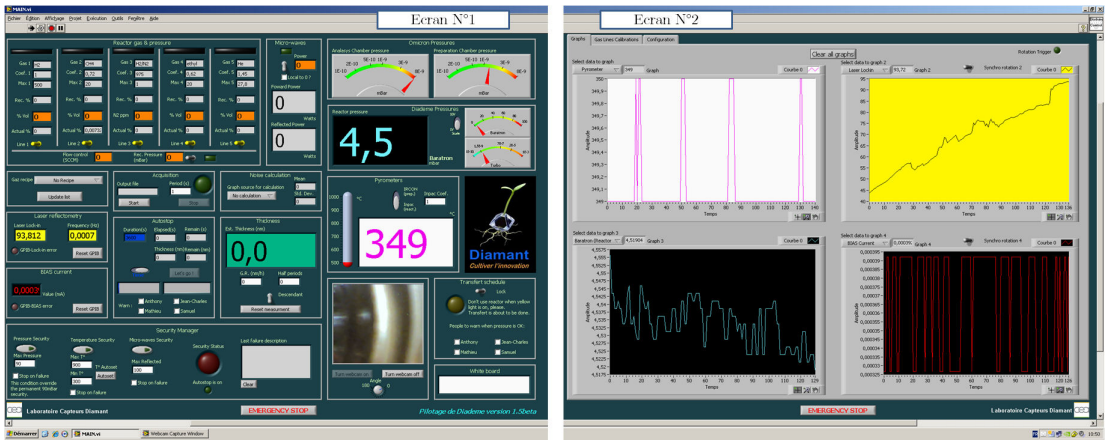


FIGURE 2.30 – Vue de face du réacteur MPCVD DIADEME [7].

En ce qui concerne les caractéristiques de ce réacteur MPCVD, deux projets de thèse lancés en 2007 ont permis :

- la croissance de films minces de diamant nanocristallin (NCD) homogènes et reproductibles sur silicium 2 pouces par méthode BEN (Projet DIATHERM avec la thèse de Mathieu Lions [7])
- l'obtention des conditions de formation des domaines non homogènes sur iridium après l'étape de BEN (Projet CEA/CNRS avec la thèse d'Anthony Chavanne [13])

Pour la partie synthèse de diamant NCD sur silicium, l'homogénéité et la reproductibilité sur silicium a été atteint grâce à la mise en place d'un système de rotation du porte-substrat durant le procédé BEN et de croissance du diamant comme l'indique la Figure 2.29. De plus, l'usinage de porte-substrats spécifiques 2 pouces permet d'obtenir des films de diamant avec des taux d'uniformité en épaisseurs inférieurs à 5% démontré par Saada et al. [115].

Pour la partie BEN sur iridium, l'usinage de porte-substrats spécifiques 5x5mm^2 ainsi que l'adaptation du système de polarisation ont permis la formation des domaines [123]. Cependant, une inhomogénéité des domaines est présente sur l'échantillon $Ir/SrTiO_3$ comme mentionnée dans la partie 2.2 avec les conditions d'Anthony Chavanne. Une phase d'optimisation du réacteur MPCVD DIADEME est nécessaire pour obtenir les caractéristiques d'homogénéité et de reproductibilité comme pour la synthèse du diamant sur silicium. Le Tableau 2.5 donne un résumé de ces deux projets.

Projets	Procédé	Caractéristiques	Applications
NCD/Si	BEN	Forte densité de nucléation du diamant et homogénéité 2 pouces	SOD (Silicon-On-Diamond)
domaines/Ir	BEN	Densité de domaines permettant l'épitaxie du diamant	Détecteur (ex. dosimètre)

Tableau 2.5 – Projets réalisés à partir du réacteur MPCVD DIADEME.

2.3.2 Optimisation du réacteur MPCVD DIADEME pour la nucléation par polarisation sur iridium

L'objectif de cette partie est de fiabiliser le réacteur MPCVD DIADEME ainsi que le procédé de nucléation pour l'obtention des domaines sur l'ensemble de la surface de l'iridium 5x5mm^2. Grâce aux connaissances et aux savoir faire du laboratoire LCD, j'ai choisi d'améliorer **la reproductibilité du positionnement de l'échantillon** au sein du réacteur afin que les échantillons soient exposés au plasma de façon reproductible lors de chaque procédé. Pour **l'homogénéité des domaines sur 5x5mm^2**, j'étudierai l'influence de la géométrie du porte substrat sur la gaine cathodique lors de l'étape de BEN. Enfin, **la fiabilité et l'homogénéité du procédé** seront quantifiées après une courte croissance.

2.3.2.1 Contrôle de positionnement de l'échantillon

Positionnement en z

À partir du système de translation et d'un moteur pas à pas, le contrôle en z du porte substrat par rapport au plasma se fait de façon visuelle. A l'aide d'une règle millimétrique fixée à la platine du translateur (cf. Figure 2.31 (a)), la précision du positionnement est égal à $\pm 0,5mm$. Afin d'améliorer ce contrôle de la hauteur, j'ai réalisé un système d'ascenseur. Celui-ci est composé d'un laser présent sur le translateur et de trois photodiodes fixées sur une platine correspondant chacune à un niveau au sein du réacteur.

Ce système est automatisé à l'aide d'un contrôleur logique de type Crouzet. Cet ensemble décrit par la Figure 2.31 (a) permet donc de positionner de façon reproductible le porte substrat et l'échantillon par rapport au plasma avec une précision au pas près à pression constante dans le réacteur (cf. $<10^{-6}$mbar étape 0 du Tableau 2.3). De plus, deux autres positions du porte substrat sont possibles permettant de réaliser soit un transfert de l'échantillon vers l'ensemble UHV ou soit une entrée/sortie de l'échantillon par une ouverture de type 2 pouces (cf. Figure 2.29).

Positionnement dans le plan

Un effort a été fait pour centrer le porte substrat ainsi que l'échantillon à l'intérieur de l'enceinte comme l'indique la Figure 2.31 (b). Actuellement, les porte-substrats sont empilés les uns sur les autres de façon visuelle. L'écart en position dans le plan a été estimé à $\pm 4mm$. La solution qui a été retenue est de réaliser un centrage mécanique lors de l'usinage des différentes pièces composant le porte substrat. Par cette méthode, l'échantillon de type 5x5mm^2 est centré à $\pm 0,1mm$ dans le plan du plateau sur lequel le porte substrat est lui-même centré (réalisation des pièces à l'atelier Iramis par Sylvain Foucquart).

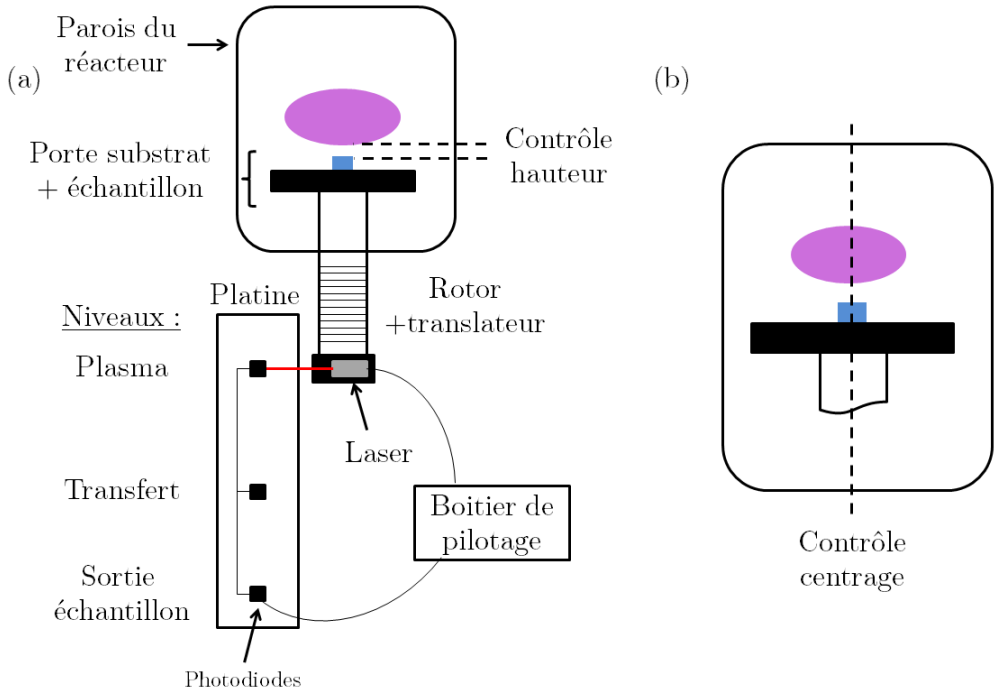


FIGURE 2.31 – (a) Contrôle de la hauteur de l'échantillon par un système d'ascenseur assisté par laser et (b) contrôle du centrage de l'échantillon par ajustement mécanique du porte substrat par rapport au plasma.

2.3.2.2 Modification de la géométrie du porte substrat pour l'homogénéisation

Comme il a été décrit dans la partie 2.2.1.2, la gaine cathodique induite par la polarisation du porte-substrat lors de l'étape de BEN joue un rôle clé dans la nucléation. À partir du travail de thèse de Mathieu Lions, la corrélation entre la localisation de la gaine et la nucléation du diamant sur silicium a été vérifiée [7]. Cette gaine est localisée sous la lueur intense plus facilement observable à partir d'un substrat deux pouces comme

l'indique la Figure 2.32.

Dans notre cas, l'hypothèse émise est que l'inhomogénéité des domaines à la surface de l'iridium peut être due à cette gaine cathodique. Pour rappel, la nucléation des domaines se fait préférentiellement en bordure de l'échantillon $Ir/SrTiO_3$ (cf. Figure 2.26). Sachant que la taille des échantillons est de $5x5mm^2$, il est difficile de localiser la gaine cathodique à cette échelle lors de l'étape de BEN. La solution est de quantifier l'intensité lumineuse globale du plasma et de la gaine à la surface de l'échantillon par photographie.

A partir d'une photo numérique du porte substrat lors de l'étape de BEN, Anthony Chavanne a réalisé un traitement d'image permettant la décomposition en 16 couleurs des différentes zones d'intensité du plasma. Sur la Figure 2.33 (a), on constate qu'il existe une inhomogénéité de cette intensité lumineuse du plasma aux abords de l'échantillon. Notamment, on retrouve une zone circulaire centrale de couleur orange correspondant à une forte densité du plasma.

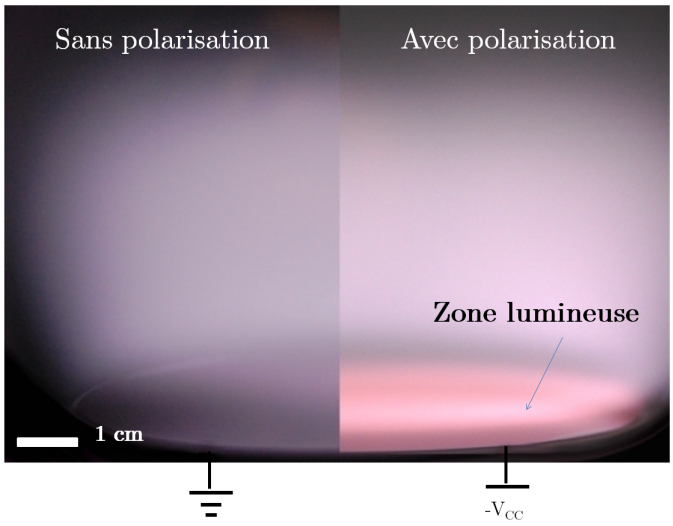


FIGURE 2.32 – (a) Image sans et avec polarisation d'un substrat deux pouces exposé à un plasma H_2/CH_4 [7].

Comme il a été mentionné auparavant, le centre de l'échantillon est dépourvu de domaine ce qui peut être expliqué par cette trop forte densité du plasma au centre induisant une fort bombardement ionique. J'ai donc mené une étude géométrique de porte-substrat en couplant l'analyse d'image du plasma comme Anthony Chavanne. Le but est d'homogénéiser l'intensité du plasma et donc celle de la gaine à la surface de l'échantillon. L'usinage des différents porte-substrats a été réalisé par Sylvain Foucquart à l'atelier Iramis (cf. Tableau 2.6).

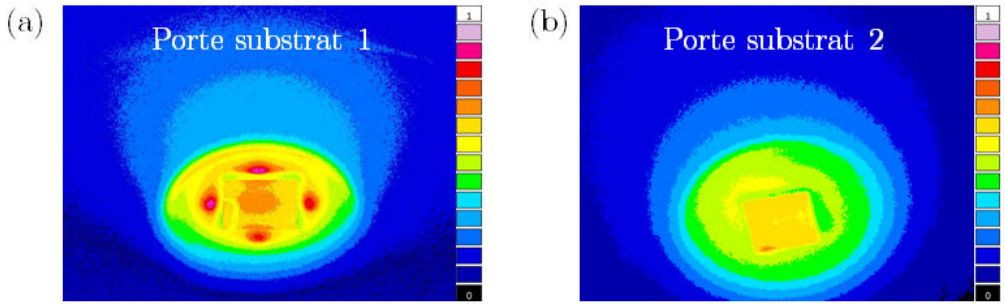


FIGURE 2.33 – Imagerie de l'intensité du plasma lors de l'étape de BEN à la surface (a) du porte substrat 1 [13] et (b) porte substrat 2 développé lors de cette thèse.

Comme l'indique la Figure 2.33 (b), une nouvelle géométrie du porte-substrat permet de minimiser cet effet. Après une étape de croissance, la surface de l'iridium est quasi couverte de diamant hétéroépitaxié (cf. Figure 2.34 (a)). Sachant qu'il existe une corrélation entre les domaines et la croissance du diamant hétéroépitaxié, l'utilisation du porte substrat 2 a permis d'obtenir un recouvrement quasi total de la surface de l'iridium par les domaines. Le taux de recouvrement de la surface épitaxiée en diamant observable par MEB est homogène (cf. Figure 2.34 (b)). La surface couverte atteint environ 16mm^2. Des mesures ellipsométriques ont été réalisées en quatre points démontrant aussi que le film de diamant quasi coalescé est homogène en épaisseur (cf. Figure 2.34 (c)). L'épaisseur moyenne du film diamant est de $129 \pm 2nm$ après une heure de croissance. Le Tableau 2.6 résume les caractéristiques des trois porte-substrats.

Nom du porte-substrat	**Année de réalisation**	**Caractéristique**	**Après l'étape de BEN sur Ir 5x5mm^2**
1	2010	gaine inhomogène	$B_{Ir}(+++)$ et CdI / domaines inhomogènes
PS_{Int}	2012	gaine moins intense et inhomogène	$B_{Ir}(+)$ et absence de CdI / domaines inhomogènes
2	2013	gaine homogène	domaines homogènes

Tableau 2.6 – Récapitulatif des porte-substrats utilisés au cours de la thèse ($B_{Ir}(+/+++)$: billes d'iridium (peu/beaucoup) ; CdI : cristaux de diamant isolés).

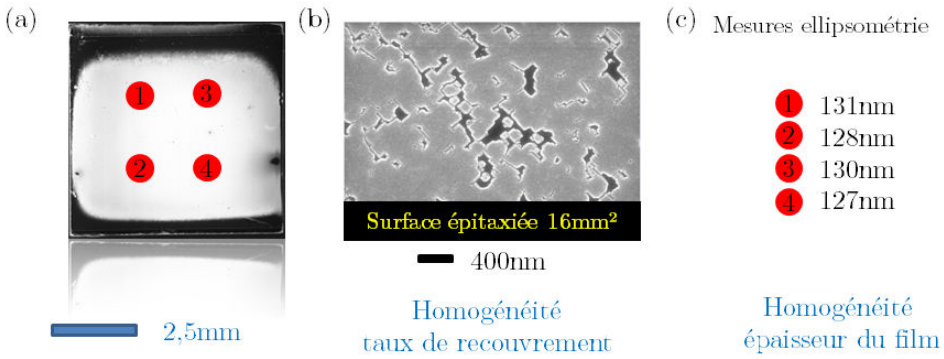


FIGURE 2.34 – (a) Échantillon de diamant hétéroépitaxié sur $Ir/SrTiO_3$ après optimisation du porte substrat, (b) image MEB représentative du taux de recouvrement de l'ensemble de la surface de l'échantillon (recouvrement de $16mm^2$) et (c) quatre points de mesure par ellipsométrie de l'épaisseur du film de diamant hétéroépitaxié sur $Ir/SrTiO_3$.

La maîtrise de la localisation de la gaine cathodique est donc un paramètre essentiel lors de l'étape de BEN. La géométrie du porte substrat influence l'homogénéisation de la gaine à la surface de l'échantillon. L'hypothèse émise précédemment est validée. Lors de l'étape de BEN, il y a corrélation entre la position de la gaine cathodique et les zones de diamant épitaxiées à la surface de l'iridium.

2.3.2.3 Fiabilisation du procédé de nucléation

Système de polarisation

Lors de l'étape de BEN, le porte substrat est polarisé négativement comme l'indique la configuration A de la Figure 2.35 (a). Un câble de polarisation, isolé électriquement des parois du réacteur, est fixé à l'arrière du plateau passant au centre du piston de translation. Une contre électrode est présente afin de contrôler le courant circulant durant l'étape de BEN. Celle-ci permet de s'affranchir de l'augmentation de la résistance des parois du réacteur lors des croissances riches en méthane comme le décrit Mathieu Lions dans sa thèse [7]. Cette configuration utilisée par Anthony Chavanne comporte deux inconvénients pouvant entraîner l'arrêt du réacteur :

- la détérioration de la fibre de verre par les cycles thermiques après plusieurs plasmas. Celle-ci devient cassante et entraîne une non-isolation électrique du câble de polarisation par rapport aux parois du piston (risque d'arc électrique durant l'étape de BEN).
- Le décrochage du câble de polarisation au niveau du plateau suite à un enroulement de celui-ci durant des croissances utilisant la rotation du porte substrat.

Si l'un de ces deux cas se produit, le réacteur est mis à l'arrêt pour la procédure dite

de « dépistonnade » pour une durée de plusieurs jours. La partie basse du réacteur doit être entièrement démontée afin d'accéder à tout le système de polarisation résidant au sein du piston avec l'ensemble plateau et porte substrat.

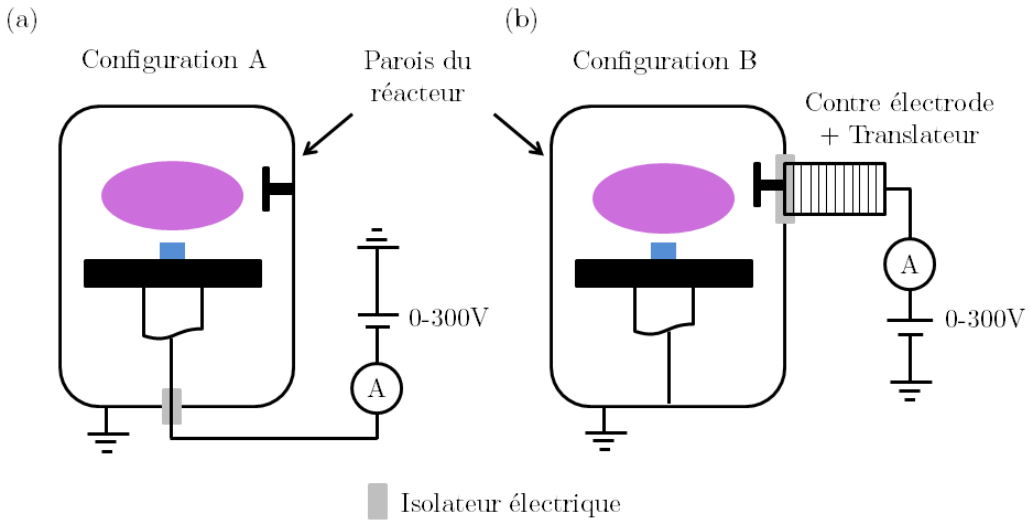


FIGURE 2.35 – (a) Polarisation négative à partir du porte substrat (Système A) et (b) Polarisation négative à partir d'une contre électrode montée sur un translateur (Système B).

La solution mise en place pour fiabiliser le système de polarisation est représentée par la Figure 2.35 (b). La configuration B consiste à isoler électriquement la contre électrode existante par rapport aux parois du réacteur. Afin de conserver une tension négative et d'attirer les espèces ioniques positives à la surface de l'échantillon, le circuit de polarisation est appliqué à la contre électrode. Cette configuration possède un nouvel avantage. La contre électrode est fixée à un translateur. Ainsi, la distance entre la contre électrode et le porte substrat peut être ajustée.

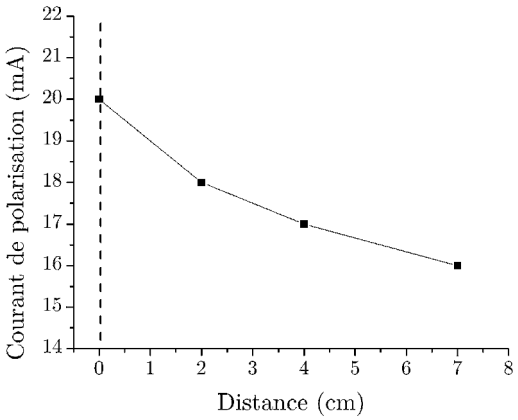


FIGURE 2.36 – Évolution du courant mesuré durant l'étape de BEN en fonction de l'éloignement de l'électrode du système de polarisation.

Cette configuration permet de moduler le courant à tension constante lors de l'étape de BEN. La courbe de la Figure 2.36 montre l'évolution du courant affiché par le générateur de tension lors de l'étape de BEN en fonction de l'éloignement de l'électrode par rapport aux parois du réacteur.

Recablage et interfaçage du réacteur MPCVD DIADEME

La deuxième fiabilisation correspond à la sécurisation électrique du réacteur MPCVD DIADEME. Comme il a été décrit précédemment, ce type de réacteur expérimental a été développé au cours de nombreuses années. Afin de diminuer l'encombrement et le risque électrique, un recablage aux normes et un nouvel interfaçage du réacteur ont été réalisés. Cette fiabilisation permet un meilleur contrôle des paramètres plasma assisté par ordinateur et des instruments de mesures (pyromètre, interféromètre laser, ascenseur, rotation). Ce point est important pour obtenir une reproductibilité du procédé de nucléation. Ce travail réalisé par Guillaume Palissier, Samuel Saada et moi-même a entraîné un arrêt du réacteur durant 4 mois. Cette initiative d'ergonomie de l'environnement du réacteur facilitera son futur déménagement vers la plateforme Nano-Innov de façon « plug and play ».

2.3.3 Quantification de l'homogénéité et la reproductibilité du procédé de nucléation

Suite à l'ensemble de toutes ces optimisations apportées au réacteur DIADEME mais aussi à la maîtrise du dépôt d'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$, il est possible d'obtenir des domaines homogènes après l'étape de BEN sur 5x5mm^2. Après une étape de croissance,

le diamant hétéroépitaxié est localisé dans les zones où se situaient les domaines après le procédé de nucléation comme indiqué dans le chapitre 1 § 1.1.1.2. En vue de l'application pour la dosimétrie, la quantification de l'homogénéité et la reproductibilité du procédé de nucléation est nécessaire. Le Tableau 2.7 comprend six échantillons provenant des différentes séries de dépôts d'iridium sur $SrTiO_3$. Tous ces échantillons ont subi 40 minutes de BEN en utilisant la configuration B du système de polarisation ainsi que la nouvelle géométrie de porte substrat. L'ensemble des paramètres expérimentaux du réacteur MPCVD DIADEME tels que la puissance micro-ondes, la pression, la température et le courant durant le procédé BEN sont équivalents pour tous ces échantillons.

	Dépôt Ir					
	Série N°1	**Série N°2**	**Série N°3**			
Échantillon	@131	@718	@726	@727	@728	@729
Qualité de l'iridium : rapport des pics en DRX (001)/(111)	2,7	1,1	3,4			
Après l'étape de BEN						
Taux de recouvrement des domaines (%)	28	12	66	65	66	66
Forme des domaines	circulaire	fractal	fractal	fractal	fractal	fractal
Après une courte étape de croissance						
Surface couverte par le diamant (mm^2)	16,9	16,7	16	17	16,5	11,8

Tableau 2.7 – Quantification du procédé de nucléation à partir de six échantillons (40 minutes de BEN et 30 minutes de croissance).

2.3.3.1 Taux de recouvrement des domaines sur 5x5mm^2

Sur l'ensemble des six échantillons, le taux de recouvrement des domaines après l'étape de BEN est mesuré par méthode d'analyse d'image. Dans le cas de la série N°3 du dépôts d'iridium sur $SrTiO_3$, la moyenne du taux de recouvrement des domaines est de 66%. L'homogénéité de ce taux de recouvrement égal au rapport de l'écart-type (ρ) et de la moyenne (M) est de 0,8%. Pour le cas de la série N°1 et N°2, le taux de recouvrement est très faible, inférieur à 30%. Afin d'expliquer cette différence, un critère de qualité de l'iridium doit être considéré. Ce critère se base sur le rapport des orentations Ir (001) et (111) présentes sur les diffractogrammes DRX de la partie 2.1.2. Plus le rapport est

grand et plus la qualité cristalline est bonne. Le Tableau 2.7 indique que les couches d'iridium de la série N°2 ont la plus mauvaise qualité cristalline. Cette qualité cristalline de l'iridium croît pour la série N°1, la série N°3 correspondant à la meilleure. Ce critère semble mettre en évidence que plus la qualité cristalline de l'iridium est bonne, plus le taux de recouvrement des domaines sur 5x5mm^2 augmente. Pour valider cette hypothèse, une étude complémentaire avec de nouveaux dépôts d'iridium sur $SrTiO_3$ sera nécessaire.

2.3.3.2 Forme des domaines après le procédé de BEN

Lors de cette étude de quantification du taux de recouvrement des domaines, un point surprenant est visible en comparant la forme des domaines. Dans le cas de la série N°1, les domaines ont une forme arrondie (cf. Figure 2.37 (a)) et dans les séries N°2 et N°3 (cf. Figure 2.37 (b) et (c)), les domaines sont étendus avec un contour moins bien défini. Ces deux types de domaines entraînent la croissance du diamant hétéroépitaxié. Ils ont été observés par Brescia et al. sans explications [88]. Le deuxième type de domaine porte le nom de domaine « fractal ». **Ce point particulier n'a jamais été étudié dans la littérature**.

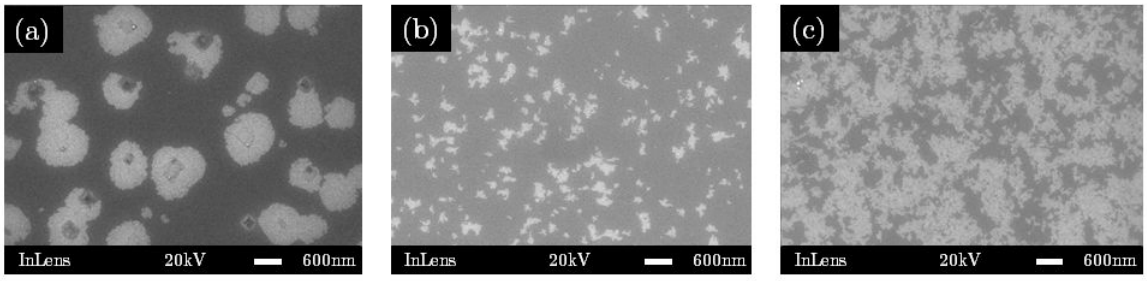


FIGURE 2.37 – Images MEB de la surface de trois échantillons correspondant à la série (a) N°1 @131, (b) N°2 @718 et (c) N°3 @727.

Dans notre cas, les observations MEB montrent la présence d'une quantité de sillons beaucoup plus conséquente pour des domaines fractals que des domaines arrondis (cf. § 4.2.2.3). Ces sillons peuvent jouer un rôle sur la nucléation des domaines à la surface de l'iridium et donc sur leur forme. Ce point sera abordé plus en détail dans le chapitre 4. Ce type d'hypothèse a déjà été mentionné dans la littérature par Kawarada et al. pour $\beta - SiC$ [122]. Sachant que la température de surface et le courant de polarisation sont équivalents lors du procédé de nucléation pour chaque échantillon, l'énergie des ions arrivant à la surface est aussi équivalente. De plus, cette forme arrondie de domaine n'a été observée que sur les 4 échantillons de la série N°1 lors de cette thèse. L'hypothèse que l'on peut émettre est que la forme des domaines lors de l'étape de BEN semble être influencée par l'état de surface de l'iridium après le dépôt. Ce paramètre est difficilement contrôlable

car il peut dépendre du flux d'iridium, de la température de l'échantillon mais aussi de la redescente en température de l'échantillon à la fin du dépôt (cf. étapes de dépôts § 2.1.2).

Une technique d'analyse permettrait peut être de discriminer cette état de surface en corrélant la présence des sillons en fonction de l'orientation cristallines de l'iridium. Cette méthode utilise la diffraction des électrons rétrodiffusés puis compare l'image MEB de la surface analysée à la cartographie de l'orientation cristalline présente (Diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD). De nombreuses études de la croissance des cristaux font appel à ce type d'outil d'analyse [130, 131].

2.3.3.3 Surface de recouvrement du diamant sur 5x5mm^2

La Figure 2.38 correspond à deux échantillons après une étape de croissance de 30 minutes observés au microscope optique. Comme cette analyse est réalisée sous éclairage LED, les zones présentant du diamant apparaissent en bleu. À partir d'un traitement d'image faisant intervenir un seuillage des zones bleutées, le calcul de la surface couverte par le diamant est possible. Pour les échantillons @727 et @729, la mesure donne respectivement 17mm^2 et 11,8mm^2 de recouvrement par rapport à 25mm^2, la surface totale des échantillons. Sur l'ensemble des six échantillons, plus de 80% des échantillons ont une surface de recouvrement moyenne de 16,6mm^2 correspondant à une homogénéité de $\frac{\rho}{M} = 2,4\%$ (rapport écart-type/moyenne).

Le pourcentage manquant peut être du à une inhomogénéité de la gaine cathodique lors de l'étape de BEN. En effet, j'ai constaté que l'intensité lumineuse du plasma à la surface de l'échantillon n'était pas homogène. La présence de points lumineux proches de l'échantillon était visible lors de l'expérience du @729. Sachant que les échantillons de $SrTiO_3$ sont découpés par scie diamant avant le dépôt de l'iridium, la taille des échantillons est en moyenne de $4,8mm \pm 0,2mm$. Cet écart entraîne une géométrie de l'échantillon non équivalente à un carré. Le centrage de celui-ci au sein du porte-substrat 5x5mm^2 provoque la présence d'un espacement. Cet espace entraîne un effet d'antenne augmentant le champ électrique de façon locale et une modification de la gaine comme le montre la simulation de Bonnauron et al. [84].

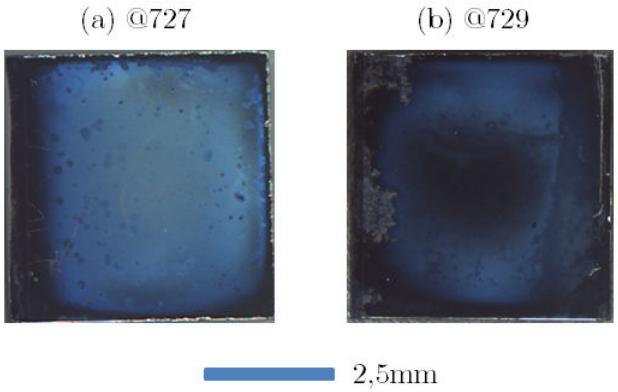


FIGURE 2.38 – Images optiques des échantillons (a) @727 et (b) @729 de la série N°3 après croissance.

Afin d'atteindre 100% de reproductibilité du procédé de nucléation, il est nécessaire de maîtriser la découpe des échantillons et de réajuster le lamage du porte substrat pour le centrage de l'échantillon. Cette observation montre à quel point l'usinage des pièces du porte substrat a son importance.

2.3.4 Bilan

Afin de synthétiser des films de diamant hétéroépitaxié ayant tous la même qualité cristalline, l'homogénéité et la reproductibilité du procédé de nucléation doivent être maîtrisées. Au cours de la partie précédente, de nombreuses actions ont été menées au sein du réacteur MPCVD DIADEME.

Pour l'homogénéité, une étude géométrique du porte substrat a permis de contrôler la forme de la gaine cathodique lors de l'étape de BEN. Pour la reproductibilité, un effort de centrage et de positionnement de l'échantillon par rapport aux parois du réacteur a été réalisé.

Enfin, la sécurisation électrique du réacteur ainsi que la mise en place d'un nouveau système de polarisation ont augmenté la fiabilisation du procédé. L'ensemble de ces améliorations ont permis :

- Le recouvrement moyen de la surface de l'iridium par le diamant hétéroépitaxié égale à 16,5mm^2 dans 80% des cas.
- La corrélation entre la qualité cristalline de l'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$ et le taux de recouvrement des domaines.
- Sur une même série ayant une bonne qualité d'iridium, le taux de recouvrement des domaines est supérieur à 65%.
- L'utilisation d'une contre-électrode modulable en distance.

Maintenant que l'homogénéité a été atteinte, l'étude des mécanismes de nucléation

des domaines va être entreprise dans les chapitres suivants.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, deux points importants sont à souligner correspondant à :

- la mise au point et le contrôle de l'épitaxie de l'iridium sur substrat 5x5mm^2 de $SrTiO_3$(001)
- l'optimisation du positionnement de la gaine lors du procédé de nucléation BEN

Ceci montre donc la possibilité de réaliser l'ensemble des différentes étapes en vue de l'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié homogène sur iridium au sein du laboratoire LCD.

Premier point

La mise en place d'un bâti d'épitaxie pour l'évaporation de l'iridium sur $SrTiO_3$(001) permet d'être autonome sur la réalisation des films d'iridium. Le flux d'évaporation et la température de l'échantillon lors du dépôt d'iridium sont deux paramètres qui conditionnent l'épitaxie. Lors de notre étude, les meilleures valeurs de désorientations polaire et azimutale obtenues sont de 0,13° et 0,16° pour la série N°3 avec un couple de température et de flux égal à 1010°C et 1,5nm/min. Ces valeurs correspondant à l'empilement Ir/$SrTiO_3$ sont équivalentes à celles reportées dans la littérature par Hörmann et al. [53]. En perspective, deux points seraient intéressants à étudier pour connaître le gain sur la désorientation du film d'iridium. Le premier point concerne la modulation du flux d'évaporation au cours du temps.

Cette méthode est utilisée par Fischer et al. sur YSZ/Si [74]. Celui-ci commence par déposer les premiers nanomètres d'iridium avec un faible flux (0,24nm/min). Puis, la couche d'iridium est épaissie jusqu'à 150nm avec un flux plus important (1,2nm/min). Le deuxième point concerne la préparation de la surface du $SrTiO_3$ avant le dépôt. La méthode reportée par Kawasaki et al. permet de maîtriser la stoechiométrie du $SrTiO_3$ après nettoyage chimique soit terminée par SrO ou soit par TiO_2 [132]. Après trempage du $SrTiO_3$ dans une solution à pH=4,5 de NH_4F-HF et une exposition ozone de la surface sous lampe UV, la surface est terminée par des marches de TiO_2. Une telle méthode de nettoyage permet de diminuer la désorientation polaire du $SrTiO_3$(001) épitaxié sur silicium de 0,5° à 0,15° comme l'a montré Gang Niu dans sa thèse [133].

Deuxième point

L'optimisation du réacteur MPCVD DIADEME ainsi que sa fiabilisation ont permis dans un second temps la formation des domaines repartis de façon homogène sur une surface de 16,6mm^2 en moyenne à partir du procédé de nucléation BEN mis au point par Anthony Chavanne. Les paramètres qui ont permis cette homogénéité et reproductibilité correspondent au contrôle de la position de l'échantillon en z et dans le plan du réacteur par rapport au plasma et le contrôle du courant de polarisation avec la contre-électrode modulable. La reproductibilité du procédé de formation des domaines peut être encore améliorée en maîtrisant la découpe des échantillons $SrTiO_3$ 5x5mm^2 et le centrage de l'échantillon au sein du porte-substrat.

De plus, cette étude a montré l'influence de la qualité de l'iridium sur le taux de recouvrement des domaines après le BEN. En particulier, un point concernant la forme des domaines a été observé comme l'ont reporté Brescia et al. dans la littérature. Ces domaines peuvent être soit de forme circulaire ou soit de forme fractale [88]. Dans notre cas, nous supposons que la présence de sillons influence la formation des domaines fractals. C'est avec de tels domaines qu'il semble possible d'obtenir un taux de recouvrement élevé (>65% pour la série N°3). Ceci fera l'objet d'une étude détaillée au travers du chapitre 4 pour comprendre la formation et le développement des domaines à la surface de l'iridium.

À présent, ces deux points importants de l'étude vont nous permettre de mieux étudier les mécanismes de formation des domaines à la surface des échantillons d'Ir/$SrTiO_3$ 5x5mm^2. Pour cela, nous allons analyser la morphologie et la chimie de surface des domaines après l'étape de BEN grâce en particulier à la partie UHV du système DIADEME qui permet de réaliser des analyses de surface telles que la spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Chapitre 3

Analyses séquentielles de la morphologie et de la chimie de surface des domaines / Effet de l'hydrogénation plasma

Sommaire

3.1 Étude morphologique des domaines à l'échelle nanométrique 111

3.1.1 Hétérogénéités à l'intérieur des domaines observées par MEB . 111

3.1.2 Topographie d'une zone dense en domaine par AFM 113

3.1.3 Les sillons jouent-ils un rôle dans la formation des domaines ? . 116

3.1.4 Bilan 120

3.2 Chimie de surface des domaines après l'étape de BEN 122

3.2.1 Analyse nano-Auger de la chimie de surface des domaines . . . 122

3.2.2 Analyse XPS d'une zone dense en domaines 124

3.2.3 Analyse Raman 126

3.2.4 Bilan 126

3.3 Représentation schématique et carte d'identité des domaines 127

3.4 Étude chimique des effets d'un plasma d'hydrogène sur les domaines : *in situ* DIADEME/XPS et nano-Auger 129

3.4.1 Les effets de l'hydrogène atomique sur les phases du carbone . 129

3.4.2 La gravure des domaines par l'hydrogène atomique 132

3.4.3 Mise en évidence de *nuclei* de diamant après l'étape de BEN . 137

3.4.4 Bilan 148

3.5 Conclusion 149

Introduction

Dans le chapitre précédent, la fabrication de couches d'iridium épitaxié sur $SrTiO_3$ et les premiers stades de croissance d'un film de diamant hétéroépitaxié passant par la formation homogène de domaines sur 5x5mm^2 ont été présentés. Dans la littérature, cette voie d'épitaxie du diamant par domaines fait l'objet de nombreuses études depuis quelques années (cf. chapitre 1 § 1.1.2.1). Les techniques de caractérisation utilisées sont nombreuses mais le mécanisme de formation de ces domaines reste toujours en suspend. Des questions se posent telles que :

- Qu'est ce qui gouverne cette réactivité si particulière de l'iridium se traduisant par l'apparition de taches contrastées sur iridium durant le procédé BEN à la différence des autres hétérosubstrats ?
- Quel paramètre régit l'épitaxie du diamant sur iridium permettant d'obtenir des taux de recouvrement proches de 100% dans les domaines après une étape de croissance ?

Dans ce chapitre, nous allons étudier la morphologie et la chimie de surface des domaines après l'étape de BEN. Pour cela, des analyses MEB et en champ proche (AFM) à l'échelle nanométrique seront réalisées par retour sur zones. La surface de l'échantillon après cette étape de BEN sera aussi étudiée par spectroscopie de photoélectrons X en micro-faisceau (XPS) et Auger (nano-AES) avec la collaboration du Centre d'étude et de Formation des Spectroscopies de Surface à Versailles (Muriel Bouttemy). L'ensemble des résultats nous amènera à dresser une carte d'identité des domaines. Enfin, l'homogénéité des domaines sur 5x5mm^2 obtenue au chapitre 2 permettra de réaliser un travail séquentiel entre le réacteur MPCVD DIADEME et l'analyse XPS dans un environnement UHV. De plus, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'effet de l'hydrogène atomique sur les domaines après l'étape de BEN.

3.1 Étude morphologique des domaines à l'échelle nanométrique

3.1.1 Hétérogénéités à l'intérieur des domaines observées par MEB

Suite aux deux étapes précédentes (étapes de nettoyage par un plasma H_2 de la surface d'iridium et de la stabilisation en température du plasma H_2/CH_4 (cf. chapitre 2 § 2.2.2)), une étude MEB de la surface d'iridium après l'étape de BEN a été réalisée toujours selon la technique de retour sur zone à l'échelle nanométrique expliquée en Annexe A. En effet, cette nouvelle approche séquentielle entre la dernière étape du procédé de nucléation

correspondant à l'étape de BEN et l'étape de courte croissance va nous permettre d'étudier en détails les domaines. Deux tensions d'accélération ont été utilisées lors de l'analyse MEB correspondant à :

- Une tension de 20kV pour obtenir une excellente résolution latérale des contours fins des domaines ;
- Une tension de 0,5kV pour augmenter la sensibilité d'imagerie de l'extrême surface de l'échantillon.

Comme le montre la Figure 3.1 (a), les zones homogènes d'émission d'électrons secondaires correspondant aux domaines ont été observées après l'étape de BEN à 20kV. Un traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ a été appliqué afin d'isoler ces zones claires et obtenir une meilleure observation de ces domaines. Tout d'abord, un seuillage a été réalisé sur la distribution des niveaux de gris pour sélectionner les sillons et les domaines (détails en Annexe B). Deuxièmement, la routine du traitement d'image sépare les sillons des domaines en considérant un critère de taille et de forme. Troisièmement, un masque de calque rouge a été utilisé pour coloriser les domaines.

Après une courte étape de croissance de 5 minutes, l'échantillon est une nouvelle fois analysé par MEB dans les mêmes conditions d'observation que précédemment (distance de travail, tension d'accélération, luminosité et contraste). Aucune modification morphologique de la surface d'iridium n'a été constatée. La position des sillons et des billes d'iridium présents après l'étape de BEN est identique. Seul, un nouveau niveau de gris a été associé à la couleur verte après avoir réalisé le même traitement d'image que précédemment. Cette représentation correspond à l'image de la Figure 3.1 (b) et montre que les zones vertes correspondant aux domaines obtenus après l'étape de BEN (cf. Figure 3.1 (a)).

Pour une tension d'accélération très faible (0,5kV), une autre zone du même échantillon a été observée après l'étape de BEN dans laquelle un contraste hétérogène apparaît au sein des domaines. Les zones plus contrastées sont colorisées en bleu (cf. Figure 3.1 (c))

Après une étape de courte croissance de 5 minutes et le même traitement d'image, deux distributions caractéristiques de niveau de gris sont discernables. Comme représenté sur la Figure 3.1 (d), il y a la présence de domaines (de couleur rouge) et l'apparition de taches vertes. Une corrélation peut être clairement faite entre les hétérogénéités observées après l'étape de BEN qui apparaissent en bleu (cf. Figure 3.1 (c)) et l'emplacement des zones vertes après la croissance courte (cf. Figure 3.1 (d)).

Une cartographie de la surface par analyse nano-AES confirme la présence de la phase diamant après une étape de croissance si courte de 5 minutes (Annexe C). Brescia et

al. confirment par TEM qu'après seulement 5 secondes de croissance, il est possible d'observer le diamant que l'on ne distingue pas après l'étape de BEN [91] (cf. chapitre 1 § 1.2.2.2). Sachant que les domaines conduisent à la formation de diamant hétéroépitaxié (chapitre 1 § 1.1.1.3), ces zones vertes correspondent donc à la présence de nanocristaux de diamant après l'étape de courte croissance. Les hétérogénéités au sein des domaines (cf. taches bleues Figure 3.1 (c)) peuvent être corrélées à la présence de plusieurs phases de carbone ayant des rendements d'émission secondaire différents. Leur colocalisation avec les nanocristaux de diamant épitaxié (cf. Figure 3.1 (d)) indique la présence de précurseurs ou *nuclei* de diamant avant l'étape de croissance.

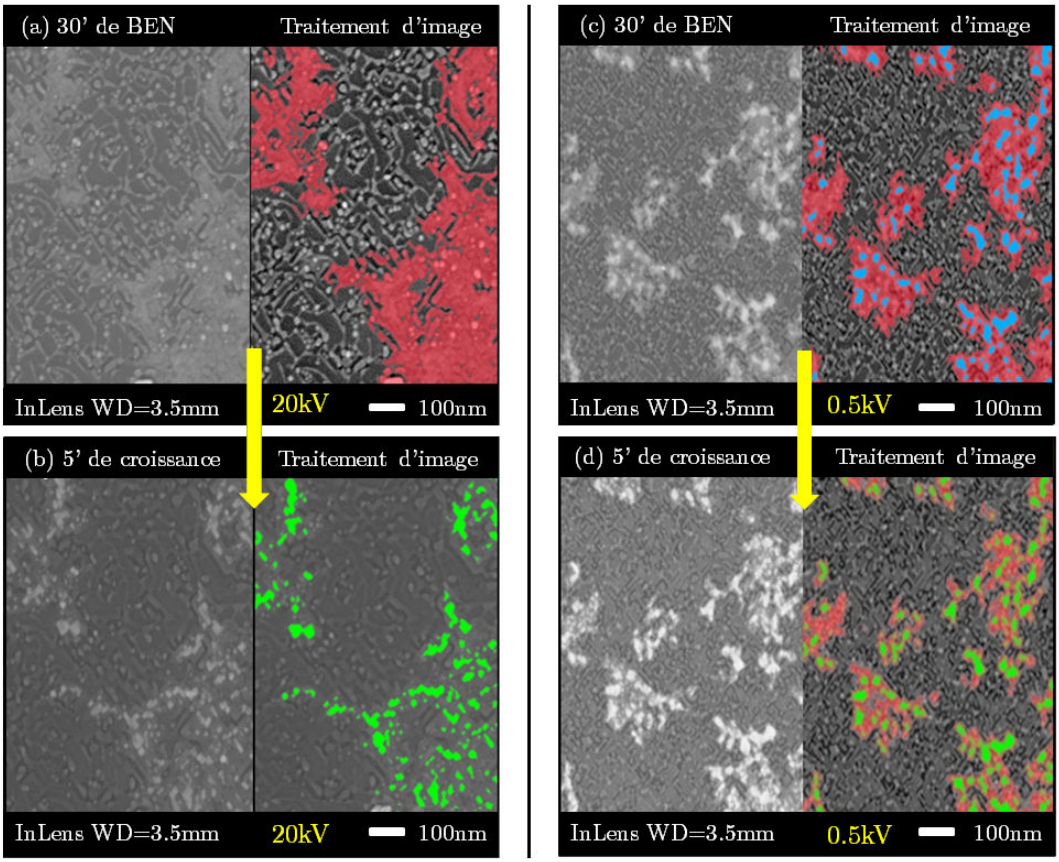


FIGURE 3.1 – Deux zones observées après 30 minutes de BEN (première ligne) et après une courte croissance de 5 minutes (seconde ligne) par MEB à différentes tensions d'accélération : 20 kV pour (a) et (b), 0,5 kV pour (c) et (d), respectivement.

3.1.2 Topographie d'une zone dense en domaine par AFM

Comme cela sera présenté dans le chapitre 4, les domaines évoluent au cours du temps jusqu'à leur coalescence. Pour faciliter le repérage de zone, l'étude suivante a été donc menée sur un des premiers échantillons comportant des zones denses en domaines mais

non homogènes (cf. Figure 2.26) afin de mesurer leur topographie par AFM. Ce même échantillon sera utilisé pour l'analyse chimique de surface dans la partie suivante 3.2.

Comme l'indique la Figure 3.2 (a) et (b), **la corrélation MEB/AFM sur la même zone** permet d'effectuer les mesures de profils de hauteur sur les parties présentant un contraste clair correspondant aux domaines observés au MEB. Les zones foncées présentes sur les deux images correspondent aux surfaces de l'iridium non couvertes par des domaines. Après plusieurs mesures de profils réalisés sur les images AFM (cf. Figure 3.2 (c)), une hauteur moyenne de $8,5 \pm 0,4$ nm a été extraite. L'écart moyen arithmétique par rapport à la ligne moyenne de la rugosité (RMS) est de 0,7nm. Cette hauteur correspond à la hauteur totale du domaine et des sillons.

Dans une zone dépourvue de domaines, une hauteur moyenne de $1,7 \pm 0,3nm$ a été mesurée correspondant à la hauteur des sillons (cf. Figure 3.3). Nous supposons que ces sillons recouvrent toute la surface (cf. Figure 3.8). En faisant la différence de ces deux épaisseurs mesurées précédemment, nous pouvons déduire une hauteur de 6,8nm associée à l'épaisseur d'une couche mince déposée sur la surface d'iridium rugosifié. La présence de cette couche mince sera confirmée par une analyse XPS décrite plus en détail dans la section suivante 3.2.1.

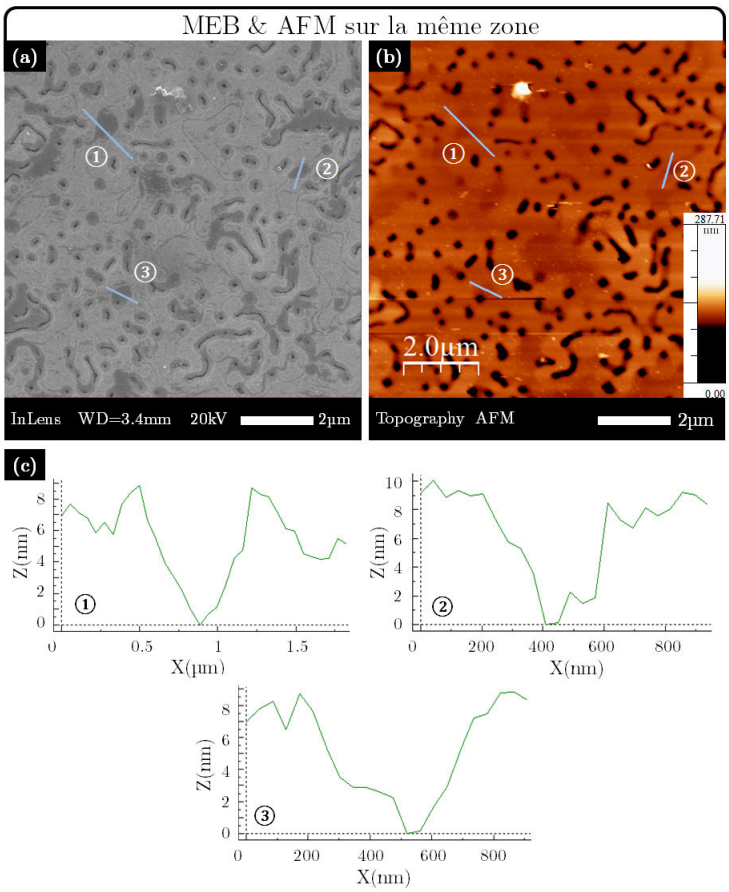


FIGURE 3.2 – Corrélation entre (a) image MEB et (b) image AFM d'une même zone montrant des domaines après l'étape de BEN ; (c) profils réaisés sur l'image AFM.

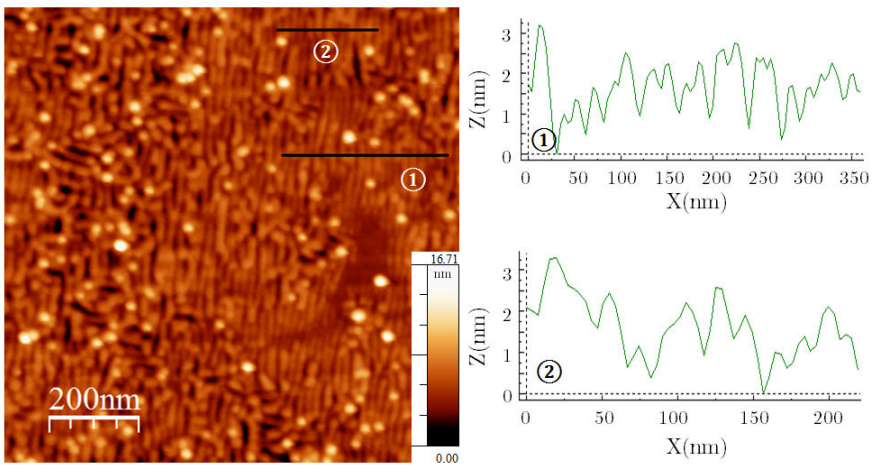


FIGURE 3.3 – Image AFM et profils des sillons observés à la surface d'iridium dans une zone dépourvue de domaines après l'étape de BEN.

3.1.3 Les sillons jouent-ils un rôle dans la formation des domaines ?

Comme il a été mentionné dans le chapitre 2 § 2.2.2.4, l'étape de BEN entraîne un changement de la morphologie de surface de l'iridium observable au MEB. Ici, nous allons nous intéresser plus en détails aux sillons correspondant à des structures nanométriques organisées de façon régulière à la surface de l'iridium induits par le bombardement ionique lors de l'étape de BEN.

3.1.3.1 Sandblasting : phénomène d'ondulation

Avant de s'intéresser aux sillons présents à la surface de l'iridium après l'étape de BEN, montrons que ces structures analogues peuvent être observées dans d'autres domaines. En effet, le phénomène « Sandblasting » ou phénomène d'ondulation peut être observé au quotidien sur des dunes de sable, des nuages dans le ciel mais aussi dans le domaine de la recherche avec la nanostructuration des surfaces. La direction du vent ou l'angle d'incidence du faisceau d'ions par rapport à une surface induit des formes caractéristiques appelées vaguelettes comme l'indique la Figure 3.4. Lorsqu'un défaut (marche atomique, lacune) est présent à la surface, celui-ci entraine un changement de direction des ondulations se propageant parallèlement par rapport à celui-ci (cf. direction de propagation depuis le défaut = flèche jaune Figure 3.4 (b)).

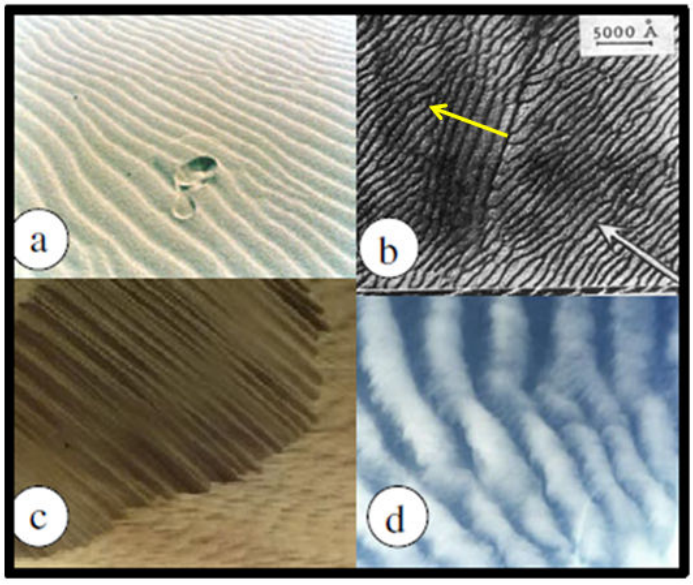


FIGURE 3.4 – Phénomène d'ondulation (a) et (c) dans un désert australien ou sur deux flancs de dunes dans le désert algérien dû au vent, (b) à la surface du verre après 6h de bombardement ionique à 45° (flèche blanche) et (d) dans un ciel dont les nuages sont les sommets du au courant d'air froid et sec (creux dus au courant d'air chaud et humide) [134].

Si l'on se focalise sur le cas des surfaces métalliques (cuivre, aluminium ou platine [135, 136, 137]), ces études montrent que ces motifs sont basés sur la réorganisation des atomes et des lacunes (cf. Figure 3.5) activés thermiquement par le bombardement ionique comme le décrit le modèle de Sigmund [138] et vérifié par Chason et al. [139].

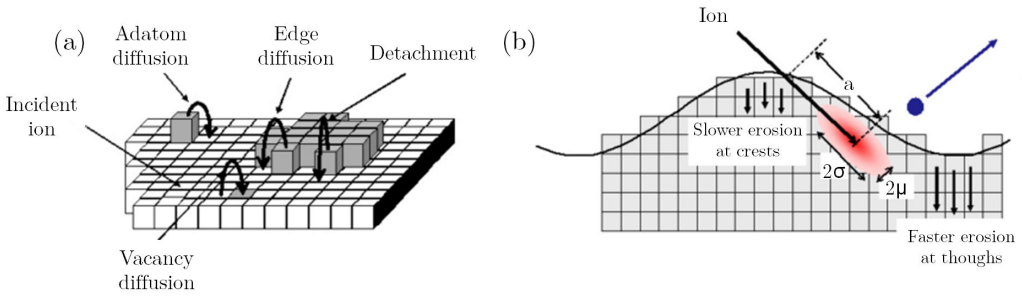


FIGURE 3.5 – (a) Exemples de transition associés à certains processus cinétiques de surface ; (b) représentation schématique du processus de pulvérisation utilisé dans le modèle de Sigmund [138].

Rusponi et al. reportent que deux phénomènes de surface sont en compétition : la diffusion de surface et la pulvérisation [140]. En effet, si l'on fixe les paramètres suivant tels que le flux, la température de surface, l'énergie des ions mais que l'on fait varier l'angle d'incidence du faisceau d'ions sur un métal cubique, le phénomène de diffusion prédomine et entraîne des ondulations suivants des axes cristallographiques préférentiels à faible angle d'incidence. Cependant, lorsque l'angle critique est atteint, le phénomène de pulvérisation prédomine afin d'orienter les ondulations parallèlement au flux.

Ceci peut être aussi observé lorsque l'on fixe le flux avec un fort angle d'incidence et que l'on augmente la température de surface de 100 à 550K. Les ondulations suivent le flux (pulvérisation) et lorsque la mobilité des adatomes est grande à haute température, elles choisissent les orientations préférentielles du substrat (diffusion). Sachant que le platine et l'iridium ont des comportements voisins sous irradiation (numéro atomique Z_{Pt}=78 et Z_{Ir}=77), ces phénomènes de pulvérisations et d'érosions peuvent aussi se produire sur des surfaces d'iridium.

3.1.3.2 Les sillons à la surface de l'iridium

Comme nous l'avons décrit précédemment, la topographie de ces motifs de surface dépend de nombreux paramètres tels que l'angle d'incidence du flux d'ions, sa distribution en énergie mais aussi la température du substrat. Dans notre cas, la surface d'iridium exposée à un plasma H_2/CH_4 sous polarisation au sein du réacteur MPCVD subit également des phénomènes de diffusion et de pulvérisation. La zone gouvernant la trajectoire, le flux et l'énergie des ions jusqu'à leurs impacts à la surface correspond à la gaine cathodique décrite au chapitre 1 Figure 1.28. Le bombardement ionique entraîne des modifications de surface qui sont majoritairement des sillons.

La Figure 3.6 représente différentes zones de l'échantillon allant du centre (a) vers le bord (c) après l'étape de BEN. On constate que la forme et l'orientation des sillons évoluent. Les bords de l'échantillon induisent un effet de pointe pour le champ électrique lors de la polarisation (cf. chapitre 2 § 2.3.2.2). La distribution angulaire et énergétique des ions arrivant à la surface ne sont pas homogènes entre le bord et le centre. Zhang et al. utilisent cet effet pour la synthèse de feuillets de graphène orientés à partir d'une géométrie spécifique de porte-substrat [86]. La géométrie du porte substrat n'est pas le seul paramètre qui influe sur la forme des sillons.

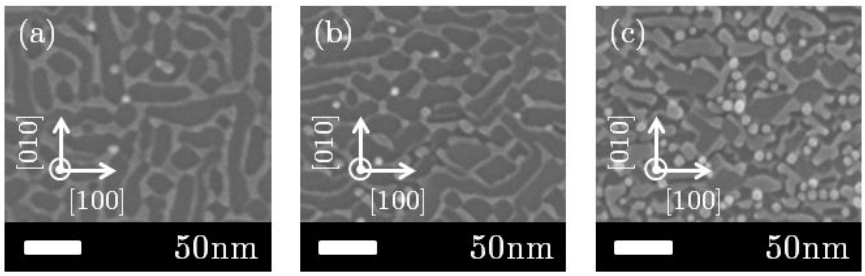


FIGURE 3.6 – Images MEB de différentes formes de sillons sur un même échantillon d'Ir/$SrTiO_3$ allant du centre (a) vers le bord (c).

En effet, ces sillons sont dépendants aussi de la variation en concentration de méthane (0,5-20%) mais aussi de la tension de polarisation (125-200V) [72, 82]. Lorsqu'il y a présence de défauts de surface, ces motifs changent de direction de propagation le long des terraces de la surface d'iridium comme représenté par la flèche jaune sur la Figure 3.7. Cependant, ces sillons sont majoritairement orientés suivant les directions [100] et [010] comme indiqué sur la Figure 3.8 (a) et reporté dans les publications suivantes [51, 123].

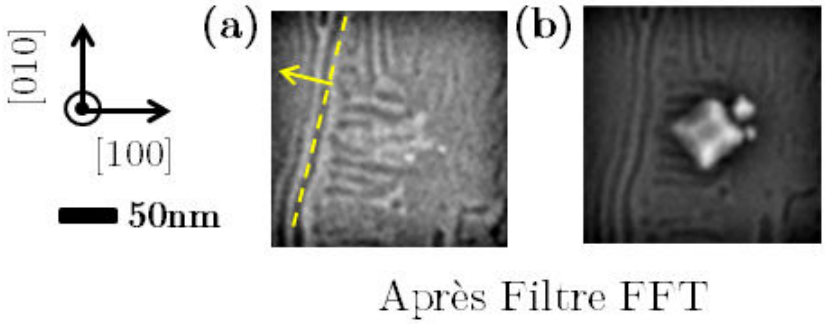


FIGURE 3.7 – Images MEB d'un domaine (a) après l'étape de BEN (30 minutes) et (b) après 15 minutes de croissance montrant la présence de cristaux de diamant épitaxiés à 45° des sillons à la surface de l'iridium. La flèche jaune indique la propagation des sillons parallèlement à la marche représentée en pointillé jaune.

La Figure 3.8 met en avant, après ajustement de la luminosité et du contraste de l'image MEB, la présence de sillons visibles à l'intérieur des domaines. De plus, selon nos observations statistiques des images MEB après l'étape de polarisation, aucun domaine n'a été observé sans la présence de sillons. Ainsi, les sillons sont susceptibles d'être nécessaires mais pas suffisants pour former des domaines à la surface de l'iridium. Après l'étape de BEN, une étape de croissance de 15 minutes a été appliquée et confirme la formation de diamant hétéroépitaxié à l'emplacement exact des domaines observés auparavant et dans lesquels les sillons sont présents (cf. Figure 3.7). Ces sillons n'évoluent pas lors de l'étape de croissance. Après observation des images MEB, comme indiqué par la Figure 3.7 (b), les cristaux de diamant croissent à 45° par rapport à la direction [100] du sillon. Cette direction [011] est en lien avec la relation d'épitaxie du diamant sur iridium.

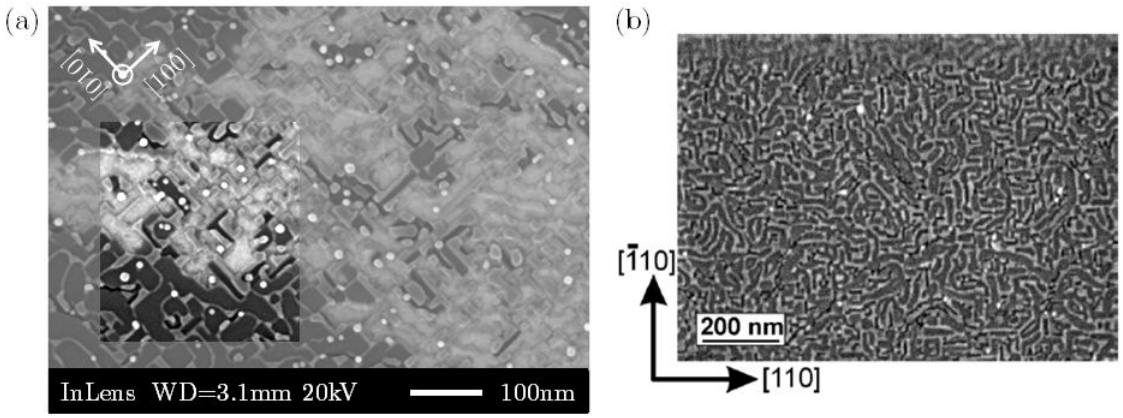


FIGURE 3.8 – (a) Image MEB de la surface de l'iridium après l'étape de BEN avec des sillons mis en évidence. La luminosité et le contraste ont été ajustés pour montrer la présence de sillons dans les domaines ; (b) orientation préférentielle des sillons observée par Hörmann et al. [51].

3.1.4 Bilan

Deux points sont à retenir de cette étude morphologique à l'échelle nanométrique des domaines menée par MEB et AFM :

– **Aucun domaine sans la présence de sillons n'a jamais été observé**

Cette absence peut indiquer une forte corrélation entre la présence de sillons et la formation de domaines. La présence de sillons semble être nécessaire mais non suffisante pour l'apparition de domaines. Nous pensons qu'ils peuvent agir comme des canaux pour faciliter la sursaturation du carbone par diffusion des espèces à la surface afin d'induire des sites préférentiels de nucléation pour le diamant. Une telle hypothèse a déjà été proposée par Kawarada et al. pour des substrats de β - SiC après l'étape de BEN [38]. La présence de saillies de β - SiC, qui ressemblent fortement à des sillons et qui sont nommés rainures, permettent d'induire la croissance du diamant hétéroépitaxié suivant le mode Volmer-Weber.

– La **localisation des sites de *nuclei* de diamant** après l'étape de BEN à l'intérieur des domaines par MEB

Selon la littérature, un facteur de 300 a été rapporté entre le rendement SE (Émission Secondaire) du diamant et celui du carbone amorphe pour une tension d'analyse de 0,5 kV [141]. La colocalisation entre les hétérogénéités observées après l'étape de BEN dans les domaines et les nanocristaux de diamant après l'étape de croissance suggère fortement la présence de *nuclei* de diamant avant l'étape de croissance. Ces *nuclei* sont très probablement situés à l'interface avec l'iridium, sachant que c'est une condition nécessaire pour obtenir l'hétéroépitaxie du diamant avec la maille de l'iridium.

Pour finir, une étude réalisée par Gsell et al. va dans le sens de cette hypothèse [124]. Ils observent que les domaines correspondant aux zones de forte émission secondaire observées par MEB deviennent sombres suite à un recuit supérieur à 1000˚C de la surface d'iridium après polarisation comme l'indique la Figure 3.9 (e).

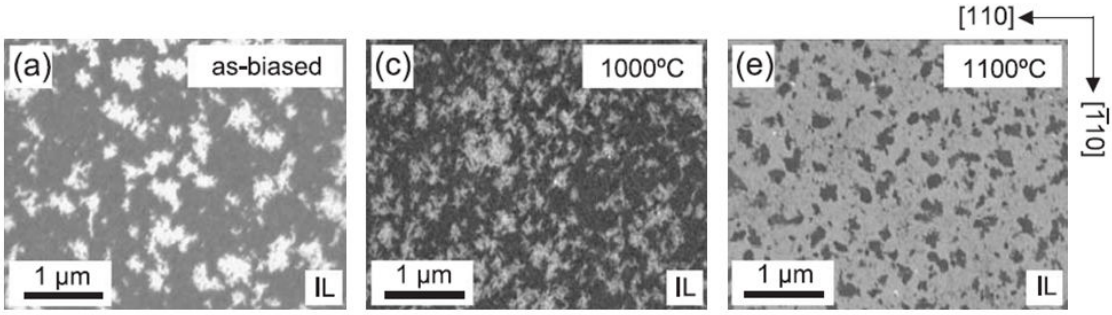


FIGURE 3.9 – Images MEB de la surface de l'iridium (a) après l'étape de BEN et deux étapes de recuit à 1000˚C et 1100˚C respectivement (c) et (e) [124].

Cette réduction de contraste peut être due à la transformation des *nuclei* de diamant en oignons de carbone par voie thermique. Une telle température peut provoquer en effet une graphitisation de surface progressant vers le coeurs des *nuclei* de diamant. Le phénomène a déjà été observé au laboratoire LCD après 8h de recuit sous UHV sur des nanoparticules de diamant de détonation de 5nm par Petit et al. [142] comme l'indique la Figure 3.10.

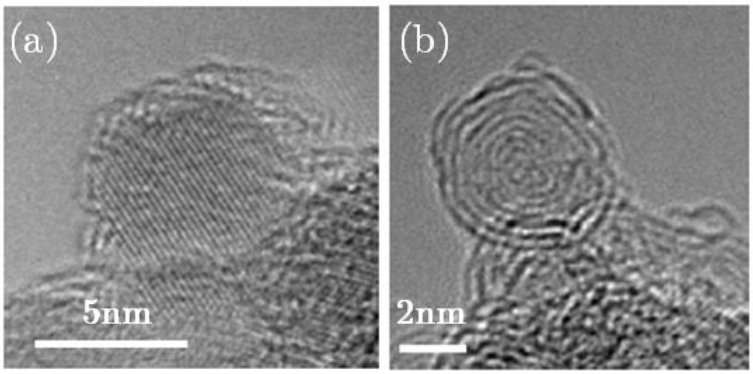


FIGURE 3.10 – Images HRTEM (a) d'un nanodiamant de détonation et (b) d'un oignon de carbone après 8h de recuit [142, 143].

Après avoir étudié la topographie des domaines, nous allons à présent nous intéresser à l'étude chimique de la surface d'iridium après l'étape de BEN par XPS (taille de sonde 50μm) et nano-Auger (taille de sonde 10nm). Ces deux techniques complémentaires permettent :

- pour le nano-AES de discriminer les deux hybridations sp^2/sp^3 du carbone à l'échelle nanométrique et de façon ponctuelle et avec une profondeur de sonde inférieure à 3nm
- pour l'XPS de sonder un volume beaucoup plus grand (profondeur inférieure à 7nm) mais avec une sensibilité plus faible par rapport au nano-AES

Ceci est très utile dans notre cas pour essayer de mettre en évidence la présence des *nuclei* de diamant.

3.2 Chimie de surface des domaines après l'étape de BEN

La Figure 3.11 représente la vue de l'échantillon qui a déjà été analysé lors de la mesure topographique des domaines en combinant le MEB et l'AFM. Cet échantillon non homogène présente deux zones plus ou moins denses en domaine où les analyses XPS et nano-AES ont été réalisées.

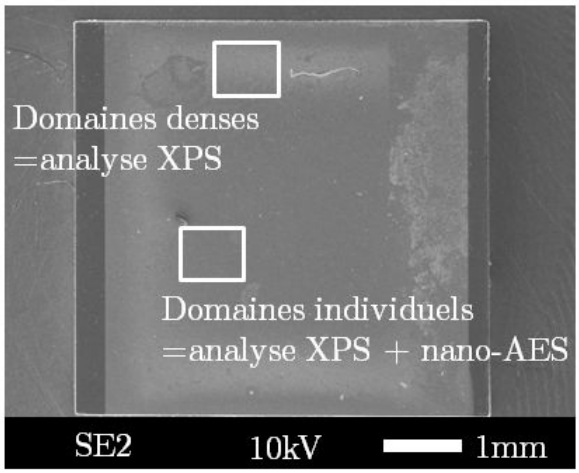


FIGURE 3.11 – Image MEB de l'échantillon Ir/$SrTiO_3$ analysé par XPS et nano-AES dans deux zones différentes.

3.2.1 Analyse nano-Auger de la chimie de surface des domaines

Afin de continuer la caractérisation des domaines à l'échelle nanométrique, l'analyse nano-Auger a donc été réalisée au Centre d'étude et de Formation des Spectroscopies de Surface à Versailles ($CEFS_2$). Cette collaboration avec Muriel Bouttemy permet de comparer la chimie de surface des zones domaines et non domaines à la surface de l'iridium après l'étape de BEN (cf. Figure 3.12 (a)).

Comme l'indique la Figure 3.12 (b), le diamant monocristallin et le HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ont été utilisés comme références sp^3 et sp^2. Au premier abord, le spectre Auger du carbone KVV de la Figure 3.12 (b) correspondant aux domaines semble très similaire au spectre de référence du diamant.

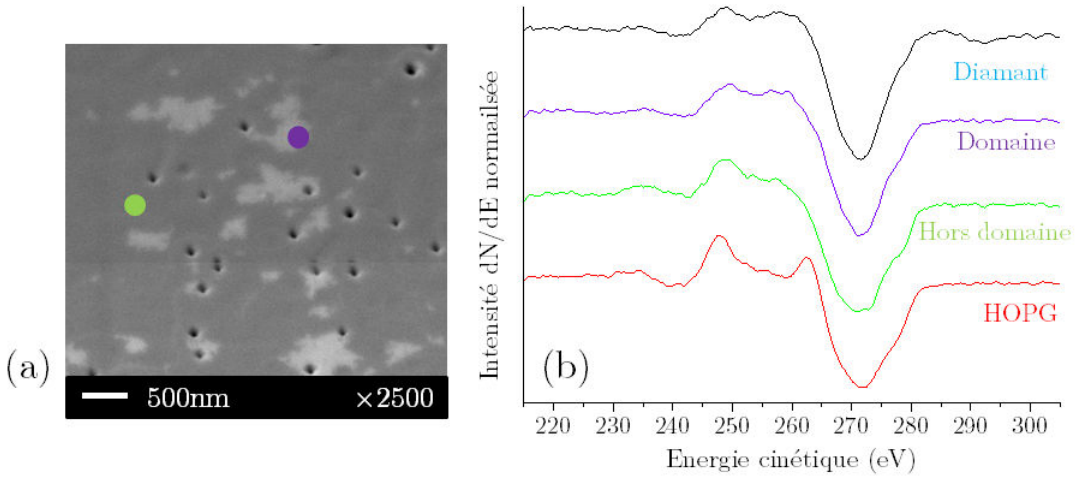


FIGURE 3.12 – (a) Localisation des points d'analyses nano-Auger à l'extérieur (en vert) et à l'intérieur des domaines (en violet) ; (b) comparaison des spectres dN/dE Auger C KVV à l'extérieur et à l'intérieur des domaines après l'étape de BEN avec ceux des références HOPG sp^2 et diamant monocristallin sp^3.

Pour permettre une meilleure interprétation de ces spectres, il est nécessaire de réaliser une dérivée seconde du signal Auger d^2N/dE^2 faisant apparaître plus de détails comme l'indique la Figure 3.13 (a).

Dans ce cas, les points d'inflexion, à savoir, A_1, A_2, A_3 et A_0 peuvent être déterminés (cf. Figure 3.13 (a)) et leur positions en énergie sont comparées par rapport au principal point d'inflexion A_0. Ces points correspondent aux différentes transitions KVV, A_0 - ηW et à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$ comme décrit dans la littérature [144]. Les différences d'énergie par rapport au point A_0 sont présentées dans la Figure 3.13 (b) pour chaque point d'inflexion. Cet histogramme démontre que les valeurs d'énergies sont équivalentes à l'intérieur et l'extérieur des domaines. En outre, ces valeurs ne correspondent pas exactement à la valeur de référence du diamant ni à celle de l'HOPG. Par contre, elles correspondent plutôt aux valeurs reportées par Constant et al. d'une couche de carbone amorphe [144].

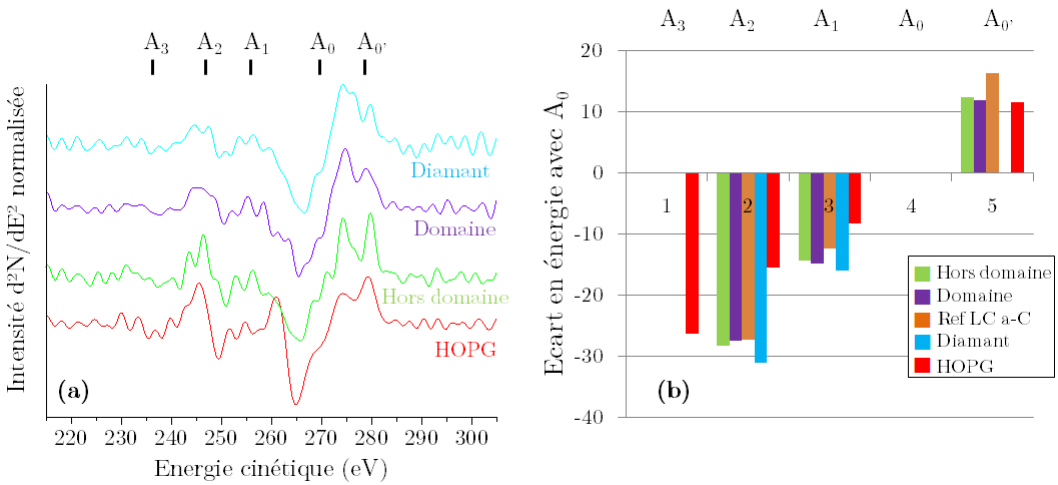


FIGURE 3.13 – (a) Comparaison des spectres d^2N/dE^2 Auger C KVV obtenues à l'extérieur et à l'intérieur des domaines après l'étape de BEN avec ceux des références HOPG sp^2 et diamant monocristallin sp^3 ; (b) Différence en énergie de chacun des points d'inflexion par rapport à A_0 pour les spectres d^2N/dE^2 [144].

L'inconvénient de cette technique d'analyse est que la profondeur de sonde est inférieure à 3nm. Si l'on veut pouvoir sonder plus profond la chimie de la proche surface et détecter les *nuclei* de diamant, nous devons utiliser l'analyse XPS.

3.2.2 Analyse XPS d'une zone dense en domaines

Le spectre global XPS de la surface dense en domaine est présenté par la Figure 3.14 (a) correspondant à une taille de sonde de 50μm. Ici, l'analyse XPS permet d'extraire les niveaux de coeur des éléments présents à la surface comme par exemple le pic C1s et Ir $4d_{5/2}$ comme l'indique la Figure 3.14 (b). Pour l'analyse XPS en dehors de cette zone dense, le pic C1s est situé à 284,2eV. Il peut être associé à une phase graphitique proche du HOPG. La position du pic C1s est égale à 284,6eV dans la zone dense en domaines.

Cette position est située entre la référence du HOPG et du diamant polycristallin (cf. Figure 3.15 (a)). Il est difficile de dire à quel type de phase carbonée correspond cette position du pic. Avec les résultats du nano-AES et la publication de Lascovich et al. [145], on peut supposer qu'il sagit de carbone amorphe. Notons que, le déplacement du pic C1s avec l'autre zone est physique. Ce n'est pas un effet de charge de la surface car la Figure 3.15 (b) montre que les pics de l'Ir4f se superposent pour les deux zones. De plus, le rapport C/Ir est plus élevé pour la zone dense en domaine égale à 3,4 contre 2,1 pour l'autre zone.

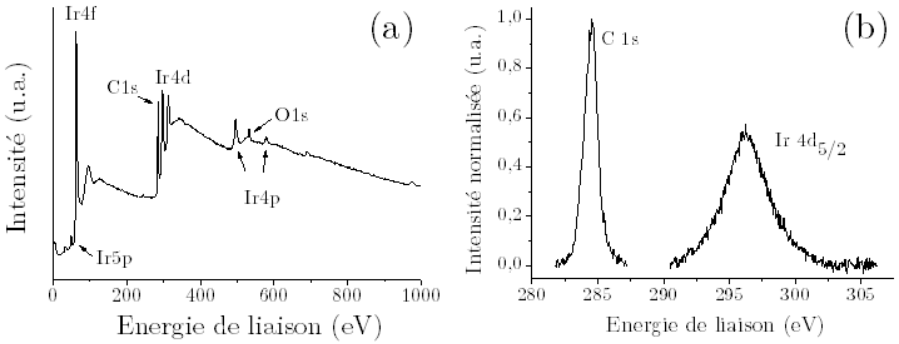


FIGURE 3.14 – (a) Spectre XPS général de la surface de l'iridium après l'étape de BEN et (b) les niveaux de coeur du carbone C1s et de l'iridium $Ir4d_{5/2}$ normalisés (analyse réalisée au $CEFS_2$).

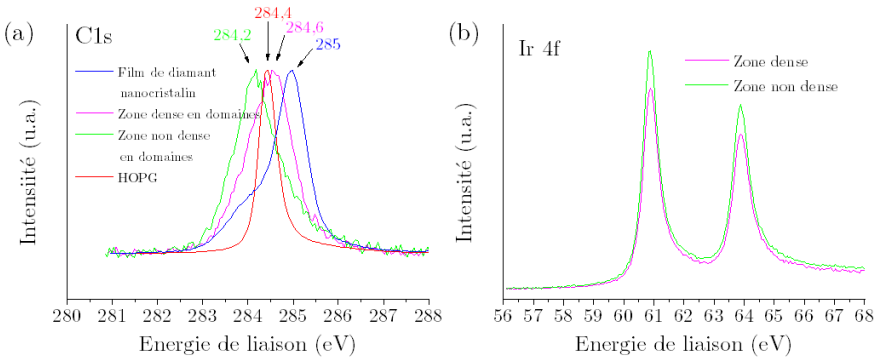


FIGURE 3.15 – (a) Superposition des niveaux de coeur du pic C1s pour la zone dense et non dense en domaines ainsi que les référence diamant et HOPG ; (b) niveaux de coeur des pics Ir4f correspondant à la zone dense et non dense en domaines.

Par ailleurs, cette technique permet de déterminer l'épaisseur du film sondée. En effet, le rapport des aires des pics C1s et $Ir4d_{5/2}$ du spectre XPS de la Figure 3.14 (b) permet d'estimer une épaisseur équivalente de carbone en supposant la présence d'une couche homogène à la surface de l'iridium dans la zone dense en domaines après l'étape de polarisation [123, 125]. D'après l'abaque de la Figure 3.16 (a), cette épaisseur équivalente de carbone estimée par analyse XPS correspond à 6,7nm déposée sur la surface de l'iridium pour un rapport $C1s/Ir4d_{5/2}$ égal à 3,4. Cette valeur est proche de celle déduite par analyse AFM. Dans le cadre de l'étude topographique avec l'AFM (cf. § 3.1.2), nous avions déduit la hauteur d'un film mince d'environ 6,8nm déposé sur la surface de l'iridium rugosifié. Cette valeur résulte de la soustraction de la hauteur des domaines denses et de la hauteur des sillons mesurés par analyse AFM correspondant respectivement à $8,5 \pm 0,4nm$ et $1,7 \pm 0,3nm$. Cette valeur de 6,8nm déduite par le calcul est donc cohérente avec l'analyse locale en XPS.

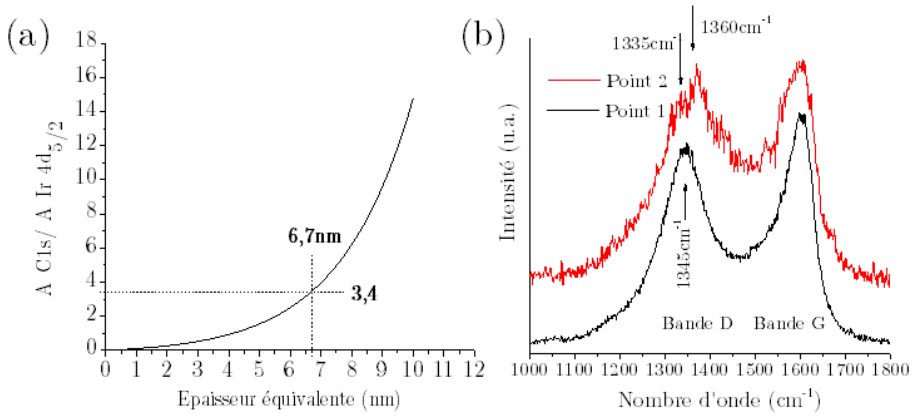


FIGURE 3.16 – Évolution du rapport des aires du pic C1s sur le pic $Ir4d_{5/2}$ en fonction de l'épaisseur équivalente de la couche homogène de carbone [13] ; (b) deux spectres Raman de la surface d'iridium réalisés à $\lambda = 514nm$ après l'étape de BEN.

3.2.3 Analyse Raman

Les techniques d'analyses chimiques utilisées précédemment ne nous permettent pas de sonder les *nuclei* de diamant même si l'on observe une différence par analyse XPS dans la zone dense en domaines que l'on peut associer plus à une couche de carbone amorphe. Nous avons collaboré avec le Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble. Différentes mesures par analyse Raman ont été effectuées par Michel Mermoux toujours sur le même échantillon.

La Figure 3.16 (b) montre deux spectres caractéristiques de la surface après le BEN. La plupart des zones analysées sont de type carbone désorganisé ne montrant pas la signature sp^3 du diamant (cf. point 1 de la Figure 3.16 (b)). Néanmoins, quelques points équivalents au point 2 montrent que le maximum de la bande D du spectre du carbone est légèrement décalé vers les basses fréquences. Sous ce pic, il semble qu'il y est la présence de deux maxima, un vers $1360cm^{-1}$ et l'autre vers $1335cm^{-1}$. Après discussion avec Michel Mermoux, il est difficile d'affirmer que l'une de ces valeurs peut être associée à une signature diamant. Par contre, le signal Raman montre bien que l'on sonde des zones de chimies différentes à la surface de l'iridium après le BEN dont l'une pourrait être associée aux domaines.

3.2.4 Bilan

L'ensemble des résultats obtenus dans cette partie d'analyse chimique permet de compléter la compréhension de la formation des domaines sur iridium essentielle pour maîtriser le procédé. Les points essentiels à retenir sont au nombre de trois :

- **La surface de l'iridium est recouverte de carbone de type sp^2** après l'étape de BEN. Le carbone provient de la sursaturation du carbone accumulé dans l'iridium durant le procédé BEN comme l'indique Chavanne et al. [125].
- Dans les zones denses en domaines, cette signature en nano-Auger du carbone est plus associée à la référence du carbone amorphe (cf. Constant et al. [144]). Cette constatation renforce l'hypothèse de la présence de *nuclei* de diamant dans les parties domaines.
- La mesure de l'épaisseur équivalente de cette couche de carbone amorphe en XPS correspond à celle déduite par AFM et vaut 6,8nm.

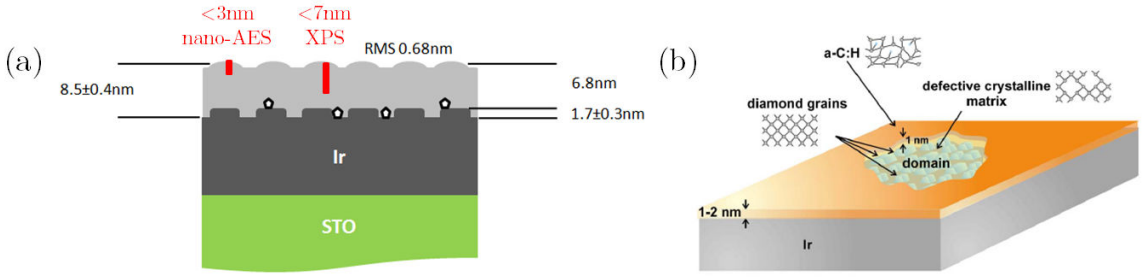


FIGURE 3.17 – (a) Représentation schématique (film mince de carbone amorphe + sillons) à la surface de l'iridium avec des épaisseurs extraites par analyse AFM/XPS ; les *nuclei* de diamant sont représentés à l'interface avec l'iridium selon les observations MEB/nano-Auger ; (b) représentation schématique de Schreck et al. d'un domaine à la surface de l'iridium après l'étape de BEN [146].

La Figure 3.17 montre de façon schématique que la profondeur de sonde des analyses utilisées est trop faible pour sonder les *nuclei* de diamant. Ce résultat confirme l'hypothèse que les *nuclei* de diamant sont situés à l'interface entre les sillons et cette couche de carbone amorphe. Ceci est en accord avec l'hétéroépitaxie du diamant dans les domaines après une courte étape de croissance (cf. Figure 3.7 (b)).

3.3 Représentation schématique et carte d'identité des domaines

Grâce à cette étude morphologique et chimique des domaines, nous avons pu dresser une carte d'identité des domaines apparaissant à la surface de l'iridium lors de l'étape de BEN pour notre système comme l'indique la Figure 3.17 (a).

Dans la littérature, l'équipe de M.Schreck a étudié avant nous en détails la structure d'un domaine dans leurs conditions de BEN. Gsell et al. ont reporté que la topographie d'un domaine correspond à une zone située à 1nm de profondeur par rapport à la surface de la région environnante [89] (cf. Figure 1.33). Pour complément, la hauteur des sillons

mesurée dans leur cas est égale à 3nm et la Figure 3.17 (b) schématise leur modèle d'un domaine composé de *nuclei* de diamant après l'étape de BEN. Ce modèle de nucléation et formation des domaines se décompose en cinq points [147]. Les *nuclei* de diamant apparaissent grâce à la matrice de carbone amorphe et tente de croître comme sur silicium. Cependant, la tension de polarisation étant plus élevée, la croissance verticale est nulle entraînant seulement une croissance latérale du cristal de diamant. Le bombardement ionique limite son expansion en subdivisant le cristal en sous-unité que l'on appelle *nuclei*.

Pour la localisation des *nuclei* de diamant avant l'étape de croissance, aucune équipe n'a été capable à ce jour de les imager. En effet, l'analyse TEM qui fut utilisée par Hörmann et al. en coupe transverse n'indique pas leur présence [90]. Pourtant, Sawabe et al. démontrent qu'il n'y a pas de couche d'interface entre l'iridium et le diamant après l'étape de croissance [148] indiquant donc que les *nuclei* de diamant semblent s'épitaxier directement sur l'iridium lors de l'étape de BEN. Ici, nous avons montré que notre analyse par retour sur zone au MEB à 0,5kV est capable de localiser ces *nuclei* de diamant ou plutôt les zones où s'accumulent les *nuclei* grâce à une différence d'émission électronique secondaire.

Seules deux analyses de chimie de surface permettent de détecter une signature des *nuclei* à la surface de l'iridium après l'étape de BEN. La première, la spectroscopie des pertes d'énergies à haute résolution (HREELS) met en évidence la présence de ces *nuclei* de diamant couverts par une fine couche de carbone amorphe faiblement hydrogénée et très défectueuse après l'étape de BEN pour M.Schreck [94] (cf. Figure 1.35 (a)). La deuxième, la diffraction de photoélectrons induits par des rayons X (XPD) mesure un ordre cristallin à courte distance correspondant au diamant comme l'indique de Sawabe [148] (cf. Figure 1.35 (b)). Dans notre cas, nos résultats indiquant que les domaines sont recouverts d'une couche de carbone amorphe plus conséquente que celle de M.Schreck montrent en effet qu'il est difficile de sonder la signature de ces *nuclei* loin de l'interface avec l'iridium ayant probablement une taille nanométrique très faible avec nos outils d'analyses.

Nous allons à présent montrer qu'il est possible de sonder la signature chimique du diamant après l'étape de BEN. Dans la partie suivante 3.4, une étude *in situ* est menée en couplant l'effet de l'hydrogène atomique sur les domaines au sein du réacteur MPCVD DIADEME et l'analyse XPS sous ultra vide (UHV). Cette interaction plasma-surface est un moyen de démontrer par la même occasion si les *nuclei* à l'interface correspondent à une phase diamant stable ou à une phase proche sp^3 que l'on peut appeler précurseur.

3.4 Étude chimique des effets d'un plasma d'hydrogène sur les domaines : *in situ* DIADEME/XPS et nano-Auger

L'étude suivante *in situ* a pu être réalisée suite à l'homogénéisation des domaines sur l'ensemble d'un échantillon d'iridium 5x5mm^2 après l'étape de BEN au sein de notre équipement DIADEME décrit dans le chapitre 2 § 2.3.

3.4.1 Les effets de l'hydrogène atomique sur les phases du carbone

3.4.1.1 La gravure du carbone sp^2

A la fin des années 1960, Angus et al. montrent que la gravure par l'hydrogène atomique du carbone en hybridation sp^2 est bien plus rapide que le carbone sp^3 [21]. Stanko et al. complètent cette étude en démontrant le caractère sélectif de l'hydrogène atomique qui grave plus rapidement le graphite que le diamant [149]. C'est à cause de cette sélectivité que la synthèse du diamant par voie CVD a pris de l'ampleur dès 1982 reportant des vitesses de dépôt atteignant le μm/h [150]. Dans la partie précédente 3.2, nous avons démontré que les domaines sont composés de deux types de phase carbonée (cf. Figure 3.13). L'une correspond à une couche de carbone amorphe déposée à la surface de l'iridium rugosifié (type sp^2) analysé par nano-Auger. L'autre correspond à la présence de *nuclei* de diamant à l'interface de cette couche de carbone amorphe avec l'iridium (type sp^3). Nous allons étudier l'effet de l'hydrogène sur les domaines afin de confirmer notre modèle schématique d'un domaine.

3.4.1.2 La surface de diamant hydrogénée

Comme il a été décrit précédemment, l'hydrogène a pour effet de graver toutes phases graphitiques mais ce n'est pas le seul effet de cet atome sur le carbone.

À la surface d'une couche de diamant, des liaisons sp^2 favorables donc à la croissance du graphite se forment chaque fois que deux atomes de carbone adjacents ont une liaison libre. Cependant, lors de l'étape de croissance CVD, l'hydrogène atomique en phase gazeuse s'adsorbant sur les atomes de carbone, sature cette liaison (liaison C-H) et empêche la formation d'une liaison de type graphite (C-C sp^2).

Ce deuxième effet de l'hydrogène est de saturer la surface de diamant, il est appelé : hydrogénation de surface. Cette terminaison C-H à la surface du diamant, que l'on peut obtenir en fin de procédé MPCVD, est souvent utilisée au LCD comme surface de base

pour le greffage chimique comme l'indiquent Girard et al. [151] et Agnès et al. [152] ou pour la préparation d'électrodes de diamant dopé au bore (Vanhove et al. [153]).

Afin de confirmer la présence de *nuclei* de diamant après l'étape de polarisation, nous allons plutôt nous focaliser sur l'une des propriétés importantes des surfaces de diamant hydrogéné. En effet, en présence d'un adsorbat venant de l'air ambiant, Maier et al. ont montré qu'une couche conductrice de surface se créé grâce à un échange électronique avec la surface du diamant hydrogéné [154]. Celui-ci a la particularité d'avoir une affinité électronique négative et ses électrons vont pouvoir être cédés à des molécules accepteuses d'électrons qui viennent s'adsorber à la surface [155]. Ce type de transfert de charge induit un dopage superficiel de type p en surface et entraîne une courbure des bandes de valence et de conduction du diamant comme le décrit la Figure 3.18. Ce modèle de transfert de charge démontré par Maier et al. se nomme dopage par transfert [154]. Ce principe est utilisé dans certaines applications comme la réalisation de transistor à effet de champ (FET) en utilisant la conductivité de surface après hydrogénation comme canal de FET par Kawarada et al. [156] ou par Garrido et al. [157].

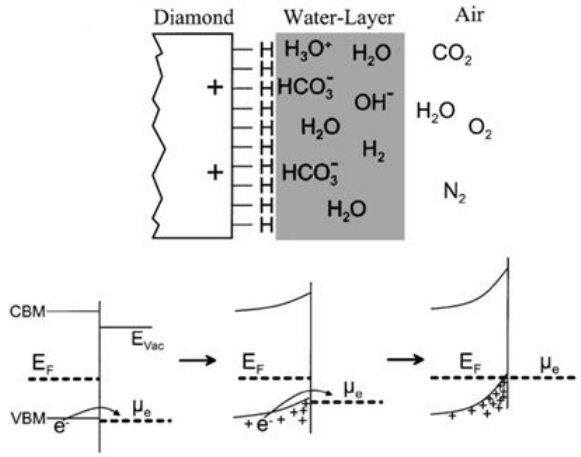


FIGURE 3.18 – Modèle du transfert de charge sur le diamant hydrogéné [154].

Au niveau de la caractérisation par XPS, le transfert de charge peut être observé. Il se traduit par un déplacement du pic $C1s$ vers les basses énergies de liaison après l'oxydation à l'air de la surface du diamant hydrogéné. Certaines équipes comme Ballutaud et al., ont déjà montré que ce phénomène de dopage par transfert de charge induit un décalage du pic C1s de $-0{,}7/-0{,}8$eV vers les basses énergies pour des films de diamant nanocristallin hydrogéné [158]. Un tel décalage de $-0{,}7$eV a été observé par Petit et al. sur des nanoparticules de diamant hydrogéné ayant un diamètre de $5nm$ [142].

3.4.1.3 Objectifs de l'étude

Le but de cette étude est de combiner ces différents effets de l'hydrogène atomique sur les domaines afin de vérifier notre modèle schématique de la Figure 3.17 (a). Pour cette étude, deux aspects doivent être pris en compte par rapport à l'étude menée à Versailles :

- le diamètre de sonde de notre appareillage XPS est de 600μm par rapport à celui de Versailles qui est de 50μm.
- L'échantillon homogène que l'on analyse possède un taux de recouvrement en domaines d'environ 20% (cf. Figure 3.19). Ce taux est faible par rapport à l'échantillon de Versailles qui possédait des zones denses en domaines totalement couvrantes.

Ceci peut entraîner des différences comme pour la mesure d'épaisseur avec le rapport des aires des pics C1s et Ir4d$_{5/2}$ présentée dans la partie 3.2.2. Pour l'interprétation des résultats, il est préférable de raisonner avec les aires relatives de chaque composante présente sous le pic C1s. Ici, la première partie de l'étude *in situ* va consister à retirer de façon contrôlée la couche de carbone amorphe formée pendant le procédé BEN à la surface de l'iridium par exposition à un plasma H_2 pur pour sa sélectivité de gravure sp^2/sp^3 au sein du réacteur MPCVD DIADEME. À chacune des étapes, l'échantillon va être analysé par XPS sans remise à l'air permettant de connaître l'état de surface. Les paramètres plasma sont reportés dans le Tableau 3.1 ainsi que l'estimation de la vitesse de gravure du carbone amorphe lors du plasma H_2 pur qui est proche de 0,07nm/seconde. Cette vitesse a été déterminé par ellipsométrie en gravant avec le plasma H_2 une couche de DLC déposée par PVD sur silicium.

La deuxième partie de l'étude consiste à exploiter les propriétés de transfert de charge caractéristique de la structure du diamant après hydrogénation. Pour cela, l'analyse XPS va être utilisée pour valider la présence ou non de précurseurs ou *nuclei* de diamant à l'interface avec l'iridium.

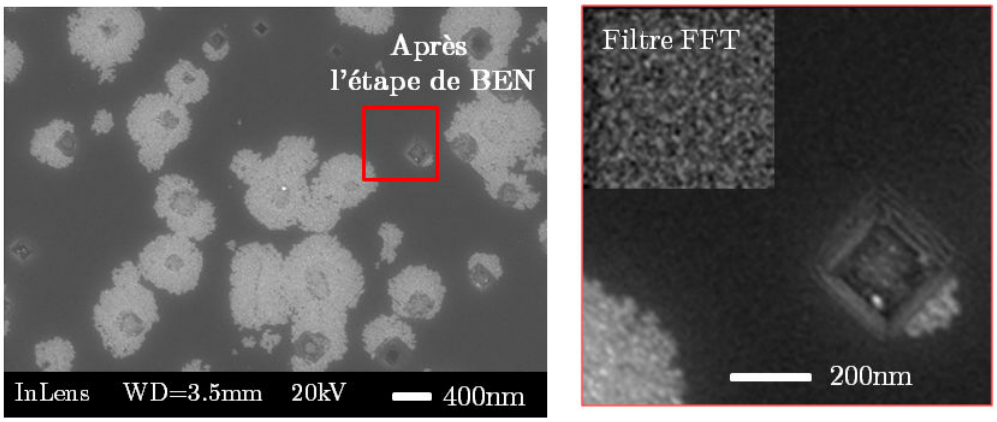


FIGURE 3.19 – Image MEB de la surface de l'échantillon après l'étape de BEN ainsi qu'un détail de la surface après un filtre FFT.

Paramètres plasma H_2 pur	**Valeurs**
Puissance micro-ondes (W)	500
Pression (mbar)	15
Flux de H_2 (sccm)	150
Temps (seconde)	30
Vitesse de gravure (nm/seconde)	$\approx$ 0,07
Température (°C)	<250 (limite du pyromètre)

Tableau 3.1 – Paramètres plasma pour la gravure de la couche de carbone amorphe des domaines.

Pour information, chaque étape est caractérisée par son spectre XPS correspondant au pic C1s. Ces spectres ont été recalés en énergie par rapport à la référence du doublet Ir4f situé à 60,5 et 63,5eV [159]. Un schéma représentatif de la surface correspondant à cette étape se trouve en face du spectre avec la valeur du pourcentage atomique de l'oxygène lorsque celui-ci est présent. Un tableau récapitule les différentes composantes présentes sous le pic C1s après déconvolution. Ces composantes sont caractérisées par leur position en énergie de liaison, leur aire relative du pic C1s en pourcent et leur largeur à mi-hauteur (FWHM). L'ensemble des spectres XPS globaux sont regroupés en Annexe C.

3.4.2 La gravure des domaines par l'hydrogène atomique

Après l'étape de BEN

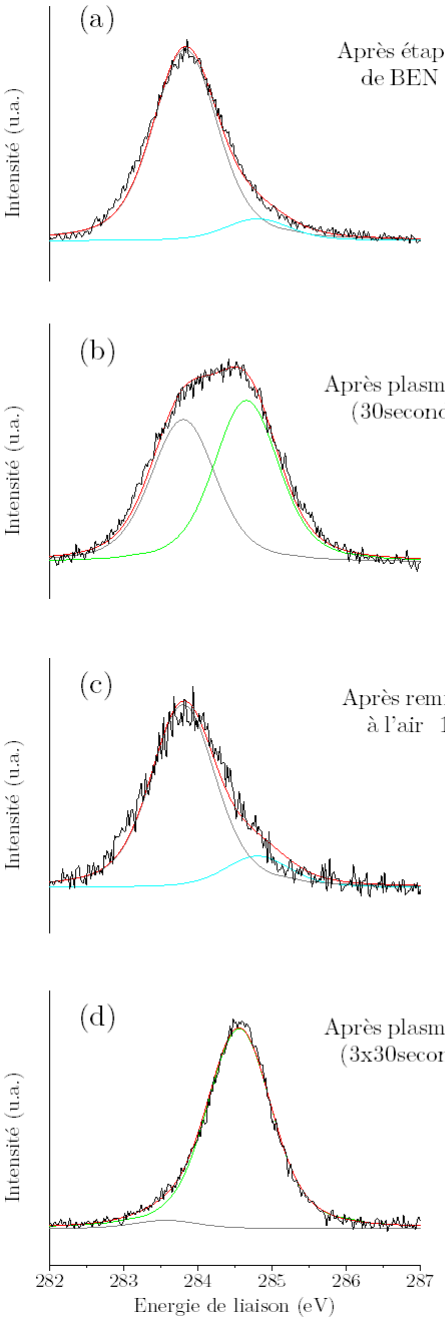
Le premier spectre XPS de la Figure 3.20 correspond à l'analyse chimique du niveau de coeur C1s de la surface de l'iridium après l'étape de BEN. Ce pic C1s a été déconvolué avec deux composantes situées à 283,8 et 284,8eV ayant une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 0,8eV. Le premier pic C1 est décalé de $+0,3eV$ par rapport à la référence HOPG mesurée sur le même appareillage et dans les mêmes conditions d'analyse (voir Annexe B). Nous pouvons considérer que le pic C1 correspond aux liaisons carbone-carbone hybridées sp^2. La nature de la composante C3 décalée de $+1eV$ par rapport au pic C1 est attribuée aux simples liaisons C-OH. En effet, d'après la concentration extraite du niveau de coeur O1s (6,7%at.), il s'agit de groupements chimiques dans lesquels 1 atome de carbone est lié à un atome d'oxygène équivalent aux groupements hydroxyles comme l'expliquent Girard et al. pour ce type de molécules adsorbées [160].

En utilisant l'abaque pour le calcul d'épaisseur d'une couche homogène à partir des rapports des aires des pics C1s et $Ir4d_{5/2}$, nous déduisons que la couche de carbone

amorphe est égale à 4,1nm. Cette épaisseur est faible par rapport à celle mesurée sur le précédent échantillon avec l'XPS de Versailles qui était de 6,8nm. Cette différence peut provenir du fait que nous avons moins de contribution des domaines dans le signal XPS mesuré pour le carbone sachant que le taux de recouvrement est seulement de 20%. De plus, le procédé BEN est homogène pour cette étude, ce qui peut entraîner une ségrégation différente du carbone. Comme l'a montré Anthony Chavanne, la quantité de carbone à la surface de l'iridium après le procédé BEN dépend de la valeur de la tension de polarisation mais aussi du temps de BEN [125, 13]. Cependant, la valeur du pic C1 qui ne correspond pas à une signature diamant suggère que les *nuclei* sont à l'interface avec l'iridium comme notre modèle le prédit. Cette épaisseur de carbone amorphe est donc suffisante pour ne pas pouvoir sonder les *nuclei* et/ou la quantité de *nuclei* est faible pour être détectée par XPS dans notre configuration. Pour information, la profondeur sondée avec notre appareillage déduite par l'équation (3.1) est de :

$$3\lambda_C cos\theta = 4,7nm \tag{3.1}$$

Avec $\lambda_C = 2,1nm$ libre parcours moyen du photoélectron issu du niveau électronique du carbone dans une martice de carbone et $\theta = 51^\circ$ angle formé par la normale à la surface de l'échantillon et la direction de collection de l'analyseur.





6,7%at O

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,8		284,8
FWHM (eV)	0,8		0,8
Aire relative du pic C1s (%)	89,7		10,3



O non détecté

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,8	284,6	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	52,8	47,2	



15,3%at O

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,8		284,8
FWHM (eV)	0,8		0,8
Aire relative du pic C1s (%)	82,3		14,7



O non détecté

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,6	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	4	96	

FIGURE 3.20 – Spectres XPS C1s déconvolués avec la représentation schématique associée de la surface de l'iridium lors de la gravure séquentielle de la couche de carbone amorphe des domaines.

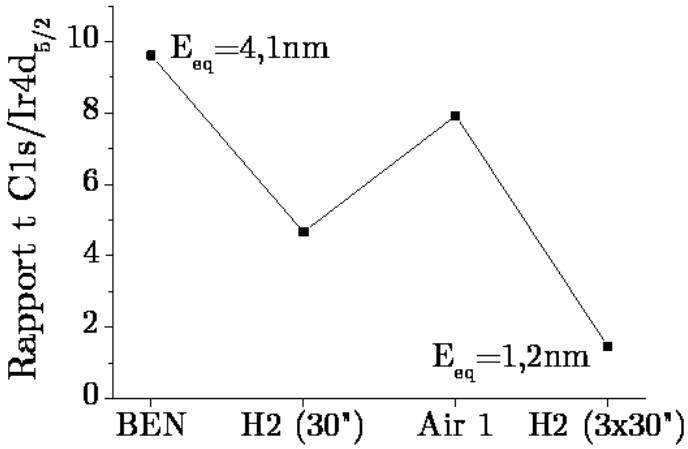


FIGURE 3.21 – Rapport entre l'évolution du rapport des aires C1set de du $Ir4d_{5/2}$ au cours de la gravure séquentielle par plasma H_2.

Après plasma H_2 (30 secondes)

A partir de ce traitement du niveau de coeur C1s, nous appliquons un premier plasma H_2 de 30 secondes. Ceci entraîne la réduction du pic C1 à la surface de l'iridium, son aire relative passe de 89,7 à 52,8% comme l'indique la Figure 3.20 (b). Le rapport de la concentration de carbone par rapport à l'iridium est donné par la Figure 3.21. La gravure de cette phase par l'hydrogène atomique montre que la couche couvrant les domaines est bien composée de carbone amorphe comme l'a montré l'analyse Auger après l'étape de BEN (cf § 3.2.1). Sur ce même spectre XPS, une nouvelle composante est présente à une énergie de liaison de 284,6 eV avec une FWHM de 0,8 eV. Celle-ci ne peut être associée aux simples liaisons C-OH car après l'étape du plasma H_2, l'analyse XPS ne mesure plus la présence d'oxygène à la surface de l'échantillon (cf spectre global Annexe C).

De plus, le pourcentage de l'aire relative par rapport au pic C1s est très élevé et égal à 47,2%. Ce nouveau pic nommé C2 correspond donc à une nouvelle phase carbonée qui peut être associé à la présence de *nuclei* de diamant à la surface de l'iridium comme le résume le schéma de la Figure 3.20 (b). L'épaisseur de carbone calculée par le modèle donne 2,8nm.

Cette valeur est inférieure à la profondeur sondée (4,7nm), ce qui laisse penser que l'XPS pourrait mesurer le signal des *nuclei*.

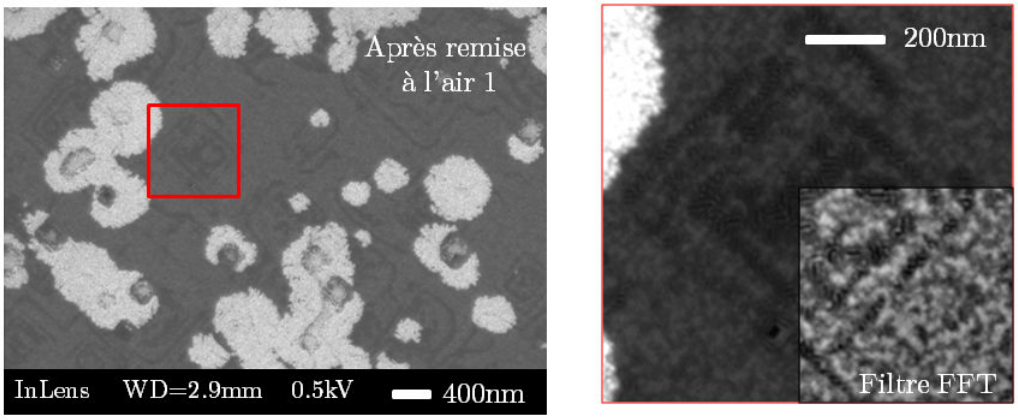


FIGURE 3.22 – Image MEB de la surface de l'iridium après une première gravure par plasma H_2 de 30 secondes ainsi qu'un détail de la surface après un filtre FFT. Il y a toujours présence des domaines à la surface de l'iridium.

Afin de s'assurer de la présence des domaines après cette première gravure par plasma H_2, une analyse MEB a été menée. La Figure 3.22 confirme que les domaines sont toujours présents à la surface de l'iridium. On peut observer également que la surface de l'iridium en dehors des zones des domaines possède un contraste en émission électronique secondaire plus faible que les domaines. Après avoir appliqué un filtre FFT, on peut distinguer des objets déposés à la surface des sillons de très petites tailles. La réactivité du plasma H_2 avec la couche de carbone amorphe semble avoir révelée une nouvelle phase inconnue à l'extrême surface de l'iridium.

Après remise à l'air 1

Cette surface qui a donc subi une remise à l'air a été caractérisée de nouveau par analyse XPS comme l'indique le spectre de la Figure 3.20 (c). Après déconvolution du pic C1s, on retrouve la présence des deux pics C1 et C3 correspondant aux liaisons C-C de type sp^2 et C-OH, respectivement. Ceci semble cohérent car la surface s'est réoxydée après la remise à l'air (15,3%atO). Cette valeur de pourcentage atomique en oxygène est très élevée montrant une forte réactivité de la surface à l'air. Le pic C2 présent auparavant suite à la gravure par plasma H_2 n'apparait plus sur le spectre XPS. Il semble qu'il y ait une réactivité entre la surface carbonée hydrogénée et la contamination de surface après remise à l'air. Ce comportement pourrait correspondre au phénomène de dopage par transfert caractéristique des surfaces de diamant hydrogéné (cf. Figure 3.18).

Après plasma H_2 (3x30 secondes)

Pour finir, une nouvelle exposition plasma H_2 a été réalisée à la surface de l'échantillon afin de retirer totalement la couche de carbone amorphe. Nous avons appliqué 3 cycles de plasma H_2 de 30 secondes chacun et entre chaque, le réacteur MPCVD a été placé en vide secondaire.

L'analyse XPS de cette surface après ce nouveau plasma H_2 sans remise à l'air montre que le pic C1 associé au carbone amorphe a quasiment disparu (rapport %at C/Ir=1,4). En utilisant l'abaque pour le calcul d'épaisseur à partir des rapports des aires des pics C1s et Ir4$d_{5/2}$, nous déduisons qu'il y a eu un retrait d'environ de 2,9nm de cette couche de carbone amorphe. De la même façon, il n'y a plus de présence d'oxygène comme lors de la première gravure (cf spectre XPS Annexe C). Par contre, le pic C2, associé aux liaisons C-C de type sp^3 et mesuré lors du premier plasma H_2, refait son apparition à la surface de l'iridium (cf. Figure 3.20 (d)).

Ce dernier pic dont le signal XPS est majoritaire avec ses 96% de l'aire relative du pic C1s peut être donc la signature des *nuclei* de diamant. Grâce aux gravures séquentielles avec l'hydrogène atomique, ces *nuclei*, comme l'indique le schéma de la Figure 3.20 (d), ont été extraits de la couche de carbone amorphe qui les recouvraient. Cependant, quelle méthode pourrait discriminer ces *nuclei* comme étant des précurseurs ou des nanocristaux de diamant ?

3.4.3 Mise en évidence de *nuclei* de diamant après l'étape de BEN

3.4.3.1 Observation du phénomène de transfert de charge

Nous reprenons notre échantillon ayant subi une gravure quasi totale de la couche de carbone amorphe à la suite des différents plasmas H_2 et dont la surface de l'iridium possède toujours la présence des domaines. En remarque, le contraste tacheté observé sur l'image MEB précédente de la Figure 3.22 a disparu laissant une surface de l'iridium homogène en contraste. Les parties noires situées en bordure de marche de l'iridium correspondent à un contraste de morphologie induit par la présence des sillons.

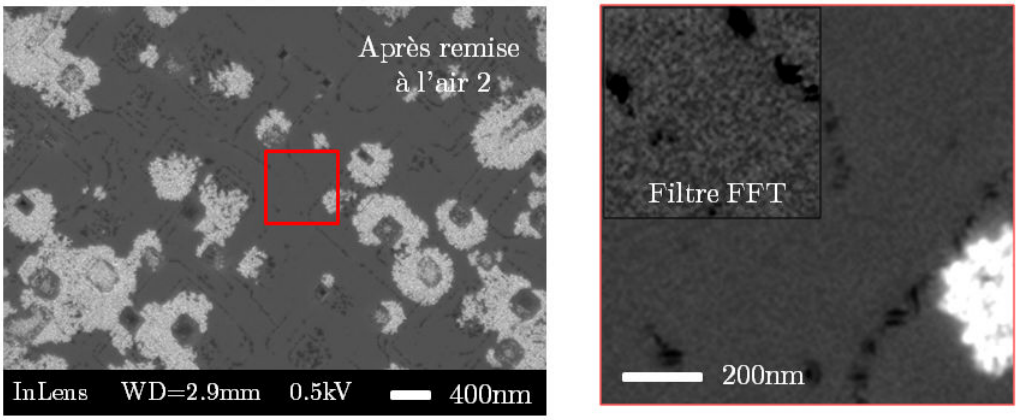


FIGURE 3.23 – Image MEB de la surface de l'iridium après le cycle de gravure par plasma H_2 de 3 fois 30 secondes ainsi qu'un détail de la surface après un filtre FFT. Il y a toujours présence des domaines à la surface de l'iridium.

Après remise à l'air 2

Cette surface ayant donc subi une nouvelle remise à l'air a été caractérisée par analyse XPS. On remarque que la surface est encore plus réactive qu'après la première remise à l'air car le pourcentage atomique de l'oxygène est de 22%. Sur le spectre du C1s de la Figure 3.25 (b), le pic principal est situé à 283,9eV avec une FWHM de 0,8eV. Celui-ci est décalé de +0,2eV par rapport au pic C1 associé aux liaisons C-C de type sp^2 et de −0,6eV par rapport au pic C2 associé aux liaisons C-C de type sp^3. Sachant que ce nouveau pic situé à 283,9eV représente 89,9% de l'aire relative du pic C1s et qu'avant remise à l'air, le pic le plus proche en énergie dit C1 était de 4%, il peut être associé soit à du carbone de contamination ou soit au diamant hydrogéné avec un adsorbat d'eau à sa surface comme décrit dans la partie précédente 3.4.1.2.

Après recuit à 400˚C

Pour répondre à cette hypothèse, nous avons décidé d'appliquer un recuit de 2 heures à 400˚C sous UHV afin de désorber la couche d'eau présente à la surface de l'échantillon. Le résultat présenté par la Figure 3.25 (c) montre qu'à la suite de ce recuit sans remise à l'air, on retrouve un spectre C1s proche de celui enregistré juste après le plasma H_2. Le pic C2 correspondant au carbone de type sp^3 à 284,5eV possède maintenant un écart positif de +0,6eV par rapport au pic découvert lors de la remise à l'air à 283,9eV. Ce phénomène de déplacement du pic C1s des hautes énergies vers les basses énergies de liaison induit par un adsorbat d'eau correspond au tranfert de charge observé lors du dopage par transfert (cf. § 3.4.1.2). Ce résultat est appuyé par l'analyse MEB qui montre

que les domaines subsistent toujours après le plasma H_2 (cf. Figure 3.23). De plus, l'étude MEB de la partie 3.1.1 appuie l'idée de la présence des *nuclei* avec l'observation d'hétérogénéité en contraste dans les domaines lorsque l'on fait varier la tension d'accélération du MEB entre 0,5 et 20kV. Cette exposition de la surface par plasma H_2 a permis que la phase de carbone amorphe soit gravée et que la phase restante supposée être du diamant soit hydrogénée. Comme il a été mentionné auparavant, de nombreuses équipes ont déjà mesuré ce phénomène dit de dopage par transfert de charge observable seulement lorsque des surfaces de diamant hydrogéné sont exposées à l'air.

L'ensemble de cette étude séquentielle quantifiée par analyse XPS, faisant intervenir la gravure du carbone de type sp^2 par plasma H_2 mais aussi l'hydrogénation de surface du carbone de type sp^3, conforte la présence de *nuclei* de diamant stables et non de précurseurs après l'étape de BEN comme nous l'avions prédit avec l'étude de colocalisation par MEB (cf. § 3.1.1).

En remarque, après cette étape de recuit validant la présence de *nuclei* de diamant, le pic C1 associé aux liaisons C-C de type sp^2 à 283,5eV est de nouveau présent à la surface de l'iridium. Ce carbone amorphe ayant été gravé précédemment possède une aire relative égale à 18,8%. Cette valeur non négligeable peut être associée a :

- soit du carbone de contamination qui n'aurait pas désorbé à 400°C
- soit une ségrégation du carbone venant de l'iridium après refroidissement
- soit une dégradation des *nuclei* de diamant à cette température de recuit

Ces points seront discutés plus en détails dans les parties suivantes (3.4.3.2 et 3.4.3.3) sachant plutôt que le pourcentage atomique en carbone à la surface de l'iridium a augmenté suite à la remise à l'air (cf. Figure 3.24).

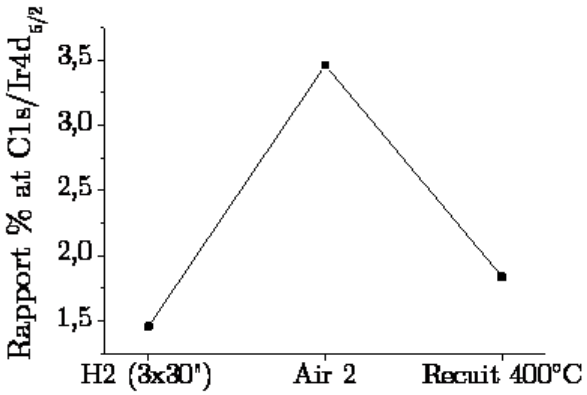
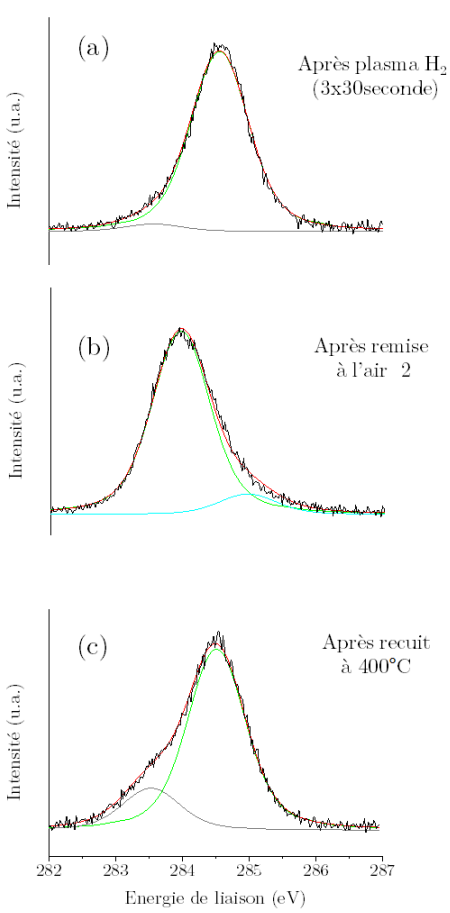


FIGURE 3.24 – Rapport entre le pourcentage atomique du C1s et de du $Ir4d_{5/2}$ pour montrer l'effet du dopage par transfert.





	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,6	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	4	96	



	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)		283,9	284,9
FWHM (eV)		0,8	0,8
Aire relative du pic C1s (%)		89,9	10,1



	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,5	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	18,8	81,2	

FIGURE 3.25 – Spectres XPS C1s déconvolués avec la représentation schématique associée de la surface de l'iridium lors de la mise en évidence du phénomène de transfert de charge des *nuclei* de diamant hydrogéné

3.4.3.2 Analyse complémentaire nano-Auger après plasma d'hydrogène

Afin de renforcer le résultat précédent démontrant la présence de *nuclei* de diamant à l'interface de l'iridium après l'étape de BEN, nous allons utiliser l'analyse nano-Auger afin de tenter de discriminer l'hybridation sp^2/sp^3 de façon locale à l'intérieur et à l'extérieur des domaines comme l'indique la Figure 3.26.

Les spectres nano-Auger de dérivée première dN/dE présentés sur la Figure 3.27 correspondent aux mesures effectuées au $CEFS_2$ à Versailles après l'étape de recuit de la surface d'iridium ayant subi les différentes expositions plasmas H_2.

Dans un premier temps, il faut noter la présence de la transition MNN de l'iridium seulement sur le spectre de la Figure 3.27 (a) analysé à l'extérieur du domaine [161]. Ce point d'inflexion, qui n'était pas visible lors de l'analyse nano-Auger sur le précédent échantillon après l'étape de BEN, montre que la couche de carbone amorphe a été retirée tout ou en partie lors des étapes de gravure par plasma H_2. Cependant, cette transition

Ir MNN n'est pas visible au niveau des domaines (cf. Figure 3.27 (b)). Sachant que la profondeur de sonde du nano-AES est de l'ordre de 2nm, il semble qu'il y ait une couche du même ordre de grandeur qui empêche la détection du signal Auger de l'iridium.

Dans un deuxième temps, il existe une réelle différence dans la forme des spectres entre l'analyse localisée à l'intérieur et à l'extérieur des domaines. Cette différence est aussi visible en termes d'intensité et donc de composition C/Ir comme l'indique le Tableau 3.2. En effet, l'observation d'autres zones de l'échantillon montre qu'il y a un rapport C/Ir >5 au niveau des domaines et <2 en dehors prouvant la présence d'une phase carbone plus importante dans les domaines. L'utilisation de différents modes d'analyses correspondant à différentes résolutions (M4 avec $\Delta E/E = 0,35\%$ et M5 avec $\Delta E/E = 0,55\%$) indique une bonne reproductibilité des mesures.

Cependant, pour connaître la signature KVV de cette phase et les comparer aux références diamant et HOPG, il est nécessaire de transformer ces spectres en dérivée seconde d^2N/dE^2 comme l'indique la Figure 3.28. À partir des différents points d'inflexion, nous avons pu dresser le Tableau 3.3 résumant l'écart en énergie par rapport à A_0 pour chaque point d'analyse à l'intérieur et à l'extérieur des domaines après l'étape de recuit à 400°C. On constate que l'ensemble des écarts de chaque spectre est équivalent. Ces écarts correspondent à une signature du carbone amorphe comme l'analyse précédente après l'étape de BEN (cf § 3.2.1) [144]. Cette technique d'analyse semble ne pas permettre de mesurer un signal diamant des *nuclei* à l'intérieur des domaines. À cela, quatre explications peuvent être données sachant que la profondeur d'analyse du nano-AES <2nm est sensible à l'extrême surface :

- Le signal Auger des *nuclei* peut être masqué par une couche de contamination car l'échantillon après l'étape de recuit à 400°C a été exposé à l'air avant d'être analysé au $CEFS_2$. La forte réactivité de la surface lors de son exposition à l'air a été mesurée par XPS : 18,4%atO (cf. Figure 3.29)
- Les *nuclei* peuvent être masqués par une couche provenant de la ségrégation du carbone après refroidissement de la surface de l'iridium lors de l'étape de recuit. L'analyse XPS de la Figure 3.29 montre toujours la présence de la composante C1 après l'analyse nano-AES.
- Il peut y avoir dégradation des *nuclei* sous le faisceau d'électrons utilisé pour le nano-Auger par échauffement local durant l'analyse.
- Il existe un phénomène de catalyse sous faisceau d'électrons avec la pression résiduelle pouvant former une couche de carbone amorphe à la surface de l'échantillon pendant le balayage.

Ces quatre explications montrent la limite de cette technique d'analyse pour nos échantillons.

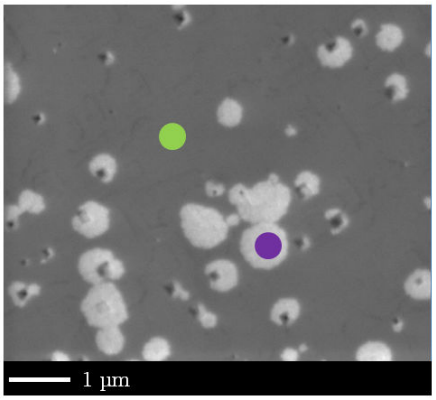


FIGURE 3.26 – Image MEB des zones analysées lors de l'analyse nano-Auger après l'étape de recuit à 400°C.

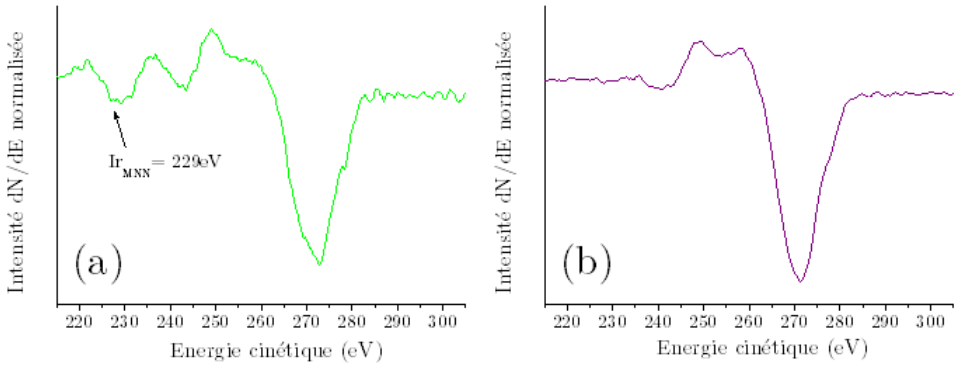


FIGURE 3.27 – Spectres Auger en mode dérivée première après l'étape de recuit à 400°C d'une zone à l'extérieur (a) et à l'intérieur des domaines (b).

	Mode direct (.at%)			**Mode dérivée première (.at%)**			
	C	**Ir**	**C/Ir**	**C**	**Ir**	**C/Ir**	**Domaines**
Zone 1 (M5)	89,3	10,7	8,3	91,7	8,3	11,0	intérieur
Zone 2 (M5)	51,4	48,6	1,1	55	45	1,2	extérieur
Zone 3 (M4)	85,4	14,6	5,8	84,9	15,1	5,6	intérieur
Zone 4 (M4)	54,2	45,8	1,2	51,5	48,5	1,1	extérieur

Tableau 3.2 – Rapport de composition C/Ir dans des zones domaines et en dehors après l'étape de recuit à 400°C.

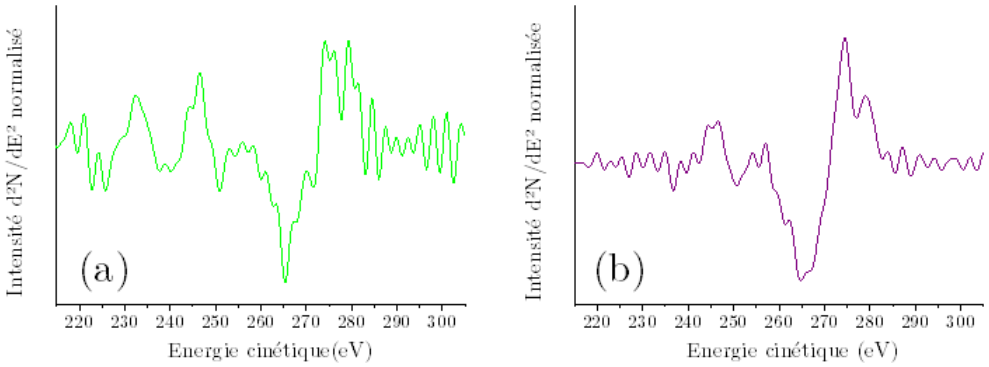
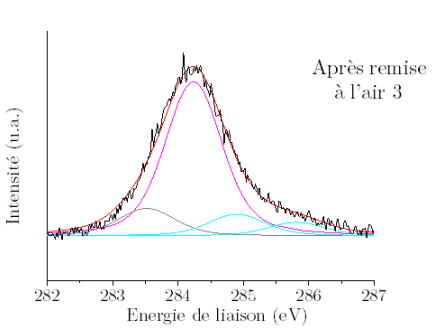


FIGURE 3.28 – Spectres Auger en mode dérivée seconde après l'étape de recuit à 400°C d'une zone à l'extérieur (a) et à l'intérieur des domaines (b).

	Après recuit 400°C			
	Extérieur domaine (eV)	**Ecart à A_0**	**Intérieur domaine (eV)**	**Ecart à A_0**
A_2	237,8	-27,6	236,8	-28
A_1	250,9	-14,5	250,6	-14,2
A_0	265,4	0	264,8	0
$A_{0'}$	277,8	12,4	277	12,2

Tableau 3.3 – Récapitulatif des points d'inflexion des spectres Auger après l'étape de recuit à 400°C ainsi que l'écart en énergie par rapport à A_0 (pic principal).





	C1	C2	C3	C4
Attribution du pic	C-C sp^2	mix C-C	C-O	C-O
Energie de liaison (eV)	283,5	284,2	284,9	285,8
FWHM (eV)	0,8	0,8	0,8	0,8
Aire relative du pic C1s (%)	12,6	71,2	10	6,2

FIGURE 3.29 – Spectres XPS C1s déconvolués avec la représentation schématique associée de la surface de l'iridium analysée après nano-AES.

Enfin, nous avons voulu savoir s'il était possible d'observer ponctuellement les *nuclei* de diamant à l'intérieur des domaines. Pour cela, une cartographie Auger à haute résolution a été réalisée sur l'un des domaines présent sur la Figure 3.30 (a). Un point chaque 5nm a été effectué toujours avec une taille de sonde de 12nm. La difficulté lors de ce type d'analyse est qu'une exposition prolongée sous le faisceau d'électrons occasionne une forte modification du contraste de l'image qui noircit progressivement et rend impossible la détection (phénomène de contamination expliqué précédemment). Les cartographies élémentaires de la Figure 3.30 (b), (c) et (d) correspondant respectivement au carbone, à l'iridium et au rapport C/Ir ne montrent pas d'entités ponctuelles à l'intérieur des domaines.

En effet, la qualité des images en électrons secondaires (MEB) n'est pas aussi nette que celle obtenue sur un MEB-FEG car l'encombrement à l'intérieur de la chambre d'analyse au $CEFS_2$ nécessite de travailler à une distance de 20-25mm contre 3-10mm pour notre MEB du LCD possédant ce type de canon à électrons (FEG, Field Emission Gun). Cependant, quelques effets de topographies sont tout de même visibles en bordure et au centre du domaine montrant une hétérogénéité en épaisseur avec les cartographies Auger. En ce qui concerne la taille des *nuclei*, on peut conclure qu'ils sont de taille nanométrique et/ou sub-nanométrique en hauteur et en longueur, ils sont inférieurs aux pixels de l'image qui correspondent à une taille de 12nm.

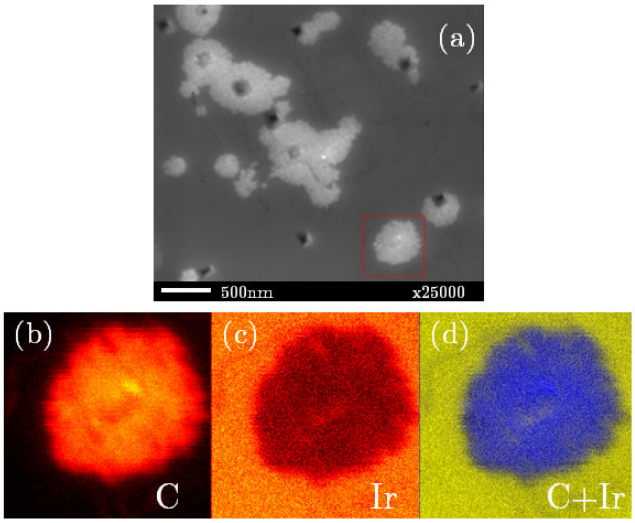


FIGURE 3.30 – (a) Image MEB de la zone analysée par nano-Auger ; cartographies élémentaires Auger du carbone, de l'iridium ainsi que du rapport C/Ir (résolution : 1pixel = 12nm).

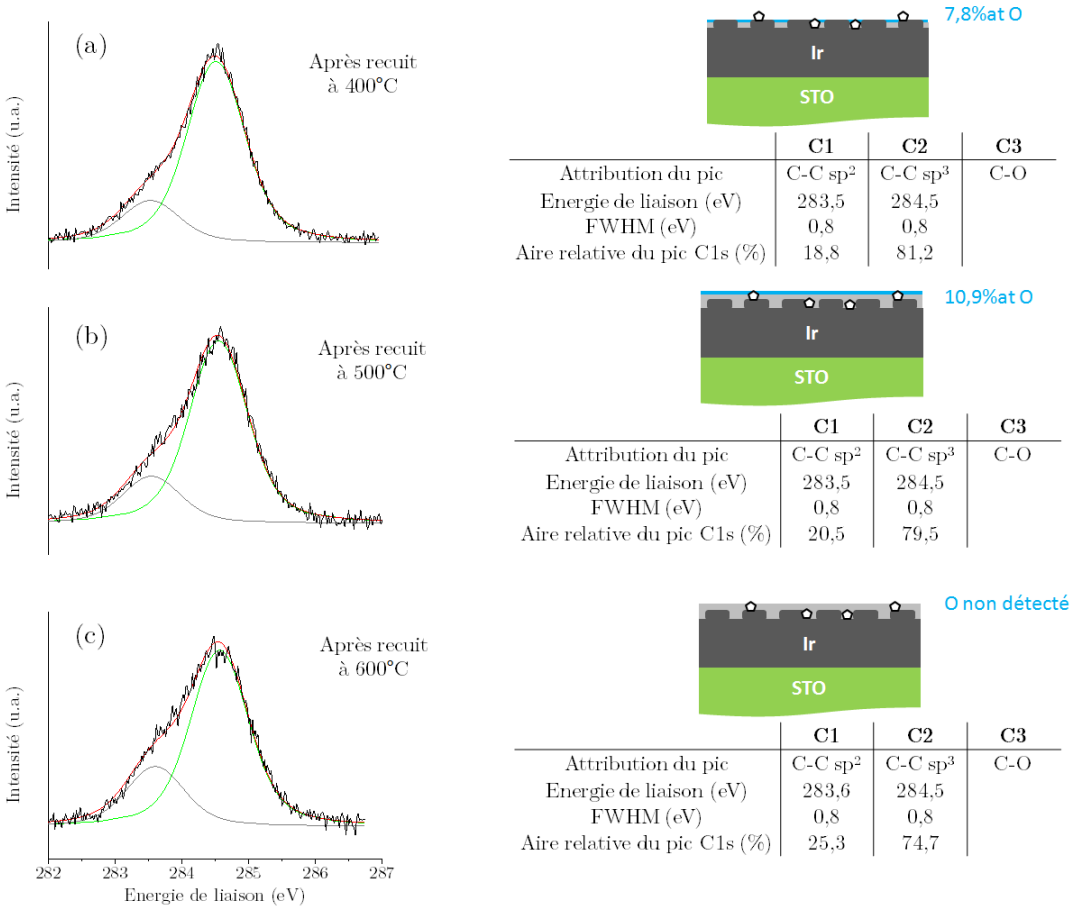
3.4.3.3 Effet de la ségrégation du carbone dissous dans la matrice d'iridium après recuit

Comme nous l'avions remarqué à la fin de la partie 3.4.3.1, le dernier spectre XPS correspondant à l'étape de recuit à 400°C montre une nouvelle fois la présence du pic situé à 283,5eV. Celui-ci est associé aux liaisons C-C de type sp^2 qui normalement a été gravé après plasma H_2. Sa valeur de 18,8% d'aire relative du pic C1s est non négligeable. Si l'on suppose que cette composante correspond à une couche homogène à la surface de l'iridium, il est possible de déduire une épaisseur équivalente de 0,5nm grâce à l'abaque du rapport des aires C1s/Ir4$d_{5/2}$. Cela signifie que l'étape de recuit à 400°C qui a permis de retirer l'adsorbat d'eau pour mettre en évidence le phénomène de transfert de charge des *nuclei* de diamant hydrogéné, a également fait apparaître du carbone amorphe.

Le plasma H_2 avait gravé la couche de carbone amorphe auparavant. Quelle peut être l'origine de ce carbone détecté après recuit ? Il existe deux hypothèses :

- Soit le recuit entraîne une dégradation des *nuclei* de diamant comme il a été présenté lors de la partie 3.1.4 avec la transformation d'un nanodiamant en oignon de carbone par effet thermique ;
- Soit le refroidissement de l'échantillon après l'étape de recuit entraîne un phénomène de ségrégation du carbone solubilisé dans les premiers nanomètres de l'iridium lors de l'étape de BEN (phénomène déjà observé par Chavanne et al. après exposition plasma H_2/CH_4 [125]).

La première hypothèse peut être directement réfutée car pour qu'il y ait transformation du carbone diamant en carbone graphitique, Petit et al. ont montré qu'il était nécessaire de dépasser une température seuil de 700°C pour des nanodiamants de taille 5nm (proche de celles des *nuclei*) [143]. Ici, la température qui a été appliquée à l'échantillon est seulement de 400°C. Cette température permet la désorption d'une partie des molécules adsorbées sur la surface de diamant hydrogéné comme le montrent Laikhtman et al. [162]. La désorption demeure incomplète comme le montre la valeur du %atO qui est de 7,8%.



	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,5	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	18,8	81,2	

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,5	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	20,5	79,5	

	C1	C2	C3
Attribution du pic	C-C sp^2	C-C sp^3	C-O
Energie de liaison (eV)	283,6	284,5	
FWHM (eV)	0,8	0,8	
Aire relative du pic C1s (%)	25,3	74,7	

FIGURE 3.31 – Spectres XPS C1s déconvolués avec la représentation schématique associée de la surface de l'iridium lors de recuits séquentiels.

Pour ce qui est de la deuxième hypothèse correspondant à la ségrégation du carbone de la couche d'iridium, Chavanne et al. ont déjà montré cet effet après que le carbone du plasma H_2/CH_4 se soit solubilisé dans l'iridium avant de ségréger à la surface lors du refroidissement [125]. Ici, cette hypothèse semble plus en adéquation avec les observations déjà décrites dans la littérature. Lors de l'étape de BEN, le bombardement ionique entrainant l'implantation des espèces carbonées chargées positivement $C_xH_y^+$ doit favoriser beaucoup plus le phénomène de solubilisation du carbone dans l'iridium. Bauer et al. ont montré par une technique équivalente au SIMS que l'on pouvait retrouver du carbone même jusqu'à l'interface $Ir/SrTiO_3$ après avoir utilisé du ^{13}C en phase gaz comme marqueur [126]. Une partie de ce carbone implanté se ségrège alors à la surface de l'iridium lors du refroidissement de l'échantillon après l'étape de BEN. Dans notre cas, nous rappelons que cette ségrégation et le carbone accumulé à la surface durant l'étape de BEN correspond à l'épaisseur de carbone amorphe de 4,1nm mesurée par analyse XPS.

Ce même carbone amorphe que l'on obtient cette fois-ci après l'étape de recuit peut donc provenir de la ségrégation du carbone piégé dans l'iridium lors de l'étape de polarisation. Ce phénomène de ségrégation est utilisé pour la croissance du graphène sur iridium (111). En effet, la méthode de fabrication de quelques monocouches de graphite sur ce type de substrat se nomme croissance contrôlée par température (TPG). Ces « flakes » de graphite apparaissent donc suite à plusieurs cycles de refroidissement de la surface métallique ayant été chauffée et exposée à des espèces de carbone comme l'indiquent Srut et al. [163] et van Gastel et al. [164]. Cette ségrégation est donc possible aussi pour une surface Ir(001).

Après recuit à 500˚C et 600˚C

Ce carbone qui ségrège après le recuit à 400˚C réagit aussi avec l'oxygène de l'air. Ceci peut être en partie justifié par l'apparition d'une nouvelle composante située à 285,8eV lors de la remise à l'air de cet échantillon (cf. Figure 3.29). Si l'on renouvelle une étape de recuit à plus haute température après cette remise à l'air, on s'aperçoit qu'il est plus difficile de retirer cette fois-ci l'oxygène de la surface. Le spectre de la Figure 3.31 (b) correspondant à un recuit de 500˚C pendant 2 heures montre que l'on a encore de l'oxygène mais cette fois-ci avec un pourcentage plus élevé (10,9% at. d'oxygène à la surface comparé à 7,8% at. après l'étape de recuit à 400˚C). Ceci montre que l'oxygène se lie préférentiellement au carbone de type sp^2 qu'au *nuclei* de diamant. C'est seulement après un recuit à 600˚C pendant 2 heures que l'on désorbe totalement l'oxygène de la surface de l'échantillon comme l'indique la Figure 3.31 (c).

Cependant, comme nous l'avons montré précédemment, un nombre répété de recuits d'une telle surface ayant été exposée à un plasma H_2/CH_4 sous polarisation ségrège encore du carbone de l'iridium. Comme l'on peut le constater, l'aire relative du C1 augmente de 18% après un recuit à 400˚C à 25,3% pour un recuit à 600˚C. À ces plus hautes températures, un nouveau phénomène semble apparaître correspondant aux premiers stades de dégradation des *nuclei* de diamant. Ceci est visible par la diminution du pic C2 passant de 79,2% après un recuit à 500˚C à 74,7% après un recuit à 600˚C (cf. rapport à l'aire relative du pic C1s). En effet, on rappelle que la transition diamant/graphite observée sur des nanoparticules de diamant de taille 5nm par Petit et al. peut apparaitre aux alentours des 700˚C [143]. Néanmoins, d'autres équipes montrent que cette dégradation peut aussi apparaître à partir de 600˚C (Cebik et al. [165] et Panich et al. [166]). Cette température de transition est confirmée par une étude complémentaire de l'équipe de Krueger à l'aide de greffage chimique [167].

Tout cela nous indique pourquoi nous n'avons pas pu discriminer le caractère sp^2/sp^3

des domaines par analyse nano-Auger. En effet, l'analyse nano-Auger a été menée suite à une remise à l'air de l'échantillon recuit à 400°C correspondant à l'étape de confirmation de la présence des *nuclei*. Ne sachant pas auparavant que ce type de recuit pouvait entraîner une ségrégation du carbone à la surface de l'iridium, ceci montre pourquoi on n'obtient aucune différence lors du calcul des écarts à A_0 des spectres en mode dérivée seconde à l'intérieur et à l'extérieur du domaine. L'épaisseur équivalente de 2,3nm calculée avec le rapport des aires C1s/Ird4$d_{5/2}$ est du même ordre de grandeur que la profondeur de sonde du nano-Auger. On sonde donc principalement du carbone armorphe après cette étape.

3.4.4 Bilan

Lors de cette dernière partie, la présence de *nuclei* de diamant à l'interface de l'iridium sous une couche de carbone amorphe après l'étape de BEN a été mise en évidence par analyse XPS. Cette étude séquentielle amène quatre points nouveaux :

- Le **rôle sélectif de l'hydrogène** par rapport au type d'hybridation du carbone a permis dans un premier temps de retirer la couche de carbone amorphe couvrant les *nuclei* de diamant à la surface de l'iridium. Dans un deuxième temps, cet hydrogène atomique qui s'est lié au diamant lors de l'exposition plasma H_2 lui a conféré une propriété particulière de surface.
- Le **phénomène de transfert de charge** caractéristique d'une surface de diamant hydrogéné en présence d'un adsorbat d'eau a confirmé la nature diamant de ce type de *nuclei* après l'étape de BEN grâce au déplacement du pic C1s par analyse XPS.
- L'étape de recuit qui a aidé à justifier le phénomène de dopage par transfert a engendré un phénomène particulier de l'iridium. En effet, lors du refroidissement de la surface d'iridium, un effet de ségrégation du carbone a été observé correspondant à la solubilisation du carbone durant l'étape de BEN.
- L'analyse chimique complémentaire par nano-Auger des domaines après la mise en évidence des *nuclei* de diamant n'a pas permis de discriminer le caractère sp^2/sp^3 des domaines. Ceci s'explique par le fait que l'analyse a été effectuée suite à l'étape de recuit avec remise à l'air. En effet, l'apparition d'une couche de carbone qui a ségrégée à la surface de l'iridium et de contamination ayant une épaisseur équivalente à la profondeur de sonde du nano-AES semble masquer la signature diamant des *nuclei*.

Enfin, l'ensemble de ces analyses permettent de donner un ordre de grandeur de la taille de ces *nuclei* qui ont une hauteur inférieure à 2nm et une dimension latérale inférieure à la taille de sonde du nano-AES qui est de 12nm. Le début de graphitisation à 600°C est dans la gamme des résultats reportés dans la littérature pour des tailles de nanoparticules de diamant de 5nm [143, 165, 168, 167]. De plus, ces *nuclei* de diamant possèdent encore

à tailles nanométriques des phénomènes de surface caractéristiques du diamant hydrogéné tel que le dopage par transfert prouvant la stabilité de la structure cristalline des *nuclei* après l'étape de BEN.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, **l'étude morphologique des domaines par MEB et AFM** ainsi que **l'analyse chimique de la surface par XPS et nano-Auger** a permis de dresser une carte d'identité d'un domaine. Celui-ci est composé de ***nuclei* de diamant stables présents à l'interface entre l'iridium rugosifié (sillons) et une couche de carbone amorphe** après l'étape de BEN. Ils ont pu être pour la première fois **colocalisés avant l'étape de croissance** par analyse MEB à basse tension d'accélération (0,5kV). De plus, après de nombreuses observations, aucun domaine sans la présence de sillons n'a jamais été observé. La présence de sillons semble donc être nécessaire mais non suffisante pour l'apparition de domaines.

Grâce à l'effort d'homogénéisation des domaines à la surface d'iridium, un travail séquentiel entre le réacteur MPCVD DIADEME et l'analyse XPS dans un environnement UHV *in situ* a permis de valider cette carte d'identité des domaines. L'hydrogène atomique utilisé dans cette étude a joué deux rôles correspondant à la gravure sélective de la phase carbonée sp^2 et l'hydrogénation de surface de la phase carbonée sp^3. Le phénomène de dopage par transfert mesuré par analyse XPS renforce le **caractère stable de la structure diamant des *nuclei*** mis en évidence à l'interface avec l'iridium.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il peut y avoir un type de domaine « déposé » à la surface de l'iridium ayant une topographie différente de celle étudiée par l'équipe de M.Schreck. Cependant, la nucléation du diamant sous forme de *nuclei* est localisée dans les domaines pour les deux cas. Notre étude ne remet pas en cause le modèle en cinq points proposé par M.Schreck (cf § 3.3) [147]. Néanmoins, il semble que **les sillons jouent un rôle dans la formation des domaines**. Ce point va être discuté dans le chapitre suivant consistant à étudier le domaine dans son ensemble. Pour cela, nous allons étudier par traitement d'image l'évolution spatio-temporelle des domaines durant l'étape de BEN.

Chapitre 4

Évolution temporelle des domaines lors de l'étape de BEN / Mise en évidence d'un matériau poreux en diamant

Sommaire

4.1 Analyse d'image nano-morphologique des domaines en fonction du temps de BEN 153

4.1.1 Évolution de la densité et du taux de recouvrement des domaines en fonction du temps de BEN 156

4.1.2 Modèle de formation des domaines non coalescés après 40 minutes de BEN 158

4.1.3 Bilan 163

4.2 Confrontation du modèle de formation des domaines non coalescés à différents temps de BEN 164

4.2.1 Comparaison du modèle à différents temps de BEN 164

4.2.2 Effet de la forme des domaines sur les mécanismes 170

4.2.3 Bilan 177

4.3 Synthèse d'un matériau diamant poreux 178

4.3.1 Vers des durées longues de BEN 178

4.3.2 Analyses structurales et chimiques : MEB/TEM/Raman 184

4.3.3 Effet de l'hydrogénation sur la mousse de diamant 189

4.3.4 Matériau à affinité électronique négative (NEA) : test application pour l'émission de champ (FE) 190

4.3.5 Bilan 195

4.4 Conclusion 196

Introduction

Dans le chapitre précédent, l'étude séquentielle combinant l'exposition plasma et des analyses XPS de la surface d'iridium a permis de mettre en évidence la nucléation de diamant sous forme de *nuclei* stables se produisant à l'intérieur des domaines durant l'étape de BEN. L'obtention de ce résultat a été seulement possible suite à la maîtrise de l'homogénéité du procédé de nucléation sur l'ensemble de la surface de 5x5mm^2. Dans ce chapitre, cette homogénéité mais aussi la reproductibilité du procédé sont nécessaires pour poursuivre la compréhension de l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser aux mécanismes de formation et d'expansion des domaines.

Pour cela, nous allons mettre en place une procédure d'analyse d'image MEB permettant de calculer le nombre de domaines par unité de surface. A partir d'un modèle cinétique, des paramètres tels que la vitesse de formation, d'expansion mais aussi de la forme 2D des domaines pourront être extraits de façon statistique en fonction du temps de BEN. Enfin, nous verrons que pour des durées longues de BEN un nouveau matériau carboné apparait à la surface de l'iridium. La synthèse de ce matériau sous forme poreuse ainsi que sa caractérisation morphologique et structurale fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Certaines de ses propriétés de surface seront étudiées plus en détails et testées au travers d'une application potentielle : l'émission de champ.

4.1 Analyse d'image nano-morphologique des domaines en fonction du temps de BEN

Pour rappel, les conditions plasmas favorables pour la formation des domaines permettant l'obtention d'une densité de cristaux épitaxié de diamant d'environ 10^{11} par cm^2 correspondent à une fenêtre des paramètres expérimentaux très restreinte. Pour Regmi et al., les paramètres importants sont le taux de méthane dans la phase gaz ainsi que la tension appliquée lors du BEN [82]. Quant à Anthony Chavanne, il a pu faire cette même constatation concernant la fenêtre restreinte pour la formation des domaines en étudiant les paramètres tension/temps de polarisation. Comme l'indique la Figure 4.1, il a observé qu'il était possible d'obtenir la nucléation de nanocristaux de diamant isolés comme sur substrat de silicium lors de l'étape de BEN. La Figure 4.2 (a) indique que pour la nucléation par cristaux isolés, la densité de cristaux épitaxiés est égale à 3x10^{7}cm^{-2} sur iridium. Ce point confirme tout l'intérêt d'obtenir la formation des domaines sur iridium permettant d'avoir une densité de cristaux épitaxié beaucoup plus importante que celle par la voie des cristaux isolés.

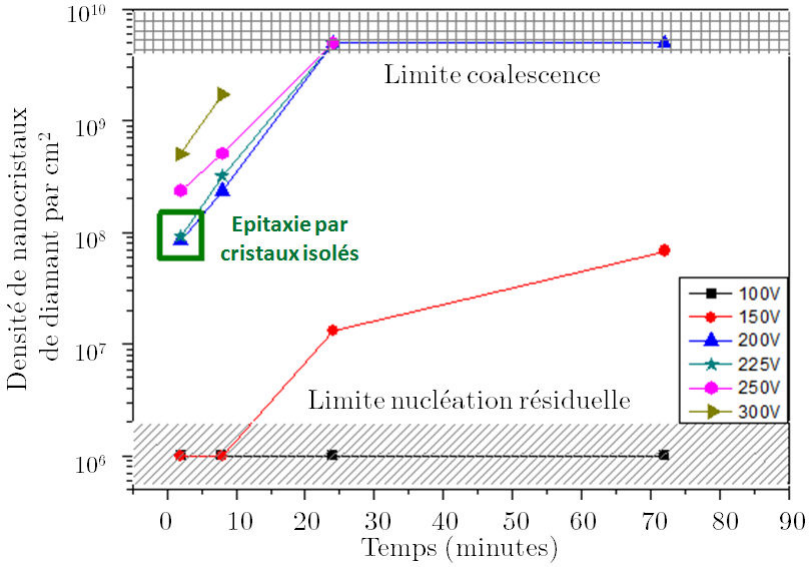


FIGURE 4.1 – Tension/temps de polarisation impliquant la nucléation de nanocristaux de diamant à la surface de l'iridium dont certaines permettent l'épitaxie de cristaux isolés [13].

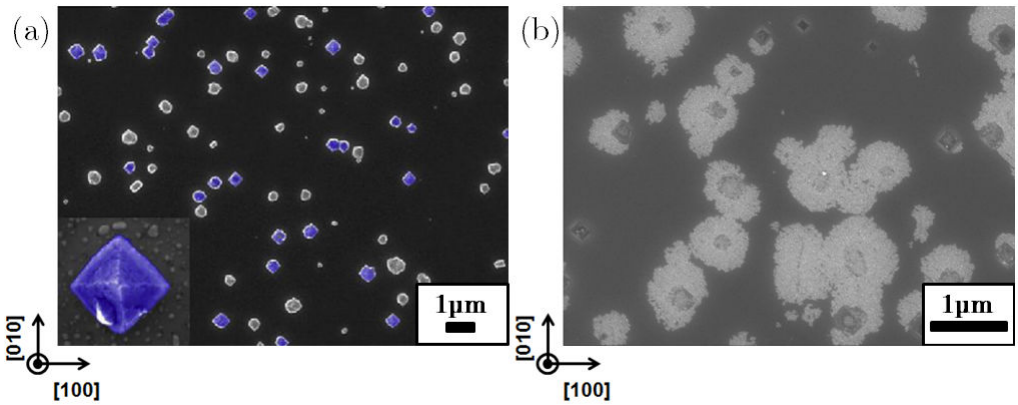


FIGURE 4.2 – Deux voies pour l'hétéroépitaxié du diamant sur iridium (a) par cristaux isolés et (b) par domaine.

Au travers de la littérature concernant la nucléation du diamant épitaxié sur silicium, de nombreuses études de la cinétique de nucléation et de croissance ont été réalisées telles que celle menée par Cyril Sarrieu lors de sa thèse [169]. En particulier, il a étudié l'évolution de la densité de cristaux de diamant en fonction du temps de BEN et du taux de méthane dans la phase gaz ainsi que la dégradation du taux d'épitaxie induit par l'évolution de la surface lorsque le temps de BEN augmente [170]. De plus, Saada et al. précisent que la densité de nanocristaux sur silicium est une fonction complexe de la vitesse de nucléation et de la vitesse de croissance du diamant durant l'étape de BEN [171]. Ceci est caractéristique des mécanismes de nucléation du diamant sur silicium.

Pour le cas de l'iridium, même si les domaines ont été largement étudiés morphologiquement et chimiquement à la surface de l'iridium, ce type d'analyse concernant l'influence des paramètres plasmas sur l'expansion des domaines lors de l'étape de BEN n'a jamais été réalisée. Ceci explique pourquoi les mécanismes de formation des domaines sont mal connus. Pour réaliser des études comparatives de ce type, la reproductibilité du procédé de nucléation doit être maîtrisée. Cependant, comme il a été mentionné dans le chapitre 1 Figure 2.33, la gaine cathodique qui joue un rôle important pour la formation des domaines, est sensible aux variations du système. Après observation, si la géométrie des échantillons varie et entraîne un écart de plus 500μm dans l'emplacement du porte substrat, l'homogénéité des domaines à la surface de l'iridium est compromise. Le manque de résultats autour des mécanismes de formation des domaines peut être expliqué en partie par la difficulté pour contrôler un tel procédé.

Dans notre cas en supposant que notre procédé de formation est homogène sur 5x5mm^2, j'ai décidé de quantifier et modéliser l'évolution temporelle des domaines en fonction du temps de BEN par analyse d'images MEB telle que celle de la Figure 4.2 (b). Le but de cette étude est d'obtenir l'évolution de la vitesse de formation des domaines et de faire le lien entre la structure cristallographique de l'iridium et le phénomène d'hétéroépitaxie du diamant. De plus, nous verrons que ce suivi temporel des domaines permet aussi de discuter la validité de la reproductibilité du procédé.

Ici, nous allons nous intéresser à un lot de quatre échantillons de la série N°1 du dépôt d'iridium sur $SrTiO_3$ après une étape de BEN de durée variable entre 20 et 60 minutes. La surface de chaque échantillon est caractérisée par MEB. Comme mentionné précédemment, le logiciel ImageJ permet de traiter rapidement un grand nombre d'image MEB sous forme binarisée pour réaliser des études statistiques à partir de routines réalisées en Java (cf. Annexe B). Deux types d'images MEB vont être étudiés correspondant :

- Étude N°1 : à l'échelle microscopique telle que la Figure 4.3 (a) où les domaines coalescés et non coalescés sont pris en compte (une dizaine d'images MEB pour chaque temps de BEN)
- Étude N°2 : à l'échelle nanométrique telle que la Figure 4.3 (b) où les domaines coalescés sont retirés lors du traitement de l'image (environ 200 images MEB pour chaque temps de BEN).

Dans notre cas, la notion de coalescence correspond à deux ou plusieurs domaines ayant leurs contours en commun entrainant une surface supérieure à 5x10^{5}nm^2.

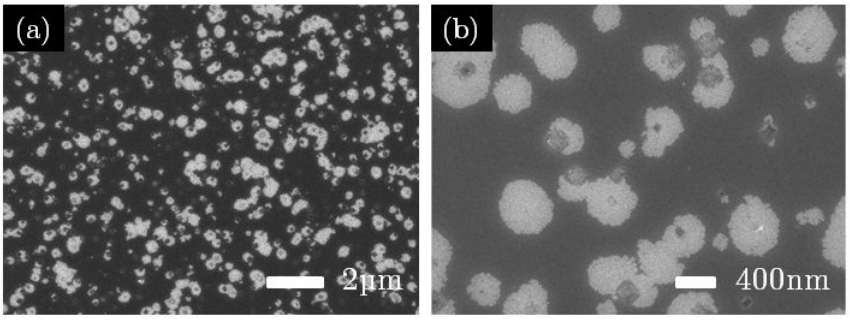


FIGURE 4.3 – Surface d'iridium après l'étape de BEN à l'échelle (a) microscopique et (b) nanométrique.

4.1.1 Évolution de la densité et du taux de recouvrement des domaines en fonction du temps de BEN

4.1.1.1 Objectifs

Pour l'ensemble de ces images MEB à l'échelle microscopique, le but est d'extraire différentes données dont les définitions sont les suivantes :

- ρ_D : densité de domaines correspondant au nombre de domaines coalescés et non coalescés par unité de surface en cm^2.
- τ_D : taux de recouvrement de la surface par les domaines correspondant au pourcentage occupé par les domaines coalescés et non coalescés à la surface de l'iridium.

Pour ces données de densité et de taux de recouvrement, j'ai adapté une routine développée par Guillaume Palissier durant sa formation d'ingénieur en alternance au laboratoire (cf. Annexe B). Deux méthodes de comptage ont été utilisées : soit de façon manuelle, soit de façon automatique après avoir binarisé chaque image MEB. Celle retenue est la méthode par comptage manuelle pour cette première étude. La méthode automatique ne prend pas en compte la coalescence des objets et sous estime donc le nombre d'objets à la surface.

4.1.1.2 Résultats

La vue de chaque échantillon est donnée par la Figure 4.4 après l'étape de BEN pour quatre temps différents. De 20 à 40 minutes de BEN, la densité de domaine ρ_D augmente visuellement ainsi que le taux de recouvrement de la surface τ_D. Cette évolution peut être associée à une expansion 2D dans le plan des domaines à la surface de l'iridium. Pour 60 minutes de BEN, on ne distingue plus de domaines mais la présence d'un matériau qui croît en volume (cf partie 4.3). Ce dernier point n'est pas exploitable pour notre étude de l'évolution des domaines en fonction du temps de BEN. Il ne sera donc pas pris en compte.

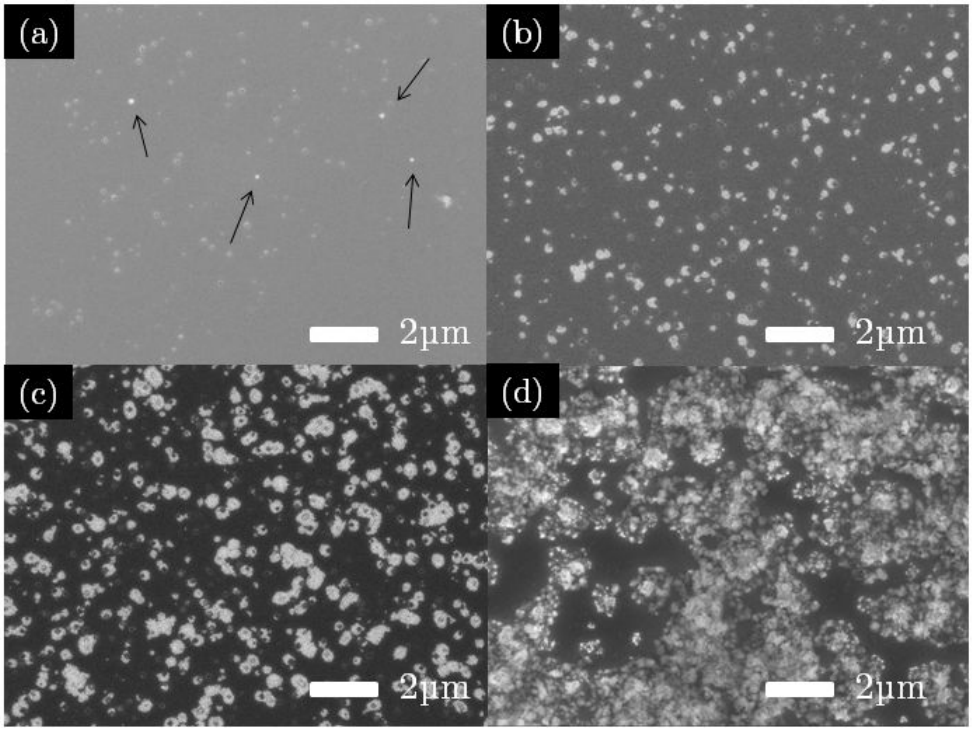


FIGURE 4.4 – Évolution des domaines après une étape BEN de (a) 20 minutes, (b) 30 minutes, (c) 40 minutes et (d) 60 minutes.

À partir du comptage manuel, on mesure que la densité ρ_D augmente au cours du temps de BEN et semble tendre vers un palier à partir de 30 minutes comme l'indique la Figure 4.5. Le taux de recouvrement τ_D évolue de 0,1% jusqu'à 20,3% lorsque l'on passe de 20 à 40 minutes de BEN. Il semble que les domaines se propagent au cours du temps même quand la densité se stabilise. On peut déjà conclure que **les domaines se forment tout en se multipliant et croissent individuellement au cours du temps de BEN jusqu'à coalescer entre eux**.

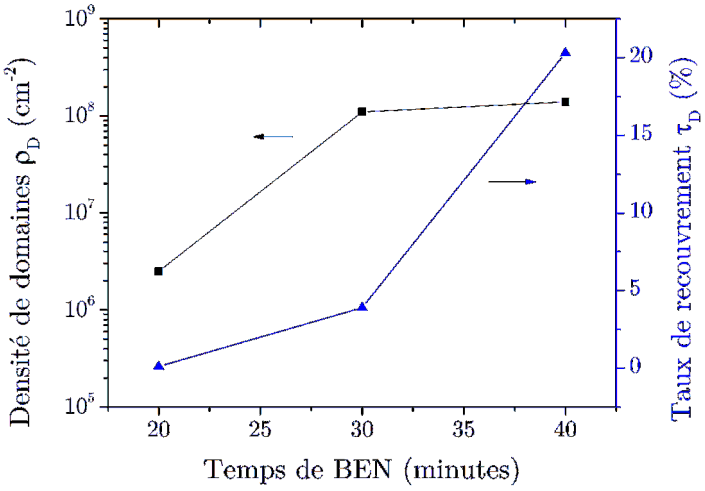


FIGURE 4.5 – Évolution temporelle (a) de la densité des domaines à la surface de l'iridium ainsi que (b) du taux de recouvrement au cours du BEN.

À partir de ces trois densités expérimentales $\rho_{D(20,30et40minutes)}$, il est possible de connaître l'allure de la vitesse de formation des domaines V_F au cours du temps en réalisant une dérivée de proche en proche comme le décrit Tomellini et al. [172] et l'équation (4.1) :

$$\frac{d\rho_D}{dt} = V_F \tag{4.1}$$

Par contre, le nombre restreint de points conduit à une incertitude relativement importante pour décrire le procédé de formation des domaines sachant que cette étude prend en compte les domaines coalescés qui faussent la mesure. Ici, l'étude N°1 nous permet donc seulement de connaître la tendance de la densité et du taux de recouvrement des domaines en fonction du temps. Pour pallier cette incertitude, nous avons besoin d'un grand nombre de données concernant tous les domaines non coalescés pour réaliser une réelle étude statistique.

4.1.2 Modèle de formation des domaines non coalescés après 40 minutes de BEN

4.1.2.1 Objectifs

A partir de l'étude N°2, le but est de pouvoir étudier les mécanismes de formation de ces domaines en traitant les images MEB à l'échelle nanométrique pour obtenir une information uniquement sur les domaines non coalescés. Aucun travail de ce genre n'a été publié concernant les domaines. C'est pour cette raison que j'ai décidé d'adapter la

méthode de Polini et al. utile pour comprendre la cinétique de nucléation du diamant sur le cuivre après préparation à la pâte de diamant [173]. Une telle méthode a déjà été valiée par certaines équipes pour la nucléation et la croissance du diamant par BEN. Un exemple avec Jiang et al. qui ont étudié l'influence du bombardement ionique sur silicium [174]. Ils sont capables de quantifier l'augmentation de la densité de nucléation lorsque la tension de polarisation appliquée au porte substrat est augmentée.

Cette méthode utilisée également par l'équipe de Tomellini consiste à intégrer la distribution en taille des objets mesurés par analyse d'images tout en supposant une loi de croissance des objets pour obtenir la fonction expérimentale de la densité des objets en fonction du temps. De plus, la dérivée de cette fonction de densité donne l'allure de la vitesse de formation des objets au cours du temps. La Figure 4.6 résume de façon schématique cette méthode pour l'étude des mécanismes de nucléation.

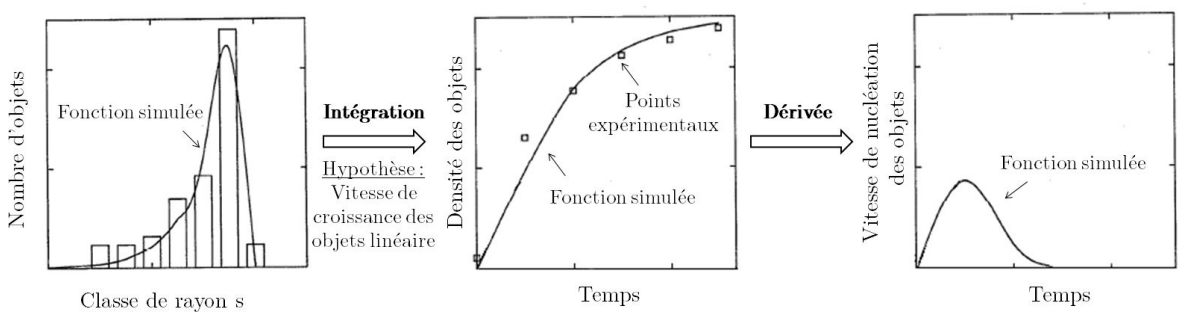


FIGURE 4.6 – Schématisation du modèle de Tomellini permettant de déduire la vitesse de nucléation des objets à partir de leur distribution en taille.

Pour le cas des domaines, on ne parle pas de vitesse de nucléation mais de formation qui correspond à l'élément essentiel pour discuter des mécanismes. Pour déduire cette cinétique, il faut connaître la distribution en taille des domaines non coalescés.

Pour cela, la Figure 4.7 (a) est binarisée en seuillant l'ensemble des domaines à la surface. Le résultat correspond à la Figure 4.7 (b) en excluant tous les domaines présents en bordure de l'image. Enfin, pour garder seulement les domaines non coalescés, nous appliquons notre critère de surface en retirant tous les domaines ayant une aire supérieure à $5x10^5 nm^2$ (cf. Figure 4.7 (c)). La densité de domaines non coalescés ρ_{Dnc} correspondant seulement au nombre de domaines non coalescés par unité de surface peut être extraite par comptage automatique avec ImageJ.

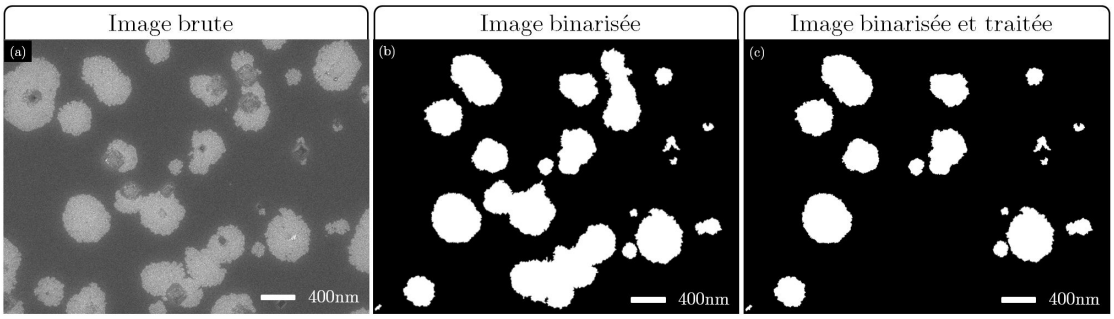


FIGURE 4.7 – (a) Image MEB de la surface d'iridium après 40 minutes de BEN, représentation binaire de l'image MEB avec (b) domaines coalescés et (c) domaines individuels après traitement ImageJ (cf. Annexe B).

À partir de ce traitement, chaque domaine est étudié individuellement. La Figure 4.8 résume les données caractéristiques obtenues par ImageJ pour un domaine dont chaque valeur est inscrite dans le Tableau 4.1.

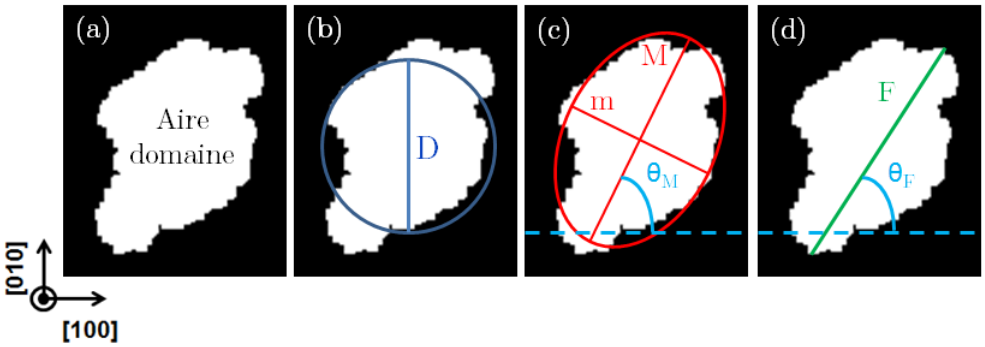


FIGURE 4.8 – Données pouvant être extraites par ImageJ pour chaque domaine : (a) aire du domaine Ad, (b) diamètre D du domaine équivalent à un disque, (c) majeur M, mineur m et angle du domaine équivalent à une ellipse θ_M et (d) Feret F et angle de Feret θ_F équivalent à l'axe le plus grand du domaine.

Données d'un domaine	**Exemple du domaine de la Figure 4.8**	**Conditions**
A_d : aire du domaine (nm^2)	149722	Aire réelle et mesurée
D : diamètre équivalent (nm)	437	Quand A_d = aire d'un cercle
M : majeur(nm)	544	Grand axe de l'ellipse pour A_d = aire de l'ellipse
m : mineur (nm)	350	Petit axe de l'ellipse pour A_d = aire de l'ellipse
rondeur	0,6	Facteur de forme = M/m (0=trait et 1=cercle)
θ_M : angle (°)	62,4	M par rapport à <100>
F : feret (nm)	605	Axe le plus grand de l'objet
θ_F **: angle de Freret (°)**	65,6	F par rapport à <100>
Circularité	0,65	Facteur de forme = A_d/périmètre (0=trait et 1=cercle)

Tableau 4.1 – Caractéristiques d'un domaine présenté Figure 4.8

Sachant que cette étude est une première prospective des mécanismes des domaines, quelques approximations sont réalisées. Seules les données en gras du Tableau 4.1 sont prises en compte pour cette étude N°2. Les conditions initiales et hypothèses pour la construction du modèle de formation des domaines sont les suivantes :

- Les domaines sont associés à **un objet parfaitement circulaire** ayant une expansion 2D dans tout le plan constante à la surface de l'iridium caractérisé par le rayon de Feret (Feret divisé par 2). Ce choix est réalisé suite à la comparaison des deux distributions du rayon des domaines de la Figure 4.9. Le suivi de l'élongation du domaine semble plus précis avec la mesure du Feret.
- La **vitesse de croissance des domaines V_C supposée constante** est déterminée à partir de l'objet le plus grand avant coalescence. Ici, le rayon de l'objet est égal à 640nm après 40 minutes de BEN. La valeur de la vitesse de croissance arrondie est de V_C=16nm/min. De plus, on considère que les premiers domaines se sont formés dès le début du BEN.
- **Le système MPCVD DIADEME ainsi que le procédé de nucléation sont supposés reproductibles** lors de l'étape de BEN pour chaque échantillon. L'ordre des expériences réalisées est le suivant : échantillon de 30 minutes puis 20 minutes le premier jour et 40 minutes deux jours après.

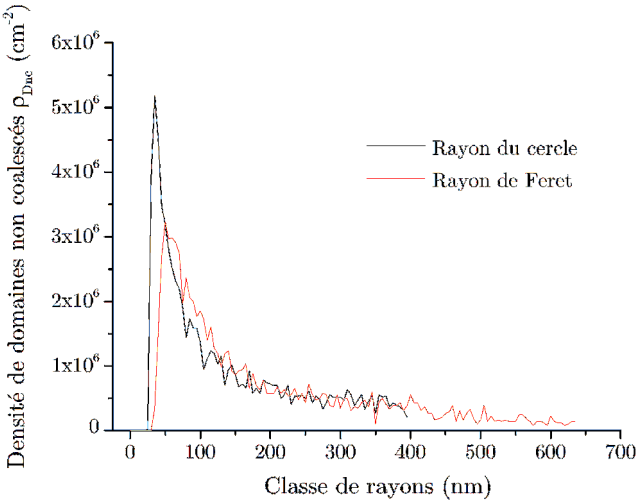


FIGURE 4.9 – Distribution du rayon des domaines (a) associé à un cercle et (b) associé au Feret après 40 minutes de BEN.

4.1.2.2 Résultats

Dans ces conditions, la densité de domaines non coalescés ρ_{Dnc} est égale à 8,0x10^{7}cm^{-2} après 40 minutes de BEN. La densité des domaines non coalescé ρ_{Dnc} est légèrement plus faible que celle des domaines ρ_D de l'étude N°1. Ce résultat est logique car les domaines coalescés étaient pris en compte dans l'étude N°1.

En ce qui concerne l'étude de la cinétique des domaines, nous avons décidé dans un premier temps d'appliquer le modèle décrit précédemment au point correspondant à 40 minutes de BEN. Ce choix permet d'être plus précis dans notre modélisation car nous avons un grand nombre de domaines à la surface de l'iridium. La Figure 4.10 (a) indique la distribution en taille du rayons de Feret des domaines après 40 minutes de BEN. La fonction de distribution représentée en trait bleu permet d'obtenir après intégration en supposant V_C=16nm/min, l'évolution de la densité des domaines au cours du temps correspondant à la Figure 4.10 (b). À partir de cette évolution de la densité, il est possible d'obtenir la vitesse de formation des domaines en la dérivant. Cette étape sera discutée dans la partie 4.2.

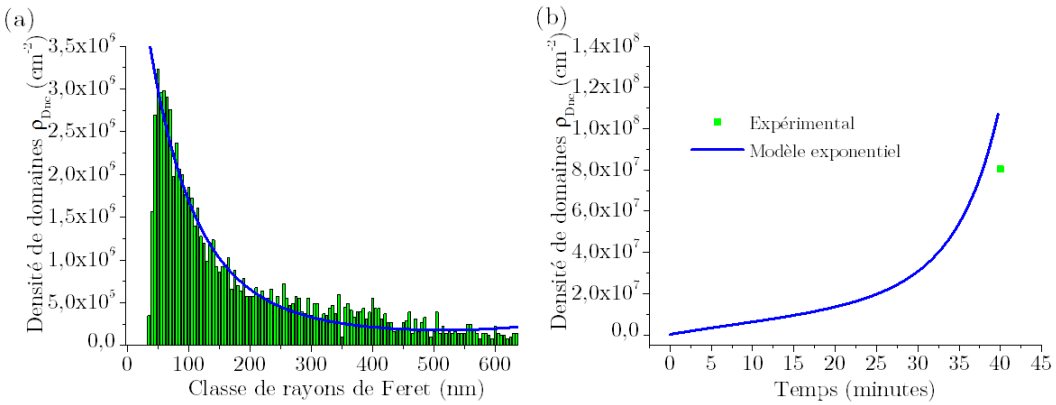


FIGURE 4.10 – (a) Distribution du rayon de Feret des domaines après 40 minutes de BEN et (b) évolution de la densité en fonction du temps de BEN.

À partir de la Figure 4.10 (b), on constate que l'évolution de la densité des domaines non coalescés est de type exponentiel. Le modèle utilisé surestime la réalité comme on peut l'observer avec le point expérimental à 40 minutes. La différence est due à l'impossibilité de mesurer par MEB des objets inférieurs à un rayon de Feret d'environ 50nm et donc de les compter par ImageJ.

Pour vérifier si ce modèle exponentiel est valide et ainsi expliquer les mécanismes de surface impliqués dans la formation des domaines, nous devons calculer la distribution en taille et la densité des domaines $\rho_{Dnc(20et30minutes)}$ pour 20 et 30 minutes de BEN. Puis, ces données obtenues par le modèle doivent être comparées aux distributions mesurées par ImageJ.

4.1.3 Bilan

Dans cette première partie, nous avons démontré qu'il était possible de mesurer la densité de domaines à la surface de l'iridium en utilisant un protocole d'analyse d'image (routine développée au LCD) avec le logiciel ImageJ. À l'aide de cette même routine, le taux de recouvrement des domaines est mesuré en fonction du temps de BEN. Les points importants à retenir sont :

- La densité des domaines ρ_D semble tendre vers un palier lorsque le temps de BEN augmente. Le taux de recouvrement par les domaines est de 20% après 40 minutes de BEN.
- Il est possible d'obtenir la distribution en taille des rayons de Feret des domaines au cours du temps de BEN par ImageJ

Les données pouvant être extraites par ce type de logiciel sont utiles pour déduire le mécanisme de nucléation des domaines à la surface de l'iridium en utilisant la méthode de la Figure 4.6. Ici, la densité des domaines non coalescés ρ_{Dnc} semble suivre une évolution

exponentielle au cours du temps de BEN. Dans la partie suivante, nous allons confronter ce modèle exponentiel aux distributions obtenues pour 20 et 30 minutes de BEN. Ceci permettra de déterminer un paramètre clé de la cinétique qui est la vitesse de formation des domaines en fonction du temps.

4.2 Confrontation du modèle de formation des domaines non coalescés à différents temps de BEN

Nous allons décrire chaque évolution en taille des rayons de Feret des domaines non coalescés pour les trois temps de BEN à partir des fonctions de distribution déterminées par ImageJ. Nous comparerons ces distributions à celles déterminées par le modèle précédent de type exponentiel et déduirons la vitesse de formation des domaines qui décrit au mieux notre procédé de nucléation.

4.2.1 Comparaison du modèle à différents temps de BEN

4.2.1.1 Densité des domaines non coalescés en fonction du temps de BEN

La Figure 4.11 est composée de quatre quadrants, le premier représente les trois mesures de densité au cours du temps de BEN pour des domaines non coalescés (cf. Figure 4.11(a)). Les valeurs sont résumées par le Tableau 4.2.

Temps de BEN (minutes)	**Densité des domaines ρ_D en cm^{-2} (Étude N°1)**	**Densité des domaines non coalescés ρ_{Dnc} en cm^{-2} (Étude N°2)**
20	2,5x10^6	2,9x10^6
30	1,1x10^8	6,4x10^7
40	1,4x10^8	8,0x10^7

Tableau 4.2 – Densités mesurées après routine ImageJ en fonction du temps de BEN pour (a) les domaines coalescés et non coalescés ρ_D et (b) seulement les domaines non coalescés ρ_{Dnc}.

Les trois autres quadrants concernent la distribution en taille des rayons de Feret des domaines non coalescés mesurée expérimentalement en vert pour les échantillons (a) 20, (b) 30 et (c) 40 minutes de BEN. On remarque expérimentalement que le nombre de domaines correspondant aux classes des rayons inférieurs à 100nm augmente au cours du temps (cf. Figure 4.12). La vitesse de nucléation des domaines semble donc augmenter avec le temps de BEN. De plus, le nombre de domaines ayant un rayon supérieur à 100nm

augmente aussi avec le temps de BEN (cf. Figure 4.12). Cette zone correspond à la queue de la distribution en taille des rayons de Feret (cf. Figure 4.11 (d)). Cela signifie que les objets croissent pendant que d'autres se forment et croissent à leur tour. Le comptage des domaines de taille inférieurs à 40nm est difficile à réaliser dans cette gamme de grandissement MEB car ces objets représentent 7,2pixels.

À partir du modèle exponentiel défini par la distribution en taille des rayons de Feret après 40 minutes de BEN, nous pouvons simuler la distribution en taille après 20 et 30 minutes de BEN. Ces distributions correspondent aux courbes bleues des Figures 4.11 (b) et (c). On constate que pour la distribution après 30 minutes de BEN, la courbe simulée sousestime la réalité. Après 20 minutes de BEN, la courbe est légèrement au dessus de la distribution expérimentale.

Le modèle exponentiel déduit précédemment ne semble pas permettre de retranscrire parfaitement l'évolution temporelle de la densité des domaines non coalescés pour les échantillons correspondant à trois temps de BEN différents comme l'indique la Figure 4.11 (a). Ceci suggère que le procédé de formation des domaines n'est pas totalement reproductible au cours du temps. Pour vérifier cela, nous allons étudier en détails les paramètres expérimentaux de ces trois échantillons.

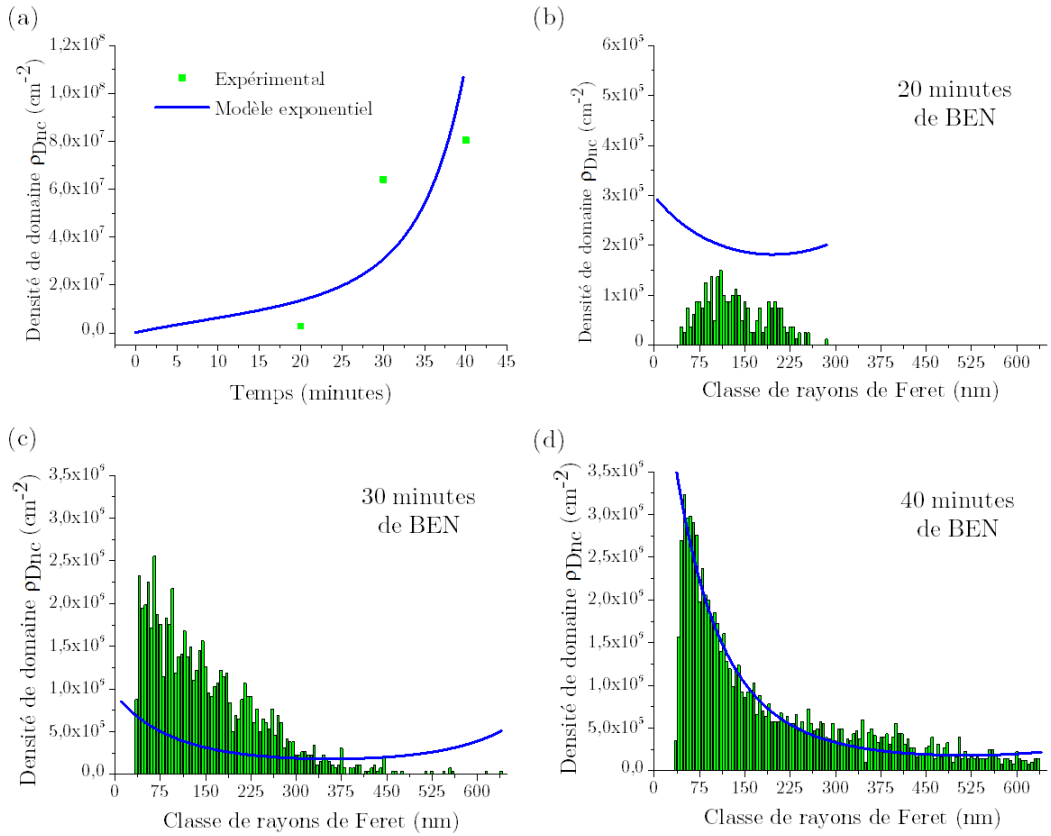


FIGURE 4.11 – (a) Densité des domaines au cours du temps de BEN, distribution en taille des rayons de tous les domaines individuels pour (b) 20, (c) 30 et (d) 40 minutes de BEN.

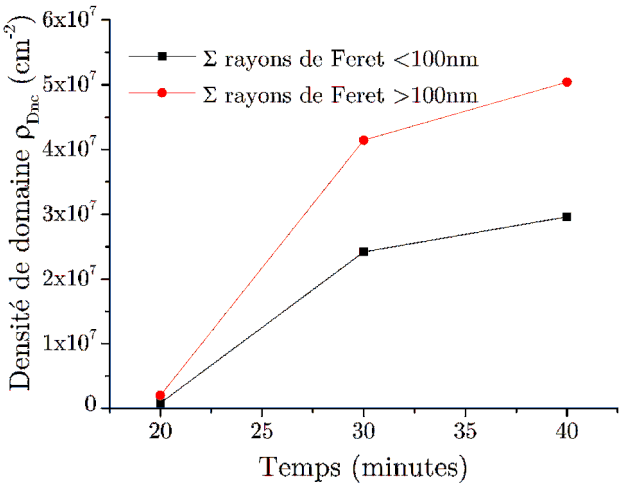


FIGURE 4.12 – Évolution de la densité des domaines non coalescés pour des classes de rayons de Feret inférieurs à 100nm (noir) et supérieurs à 100nm (rouge).

Les trois expériences ont été réalisées en utilisant les mêmes paramètres BEN. Pourtant, la Figure 4.13 montre que la température du système diminue significativement au cours des expériences. L'écart observé précédemment à partir de la densité des domaines au cours du temps peut être expliqué par cette évolution de la température. Dans la littérature, l'étude de Saito et al. est la seule qui montre l'influence du contrôle de la température du porte substrat durant le procédé BEN sur l'évolution des domaines. Il observe que la densité des domaines augmente lorsque la température du porte substrat est plus élevée (cf. Figure 4.14) [79]. Cette constatation de Saito va dans le sens de nos observations. Dans notre cas, la densité des domaines non coalescés à la surface de l'iridium est de plus en plus faible car au cours des expériences la température diminue.

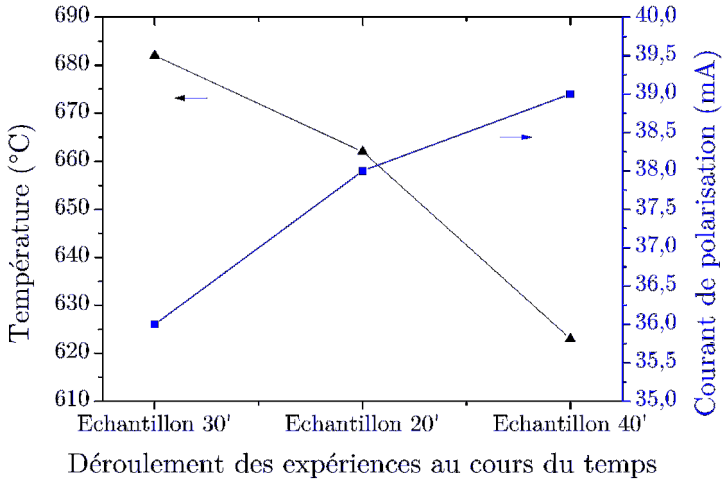


FIGURE 4.13 – Évolution de la température et du courant de polarisation pour des durées de BEN variables. Ces paramètres ont été mesurés après les vingt premières minutes de BEN pour chaque échantillon.

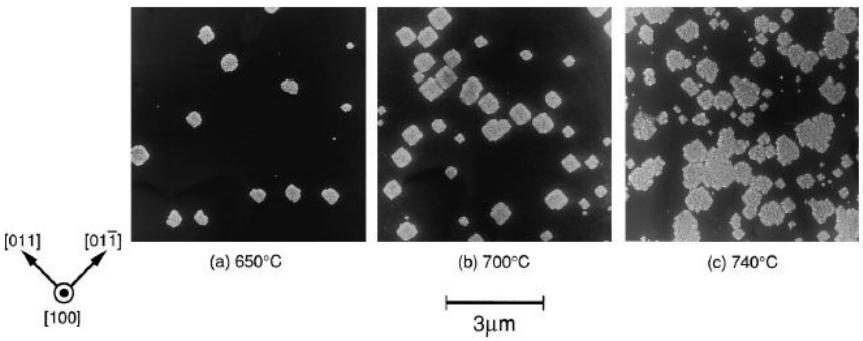


FIGURE 4.14 – L'effet de la température du substrat sur la morphologie de surface pour une tension de polarisation de −150 V et une concentration de CH_4 de 3%, (a) 650˚C, (b) à 700˚C et (c) de 740˚C [79].

Cela signifie que le système MPCVD DIADEME et/ou le procédé de nucléation évolue au cours des expériences. Ce manque de reproductibilité pourrait être corrélé à la croissance de nanofils de carbone (NFCs) sur le porte substrat durant l'étape de BEN (cf. Figure 4.15). Ces nanofils apparaissent à partir du nickel (catalyseur utilisé couramment) présent dans la composition de l'inox qui est le matériau utilisé pour fabriquer les porte-substrats.

L'émission électronique des NFCs modifie le courant de polairsation durant le BEN (cf. Figure 4.13). Cette augmentation contribue à modifier et étendre la zone lumineuse sur tout le porte substrat au cours du temps. Cet effet observable aussi lors de la croissance du diamant sur silicium durant le BEN est appelé effet d'avalanche ou Bootstrap action décrit par Stöckel et al. [175]. Ceci pourrait donc être à l'origine de la variation de température de l'échantillon et donc de la densité des domaines.

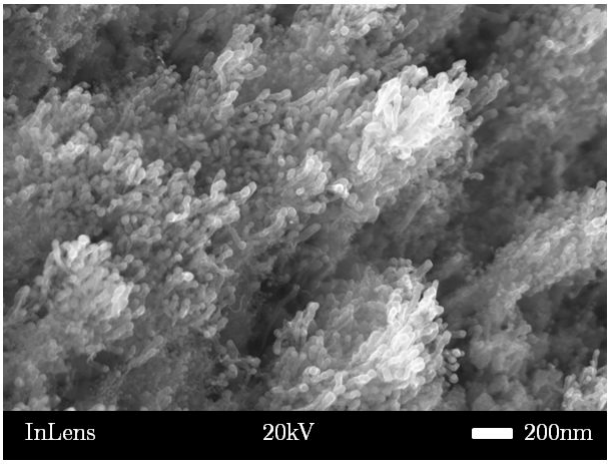


FIGURE 4.15 – Nanofils de carbone formés durant l'étape de BEN sur le porte-substrat.

Ce problème a été résolu par la mise en place d'un protocole de nettoyage du porte substrat avant chaque expérience. La quantification et la fiabilité du procédé de nucléation réalisées dans le chapitre 2 ont été obtenues en appliquant cette étape de nettoyage. La non reproductibilité du procédé constatée n'empêche pas cependant de donner une tendance de la vitesse de formation V_{FDnc} des domaines non coalescés car le mécanisme reste le même.

4.2.1.2 Vitesse de nucléation des domaines en fonction du temps de BEN

À partir du modèle exponentiel, la vitesse de nucléation des domaines au cours du temps de BEN est déterminée en dérivant point par point la courbe de la densité (cf. courbe bleue de la Figure 4.16).

Une étude complémentaire, en modélisant cette fois-ci la distribution expérimentale en taille des rayons de Feret après 30 minutes de BEN, permet de simuler la vitesse de formation des domaines ayant eu lieu lors de la première expérience (cf. courbe noire de la Figure 4.16). On s'aperçoit que le procédé de formation des domaines est retardé d'une quinzaine de minutes entre la première (échantillon 30 minutes) et la dernière expérience (échantillons 40 minutes) en considérant le point d'inflexion des courbes. **L'utilisation d'un tel protocole d'analyse d'images des domaines peut être un moyen de déceler si le système dérive au cours du temps (procédé de nucléation, réacreur MPCVD...)**.

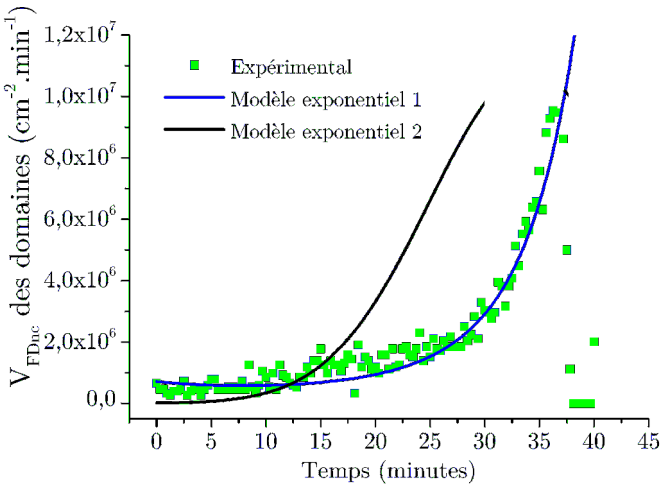


FIGURE 4.16 – Vitesse de formation des domaines non coalescés à partie du modèle exponentiel déduit (courbe bleue) après 40 minutes de BEN et (courbe noire) par extrapolation après 30 minutes de BEN

Pour résumer, le modèle de nucléation des domaines sur iridium se déroule en deux étapes :

- une **phase lente** où la vitesse de formation des domaines est quasi nulle
- une **phase d'accélération de la formation des domaines** où la vitesse est de type exponentiel.

Ce type de modèle ne prend pas en compte la coalescence des domaines. Si c'était les cas, le taux de recouvrement de la surface en domaine devrait tendre vers 100% comme tout type de système fermé associé au modèle sigmoïdal.

Ceci devrait donc se traduire par une dernière phase qui est :

– une **phase de ralentissement** de la formation des domaines due au manque de surface libre sur iridium occupée par les domaines qui coalescent entre eux lors de leurs croissances.

Ce type d'interprétation est valable seulement pour nos conditions initiales de départ. En effet, cette approche possède de nombreuses approximations telles que la forme des domaines et la vitesse de croissance linéaire des domaines. Ceci peut entraîner une distorsion de la distribution en taille des rayons et modifier l'interprétation des mécanismes de formation des domaines.

4.2.2 Effet de la forme des domaines sur les mécanismes

4.2.2.1 Forme circulaire de domaines

Dans notre cas, la reproductibilité du BEN n'est pas le seul paramètre influençant la vitesse de formation des domaines. Si l'on considère toujours que les domaines ont une forme circulaire, la vitesse de croissance des domaines V_C au cours du temps intervient aussi dans la discussion des mécanismes. Comme l'indique la Figure 4.17, la distribution en taille des rayons de Feret dépend de la loi de vitesse émise pour la croissance des domaines.

Dans notre modèle, cette vitesse de croissance est constante et vaut 16nm/min. Plus on augmente sa valeur et plus le nombre de domaines par classes supérieurs à 250nm diminue. Cette simulation est valable dans le cas où les domaines sont associés à une forme circulaire et croissent de façon homothétique dans toutes les directions du plan de l'échantillon comme dans l'étude précédente. Cela influence directement la vitesse de formation des domaines en augmentant ou en diminuant le temps de la phase de préparation de la surface.

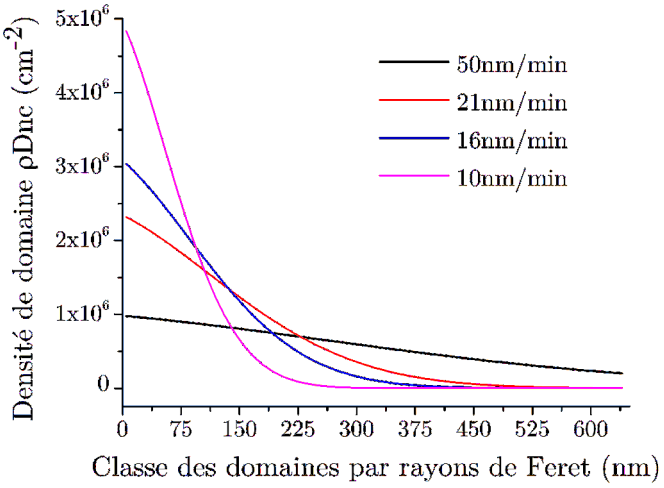


FIGURE 4.17 – Distribution en taille des rayons de Feret des domaines en fonction de la vitesse de croissance.

4.2.2.2 Forme réelle des domaines

À partir des outils d'analyse d'image, le facteur de forme des domaines peut être extrait de façon plus précise. Deux types de paramètres existent comme défini dans la partie 4.1.2.1 appelés circularité et rondeur. Nous avons fait le choix de n'utiliser que le critère géométrique de la rondeur (4.2) qui consiste à réaliser le rapport entre le majeur et le mineur de l'objet associé à une ellipse (cf. Figure 4.8 (c)) [176].

$$Rondeur = \frac{majeur}{mineur} \tag{4.2}$$

Une valeur de rondeur de 1 correspond à une forme circulaire alors qu'une rondeur de 0 indique plutôt un polygone allongé (un trait).

La Figure 4.18 rassemble dans la première colonne l'évolution du paramètre de rondeur des domaines au cours du temps de BEN. Après 20 minutes de BEN, la rondeur des domaines est majoritairement égale à 0,9 (cf. Figure 4.18 (a)). A partir de 30 minutes de BEN, certains domaines semblent tendre vers une rondeur inférieure à 0,6. Les deux types de rondeur préférentielles sont visibles distinctement sur la Figure 4.18 (c). La Figure 4.19 permet de déduire quels sont les domaines qui correspondent aux facteurs de rondeur compris entre 0,6 et 0,85, supérieurs à 0,85 et inférieurs à 0,6 pour chaque temps de BEN. On constate que les domaines ayant un rayon de Feret inférieur à 100nm correspondent à un facteur de rondeur inférieur à 0,85. Ceci signifie que les domaines non coalescés semblent être plus proches d'une forme elliptique sans atteindre la forme circulaire lorsqu'ils grossissent car la rondeur est toujours inférieure à 1.

Cette observation concernant la forme elliptique suppose que les domaines possèdent une vitesse de croissance non isotrope dans tout le plan de la surface et qui évolue au cours du temps. En effet, si l'on reprend la Figure 4.12, on constate que le nombre de domaines non coalescés de rayons supérieurs à 100nm augmente plus rapidement que ceux inférieurs à 100nm censé correspondre aux nouveaux domaines se formant à la surface. Cela pourrait alors influencer directement l'interprétation des mécanismes de formation des domaines si l'on prend en compte ces observations dans notre modèle.

Pour vérifier si la vitesse de croissance des domaines est variable dans le temps, nous n'allons pas modéliser une nouvelle fois la densité des domaines non coalescés en fonction du temps mais déterminer s'il existe une corrélation entre l'élongation du rayon de Feret et la structure cristallographique de la surface de l'iridium (001).

Comme il a été mentionné dans la partie 4.1.2.1, le domaine est caractérisé par son axe le plus grand appelé Feret. L'orientation de cette longueur dans le plan de la surface peut être connue par le paramètre angle de Feret d'ImageJ [176]. L'angle de Feret représenté par la Figure 4.8 (d) correspond à l'angle avec l'axe x de la surface de l'échantillon. Ici, l'axe x correspond à l'orientation cristallographique [100] de l'iridium.

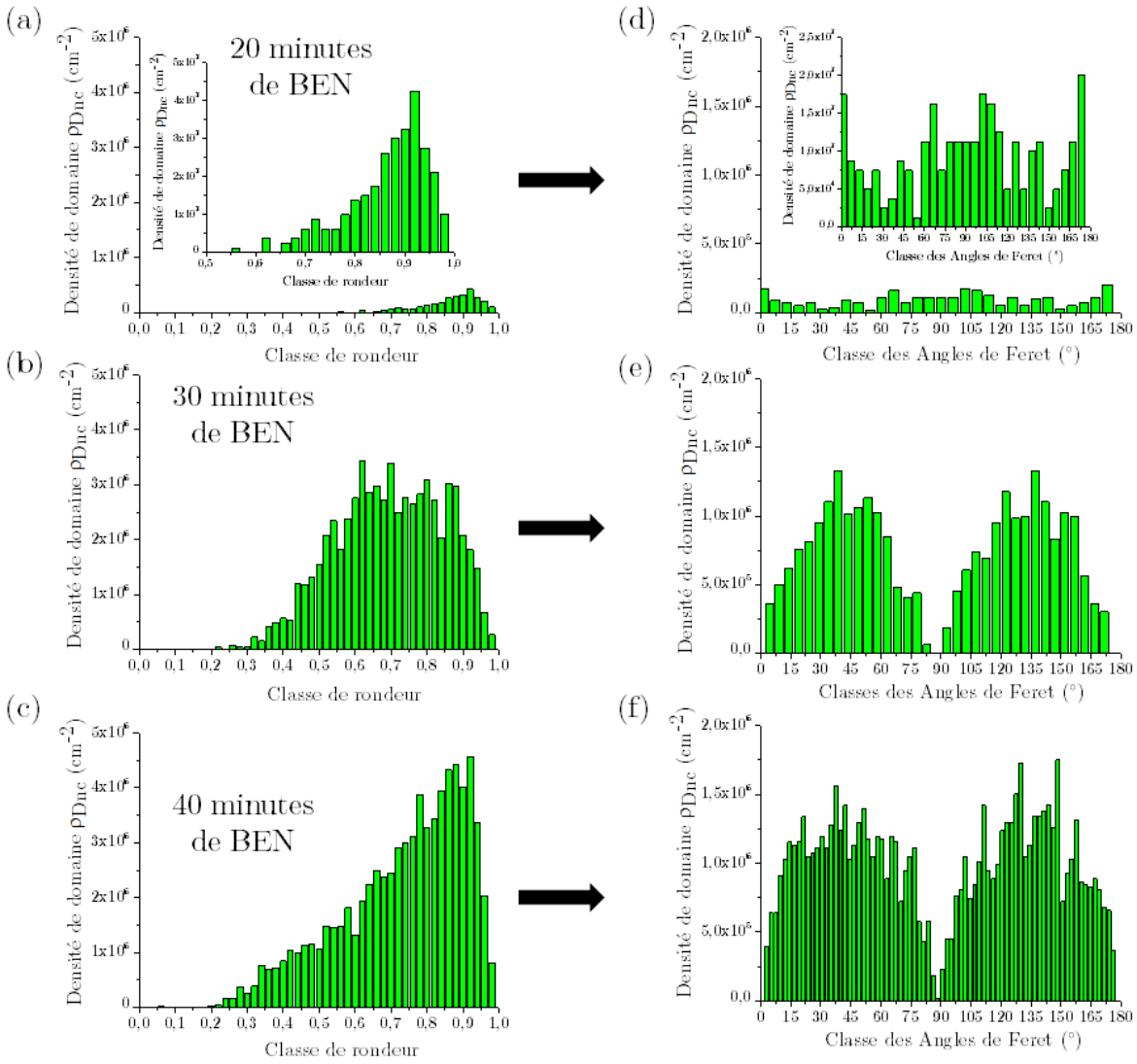


FIGURE 4.18 – Distribution de la circularité des domaines (a, b et c) et de l'orientation du grand axe de Feret (d, e et f) dans le plan de la surface de l'iridium en pour 20, 30 et 40 minutes de BEN.

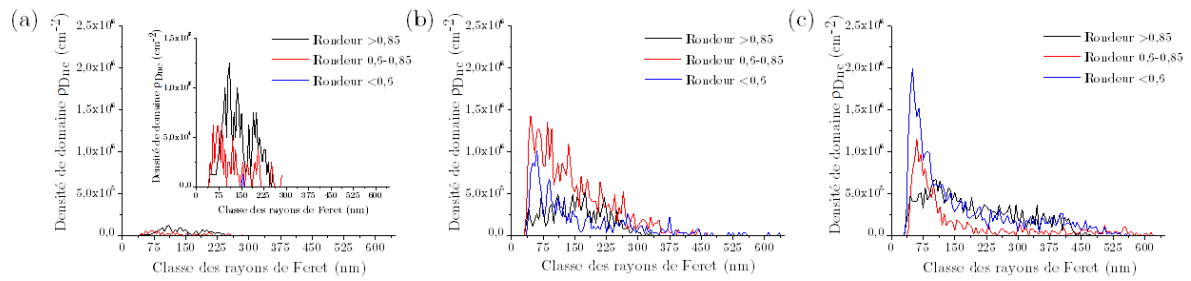


FIGURE 4.19 – Distribution en taille des rayons de Feret en fonction de chaque classe de rondeurs (>0,85, 0,6-0,85 et <0,6) pour (a) 20, (b) 30 et (c) 40 minutes de BEN.

Pour un temps de 20 minutes de BEN, la Figure 4.18 (d) indique que l'orientation des domaines est quelconque. Le grand axe de Feret est dispersé de 0 à 180° par rapport à [100]. À partir de 30 minutes de BEN, deux orientations préférentielles du grand axe de Feret sont visibles. L'une à 45° et l'autre à 135° par rapport à l'orientation cristalline [100]. Sur la Figure 4.18 (f), cette constatation est encore vérifiée. Ceci est dû aux nouveaux domaines qui se forment ayant un facteur de rondeur inférieur à 0,85 dont le rayon de Feret est inférieur à 100nm. L'élargissement des deux pics est dû au nombre de domaines ayant un facteur de rondeur supérieur à 0,85 qui augmente correspondant au grossissement des domaines.

La croissance des domaines suit donc une orientation préférentielle à la surface de l'iridium. La vitesse de croissance des domaines semble donc ne pas être constante au cours du temps. C'est à partir d'un rayon de Feret de 100nm que ce changement de vitesse semble se produire. Cette croissance orientée peut être corrélée à l'orientation des cristaux de diamant obtenue après l'étape de croissance. En effet, la Figure 4.20 montre que le diamant croît à 45° et 135° par rapport à [100]. Cette orientation est la même que pour les domaines avant d'atteindre un rayon de Feret de 100nm. Sachant qu'il y a présence de *nuclei* de diamant stables lors de l'étape de BEN, ces *nuclei* suivent une relation d'épitaxie lors du BEN entraînant un développement des domaines suivant des axes cristallographiques préférentiels [110].

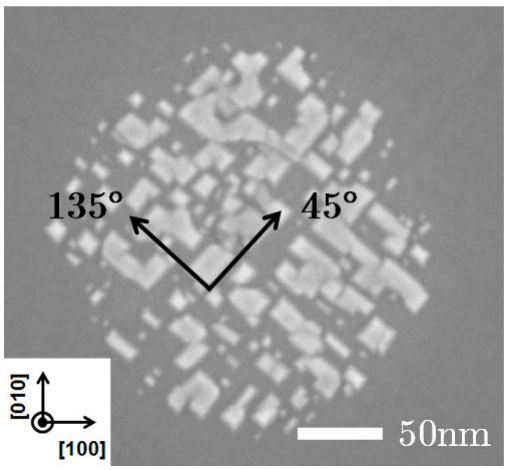


FIGURE 4.20 – Image MEB d'un domaine circulaire après une étape de croissance de 30 minutes.

Ce type d'orientation préférentielle peut être induit par l'arrangement atomique de l'iridium (marches), la présence de défauts (adatomes) dans certaines directions et/ou un état de surface spécifique réalisé durant la phase de préparation permettant de diminuer l'énergie de surface afin d'augmenter la probabilité de nucléation du diamant pour former le domaine. Comme nous allons le voir dans la partie suivante, la forme spécifique du domaine peut être induite aussi à l'échelle nanométrique.

4.2.2.3 Fractale : une autre forme de domaines

L'iridium subit des modifications morphologiques à l'échelle nanométrique durant l'étape de BEN comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 § 2.2.2.4. Les sillons font partie de ces modifications de surface. La Figure 4.21 rassemble trois échantillons de trois lots d'Ir/$SrTiO_3$ après un procédé de nucléation de 40 minutes de BEN chacun. Ces procédés de nucléation ne sont pas équivalents. Pour des conditions de plasma identiques, le courant et la température de surface sont différents.

En revanche, ces échantillons permettent de mettre en évidence qu'il y a une corrélation entre la forme des domaines et la présence des sillons. Plus le nombre de sillons est important et plus le domaine évolue d'une forme proche d'un cercle à une forme fractale. Cette explication complète les observations de Brescia et al. [88].

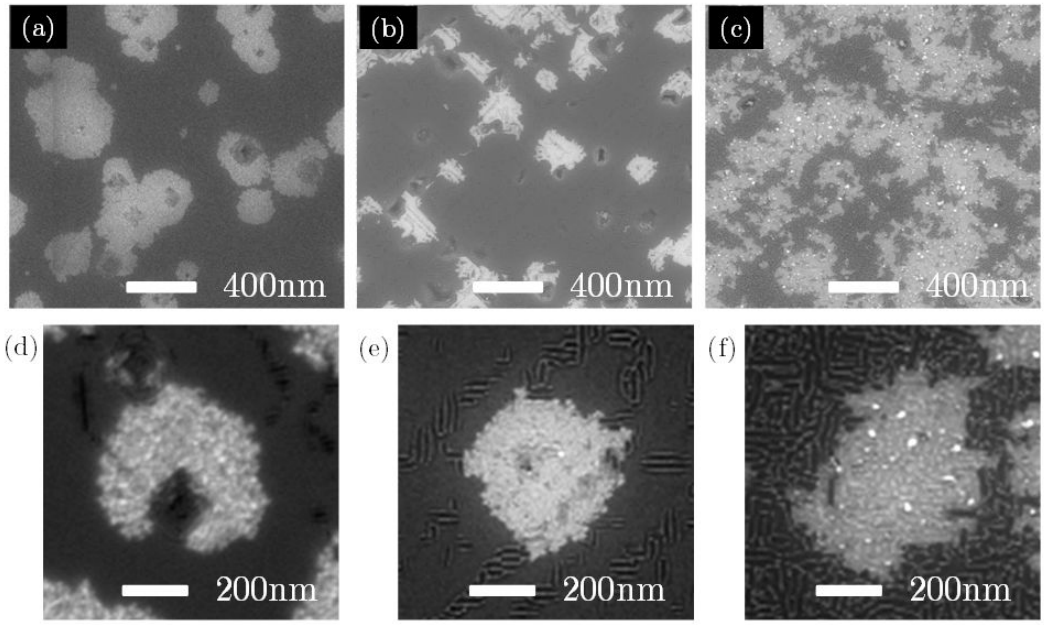


FIGURE 4.21 – (a, b et c) Trois surfaces d'Ir/$SrTiO_3$ après un procédé de nucléation de 40 minutes de BEN (le courant et la température diffèrent pour chaque échantillon) et (d, e et f) détails de la surface de chaque échantillon traité par FFT pour la mise en évidence des sillons.

Comme il a été mentionné auparavant, les sillons peuvent eux-aussi avoir une orientation préférentielle. Elle dépend de l'énergie cinétique des ions gouvernée par la gaine cathodique et par la température qui favorise la diffusion des atomes à la surface. Lorsque le nombre de sillons est grand à la surface de l'iridium, le taux de recouvrement des domaines semble être plus élevé pour un même temps de BEN. Ces sillons peuvent donc diminuer l'énergie de surface afin d'augmenter la probabilité de nucléation des *nuclei* de diamant. Dans ces conditions, les domaines s'étendent plus rapidement à la surface de l'iridium à l'aide des sillons agissant comme des canaux. Cette hypothèse de canaux per-

mettant la nucléation des domaines présente des similitudes avec celle faite par Kawarada et al. sur le carbure de silicium [38].

4.2.2.4 Suivi *in situ* de la formation des domaines par réfléctométrie laser.

À partir de la série N°3 correspondant à la meilleure qualité d'iridium, nous avons tenté de mesurer *in situ* une signature de la formation des domaines par réflectométrie laser durant le procédé BEN. Cette technique est sensible au changement d'indice de réfraction, à la rugosification de la surface et à la température en mesurant un signal laser réfléchi par la surface [115]. La Figure 4.22 (a) montre que le système est bien reproductible pour des mêmes conditions de plasma car la température à $\pm 5^{\circ}C$ et le courant à $\pm 0,5mA$ sont équivalent pour les trois échantillons.

Par contre, le signal laser par réflectométrie de la Figure 4.22 (b) est différent entre chaque échantillon. L'intensité initiale du laser réfléchi par l'iridium avant le procédé n'est pas la même. Aucune différence morphologique de la surface d'iridium avant le procédé BEN et de la forme des domaines après l'étape de BEN à l'échelle nanométrique n'est observé par MEB. Ceci indique que l'état de surface pour des échantillons d'Ir/$SrTiO_3$ issu d'une même série de dépôt n'est pas équivalent à l'échelle atomique.

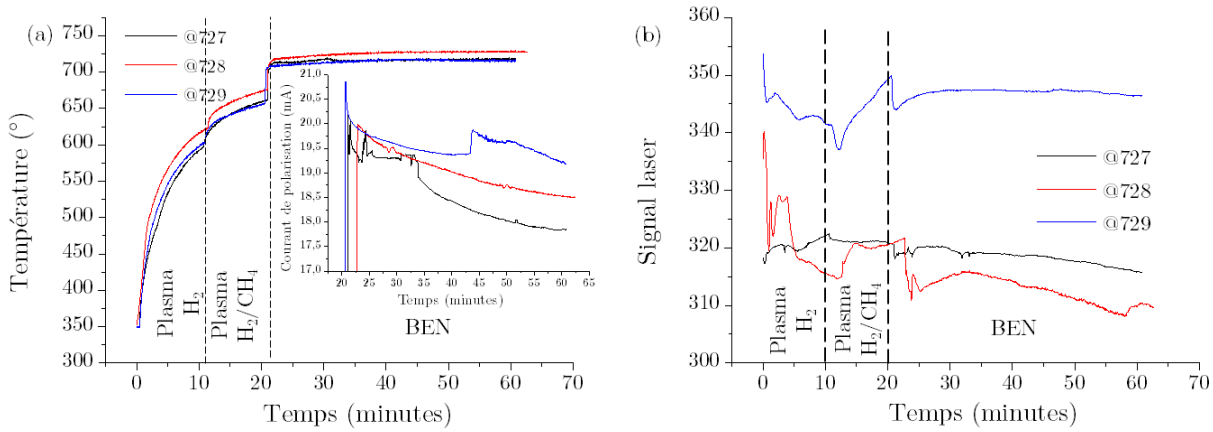


FIGURE 4.22 – (a) Température et courant de polarisation au cours du procédé de nucléation avec 40 minutes de BEN ainsi que (b) le signal laser réfléchi par la surface durant l'ensemble du procédé.

Cette différence d'état de surface peut influencer le mécanisme de formation des domaines durant le BEN en entraînant un retard de la nucléation à cause de la formation ou non des sillons.

4.2.3 Bilan

Dans la partie précédente, nous avions obtenu à partir de la distribution en taille des domaines après 40 minutes de BEN un modèle décrivant l'évolution temporelle exponentielle de la densité des domaines non coalescés. Ici, l'étude menée permet de confronter ce modèle simulant les différentes distributions pour 20 et 30 minutes de BEN aux distributions expérimentales mesurées par ImageJ. Le résultat obtenu montre un écart modéré entre la simulation et la réalité. Nous n'avons donc pas pu valider totalement notre modèle. Cependant, cette approche nous a permis d'affiner la reproductibilité du procédé BEN dans le temps. En effet, la variation de température ainsi que du courant de polarisation étaient provoquées par la croissance de nanotubes de carbone sur le porte substrat modifiant la gaine cathodique.

Ce désagrément entraîne un retard dans la formation des domaines. Si l'on raisonne seulement à partir de l'échantillon après 40 minutes qui possède déjà un grand nombre de domaines, on peut statistiquement retenir trois points :

- **L'évolution de la vitesse de formation des domaines se déroule en deux phases** (phases lente et phase d'accélération de type exponentiel). Ceci suppose que l'iridium se modifie au cours du temps de BEN jusqu'à un état favorable pour la formation des domaines.
- **Les domaines n'ont pas une forme circulaire**. Ils correspondent plus à une forme elliptique qui est fonction de leur élongation. De plus, s'il y a présence de sillons à la surface de l'iridium, les domaines semblent tendre vers une forme fractale.
- **L'évolution des domaines** à la surface de l'iridium semble être **influencée** par la **structure cristallographique de l'iridium**. En effet, nous avons observé que le Feret du domaine correspondant à l'axe le plus grand du domaine s'oriente à 45° de [100]. Cette orientation préférentielle est équivalente à celle de l'épitaxie du diamant après une courte croissance correspondant à la direction [110].

La Figure 4.23 résume schématiquement la formation et la croissance des domaines à la surface de l'iridium au cours de l'étape de BEN.

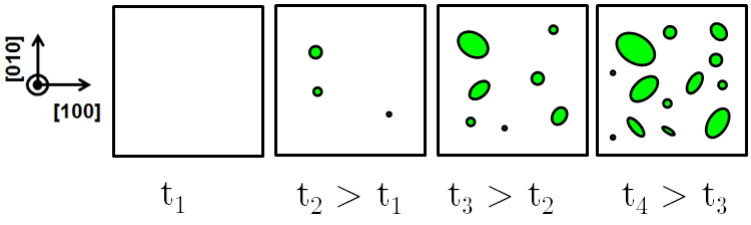


FIGURE 4.23 – Modèle schématique de la formation et la croissance des domaines sur iridium au cours du temps lors de l'étape de BEN.

Si ce modèle prend en compte la coalescence des domaines dans un système fermé (sur-

face d'iridium limitée), il peut être assimilé à un modèle de type sigmoïdal. Les domaines tendraient à coalescer entre eux jusqu'à recouvrir totalement la surface d'iridium. Pour démontrer cela, il serait interessant d'utiliser une approche JMA (Johnson-Mehl-Avrami). Cependant, l'expérience nous montre qu'après 60 minutes de BEN (cf. Figure 4.4 (d)) un nouveau matériau apparait à la surface sous forme volumique. La partie suivante va permettre de caractériser ce matériau poreux.

4.3 Synthèse d'un matériau diamant poreux

Le procédé BEN du quatrième échantillon de la série N°1 a duré 60 minutes. Celui-ci n'a pas pu être utilisé pour le comptage des domaines en fonction du temps de BEN. En effet, un matériau ayant un aspect poreux est présent à la surface. Sa structure ainsi que sa chimie de surface vont être caractérisées.

4.3.1 Vers des durées longues de BEN

4.3.1.1 Observations expérimentales

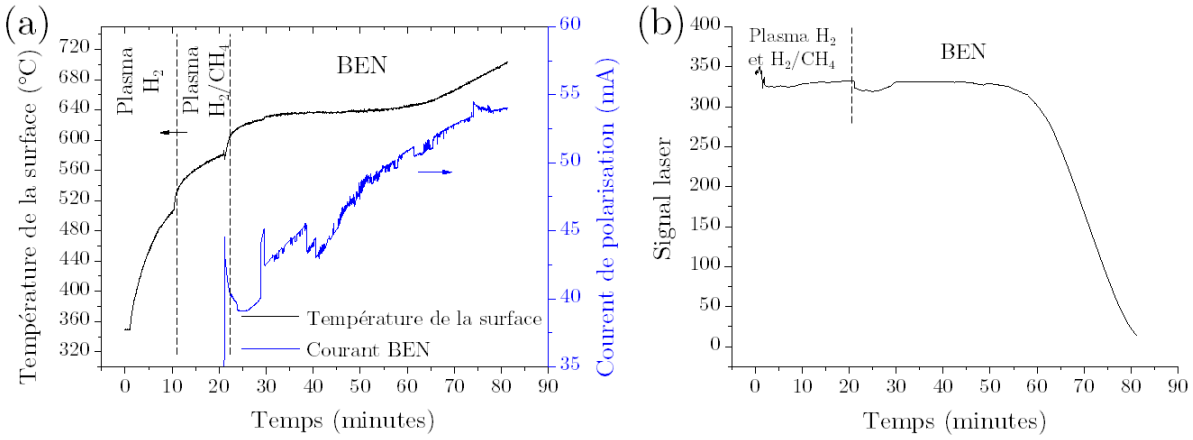


FIGURE 4.24 – (a) Température et courant de polarisation au cours du procédé de nucléation de 60 minutes de BEN ; (b) signal laser réfléchi par la surface durant l'ensemble du procédé.

A partir de la Figure 4.24 (a), nous observons que le courant ne cesse d'augmenter durant l'étape de BEN. Ceci est associé à la croissance des NTCs sur le porte substrat (cf. Figure 4.15). Quant à la température de l'échantillon, elle est équivalente à celle de l'échantillon de 40 minutes au début de l'étape de BEN. On peut supposer que la nucléation des domaines est possible. Néanmoins, la température de surface augmente fortement quinze minutes avant la fin du procédé.

De façon visuelle, une zone intense apparaît au centre de l'échantillon et évolue vers les bords de l'échantillon. De plus, l'intensité du laser réfléchi par la surface chute brutalement (cf. Figure 4.24 (b)). Ce comportement peut être associé à l'augmentation de la température et/ou à la formation d'une couche à la surface de l'iridium diffusant fortement le signal laser (ou interférences ou absorption). D'après la Figure 4.24, ce changement d'intensité du laser apparaît plus tôt que l'augmentation de la température. Cela signifie que le laser est plus sensible au changement de la surface. Après coupure de l'expérience, l'échantillon a été analysé par MEB.

La Figure 4.25 (a) montre que ce matériau est presque totalement couvrant sur l'ensemble de l'iridium. Cette zone est la même que celle observée durant le procédé. De plus, sa localisation correspond à la zone homogène où peuvent nucléer les domaines. A plus fort grandissement et haute résolution, aucun domaine n'est visible dans ces conditions d'observations MEB. Le matériau ne possède pas d'aspérité et semble être poreux (cf. Figure 4.25 (b)). Nous appellerons dès à présent ce matériau « mousse » à cause de son aspect.

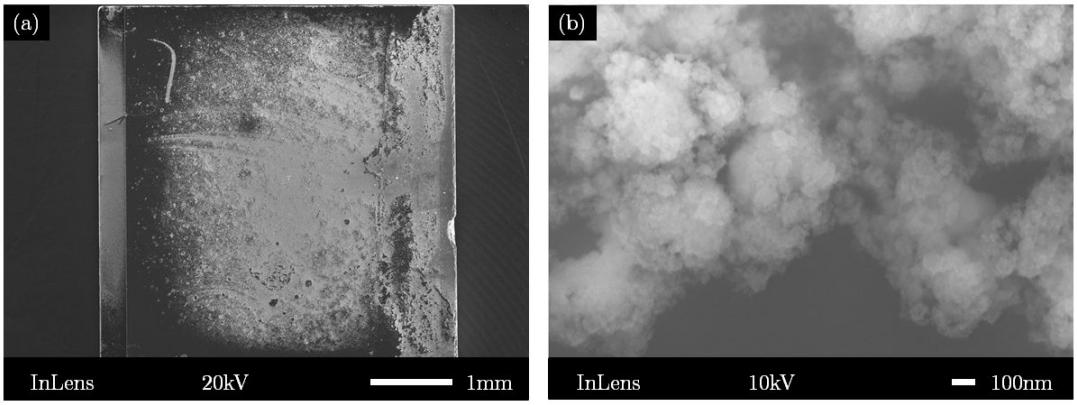


FIGURE 4.25 – (a) Vue MEB de l'échantillon après 60 minutes de BEN et (b) agrandissement du centre de l'échantillon

A partir de nos observations, la chute du signal laser peut être associée à l'apparition de cette mousse. Pour vérifier cette supposition et savoir si cette mousse apparait après une sursaturation des domaines à la surface de l'iridium ou dépend d'un couple température/courant, nous allons reproduire l'expérience.

4.3.1.2 Reproduction de la synthèse du matériau

Suite à la synthèse de cette mousse, l'expérience est réitérée et est arrêtée juste au moment où le signal laser chute pour observer la surface avant le recouvrement total de l'iridium. Le courant durant l'expérience est en constante augmentation montrant toujours

la présence des NTCs (cf. Figure 4.26 (a)).

Cette fois-ci, le signal laser chute à partir de 50 minutes de BEN à la différence de 30 minutes pour l'échantillon précédent (cf. Figure 4.26 (b)). À ce moment là, le procédé est arrêté et l'échantillon analysé par MEB. Le retard de la chute du signal peut être dû à une température qui est supérieure cette fois-ci à l'expérience précédente (cf. Figure 4.26 (a)). Ce changement semble être lié à une évolution du système MPCVD DIADEME.

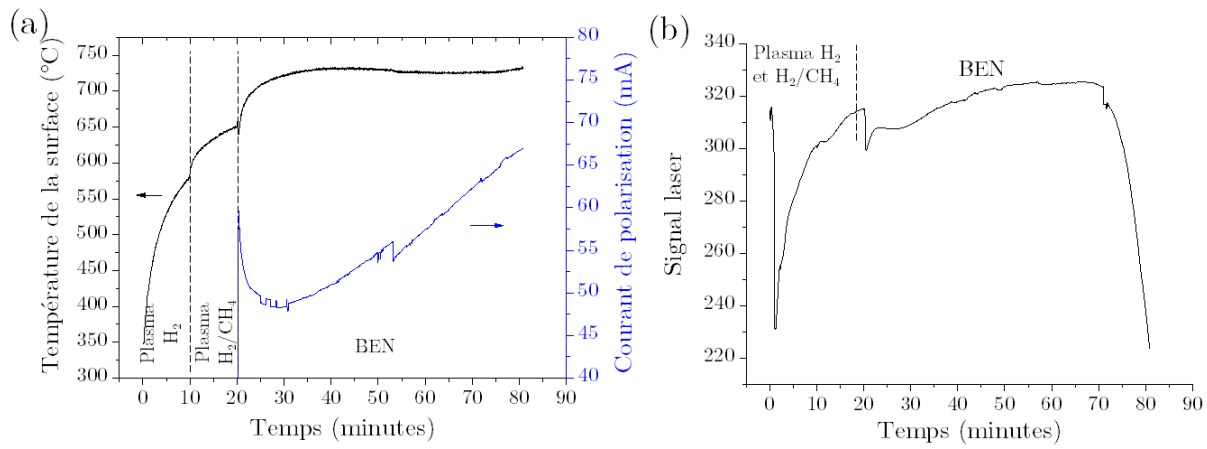


FIGURE 4.26 – (a) Température et courant de polarisation au cours du procédé de nucléation pour la reproduction de la mousse ; (b) suivi du signal laser réfléchi par la surface, sa chute correspond à l'apparition de la mousse.

La Figure 4.27 (a) montre une zone homogène au centre de l'échantillon caractéristique de la nouvelle géométrie du porte substrat utilisée. Sur toute la surface de l'échantillon, des domaines sont présents avec une forme fractale due à la température et le courant élevés (cf § 4.2.2.3). La Figure 4.27 (b) prise en bordure de l'échantillon indique que le taux de recouvrement des domaines est élevé (supérieur à 40%).

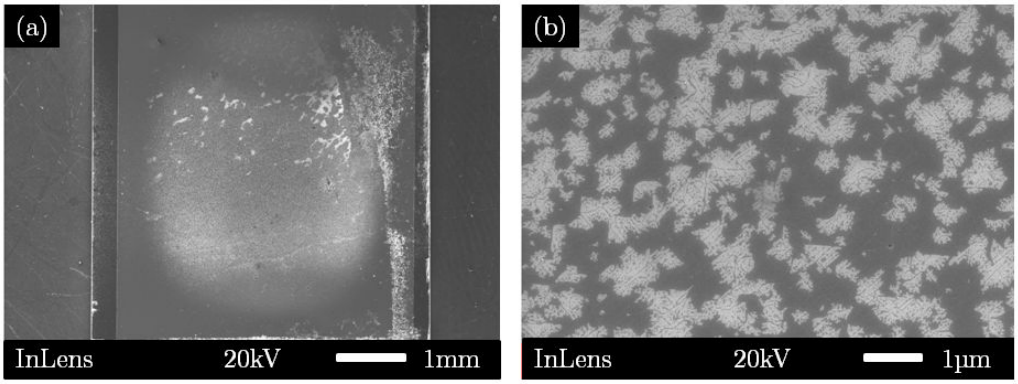


FIGURE 4.27 – (a) Vue globale de l'échantillon et (b) zone de recouvrement en domaine analysé en bordure de l'échantillon.

Au centre de l'échantillon, ces domaines sont couverts par la mousse qui commence à se développer en volume (cf. Figure 4.28 (a)). Une croissance de 20 minutes a été réalisée sur cet échantillon. La Figure 4.28 (b) montre bien le diamant épitaxié correspondant aux anciens domaines. Pour la mousse, on observe un matériau diamant en volume avec la présence de nombreuses facettes de diamant associées à plusieurs cristaux coalescés entre eux. Cette croissance nous apprend que les nanoparticules de diamant sont formées dans la continuité du diamant épitaxié. On peut donc supposer que l'apparition de la mousse dépend de la présence des domaines et que celle-ci est aussi composée de *nuclei* de diamant.

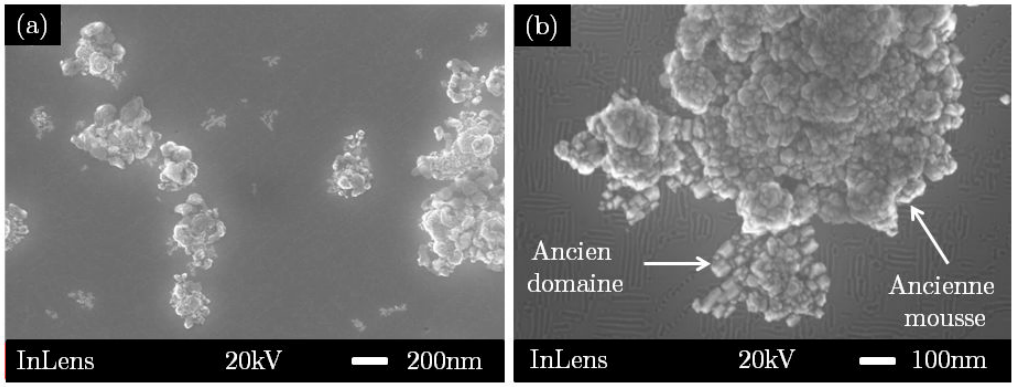


FIGURE 4.28 – (a) Mousse présente à la surface des domaines après l'étape de BEN et (b) agrandissement d'un ancien domaine avec sa mousse après une étape de croissance.

Pour vérifier cette hypothèse et que cela ne correspond pas à la non reproductibilité du système, nous avons décidé d'appliquer le protocole de nettoyage du porte substrat et de synthétiser une nouvelle fois la mousse. Grâce au système de polarisation monté sur un translateur (cf chapitre 2 § 2.3.2.3), le courant durant l'étape de BEN peut être modulé en faisant varier la distance entre l'électrode et le porte substrat. Pour un couple température/courant de 660°C/17mA, nous avons réussi à synthétiser la mousse après seulement 10 minutes de BEN à la surface de l'iridium. Plus on augmente le temps de BEN et plus la surface se recouvre de cette mousse comme le montre la Figure 4.29 (a). Dans les zones non recouvertes, on distingue que la mousse est présente à la surface de l'iridium sans la présence des domaines (cf. Figure 4.29 (b)). Ceci réfute donc l'hypothèse précédente qui supposait que la mousse croît à partir des domaines. Est-ce donc un effet spécifique à l'iridium ?

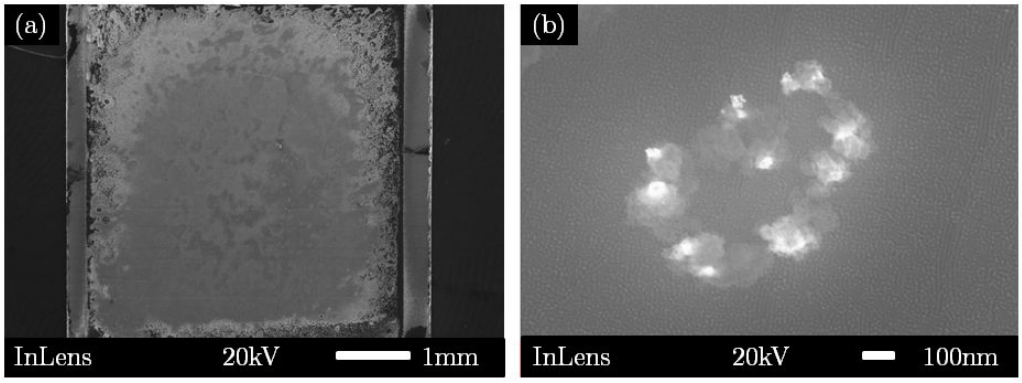


FIGURE 4.29 – (a) Image MEB de la mousse sur Ir/$SrTiO_3$ et (b) mousse de diamant à fort agrandissement.

On peut penser que les dix premières minutes de BEN correspondent une phase de préparation de la surface. Si l'on débute donc l'étape de BEN sur une surface où du diamant est déjà présent, le temps d'apparition de la mousse doit être réduit. Cette hypothèse a été validée en utilisant un film de diamant sur silicium. Après avoir appliqué le même procédé de nucléation que précédemment, la mousse est apparue après moins de 5 minutes de BEN comme le montre la chute du signal laser réfléchi.

La Figure 4.30 (a) représente l'empilement de la mousse sur le film diamant avec le substrat silicium. A l'interface de la mousse et du film diamant, on distingue des nanoparticules (cf. Figure 4.30 (b)). Ces particules de taille nanométrique possèdent des facettes sur la vue de la Figure 4.30 (c). Sachant que le gaz du plasma contient seulement de l'hydrogène et du méthane, on peut supposer que la mousse est composée de nanoparticules de diamant. Cette rugosité n'est pas observée à la surface de la mousse déposée sur iridium laissant penser que la mousse sur iridium est composée de nanoparticules de diamant bien plus petites que sur silicium.

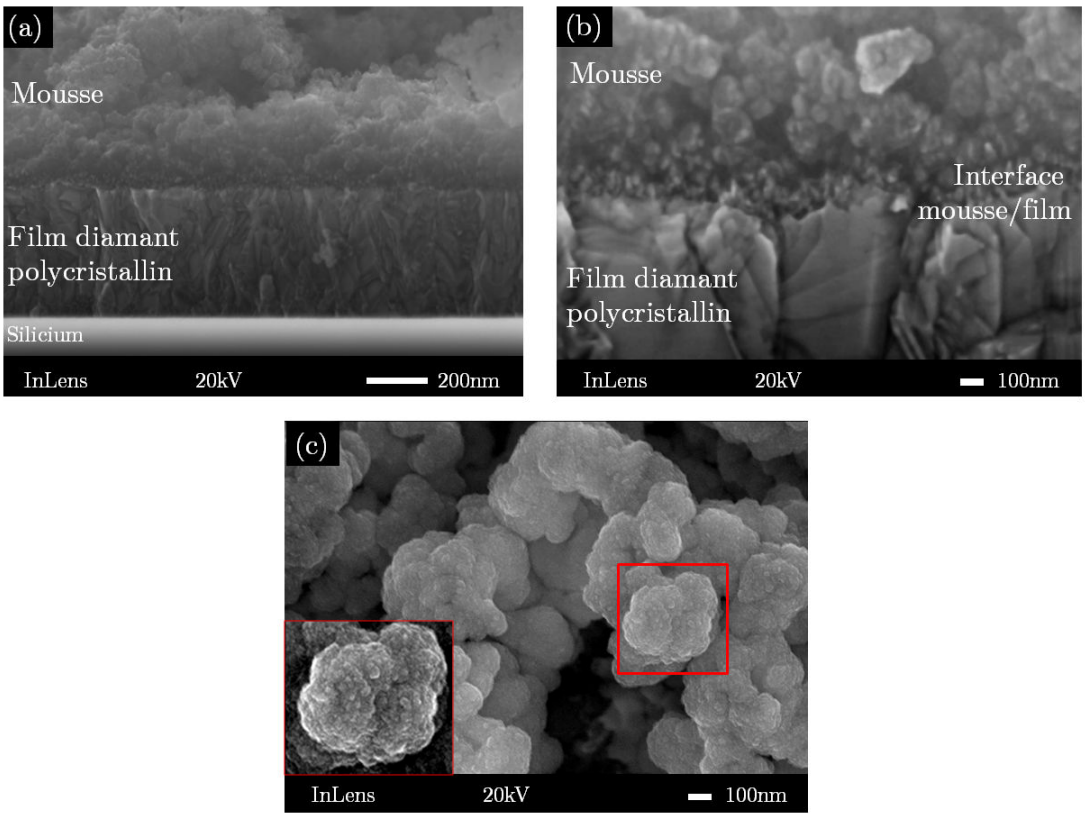


FIGURE 4.30 – (a) Empilement mousse/diamant/silicium, (b) interface entre la mousse et le diamant et (c) vue de dessus de la mousse sur silicium.

Dans la littérature, ce type de croissance du diamant par BEN a déjà été reportée. Chen et al. nomment cette méthode BEN/BEG signifiant nucléation et croissance par polarisation [177]. Cette méthode permet d'obtenir des films UNCD (Ultra NanoCrystalline Diamond, $\phi < 5nm$) sans utiliser l'argon comme Corrigan et al [178]. Jiang et al. affirment que le bombardement ionique conduit à une renucléation de diamant sur des cristaux orientés aléatoirement [174].

La taille des nanoparticules obtenues dépend de nombreux paramètres tels que le pourcentage de méthane, d'hydrogène ainsi que de la tension de polarisation [179]. Néanmoins, ces films comportent beaucoup de carbone graphitique (joints de grains) et n'ont pas le même aspect poreux que notre mousse (cf. Figure 4.31). Dans la partie suivante, j'ai décidé de caractériser en détails la chimie et la structure de cette mousse pour la comparer à ces films UNCD.

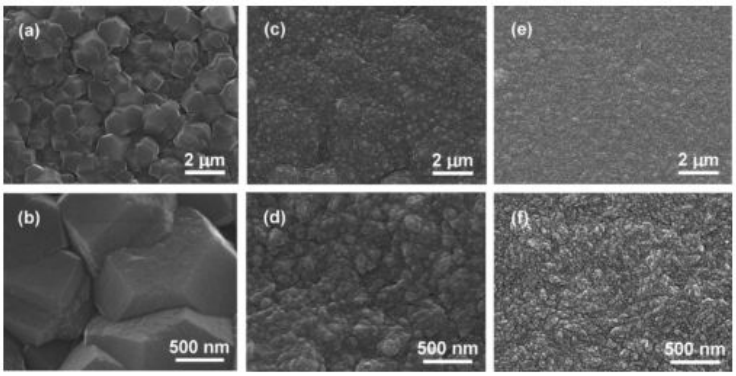


FIGURE 4.31 – Images MEB de (a et b) microcristaux de diamant MCD, (c et d) nanocristaux de diamant NCD et (e et f) diamant ultrananocristallin, UNCD [179].

4.3.2 Analyses structurales et chimiques : MEB/TEM/Raman

4.3.2.1 Analyses Raman

En collaboration avec Michel Mermoux du Laboratoire d'Électrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), une analyse Raman a été réalisée sur ce nouveau matériau à $\lambda = 325nm$. La Figure 4.32 (a) indique la présence de la bande D à 1352cm^{-1} et G à 1578cm^{-1} correspondant au graphite désordonnés et monocristallin respectivement comme le décrivent Ferrari et al. [180] et Knight et al [181]. Une raie à 1330cm^{-1} proche de la référence du diamant cubique à 1332cm^{-1} est asymétrique et décalée vers les basses longueurs d'onde.

La Figure 4.32 (b) représente le spectre Raman de référence de nanoparticules de diamant de détonation. Ces nanoparticules de diamètre 5nm en suspension dans l'eau sont déposées par dépôt goutte sur silicium. Après séchage, elles sont disposées en agrégats. Après analyse à $\lambda = 325nm$ et discussion avec Michel Mermoux, ce type d'asymétrie est caractéristique de la faible taille des nanoparticules de diamant. Chaigneau et al. rapportent que cet effet est provoqué par le phénomène de confinement quantique lorsque les tailles de NDs sont inférieures à 10nm [182].

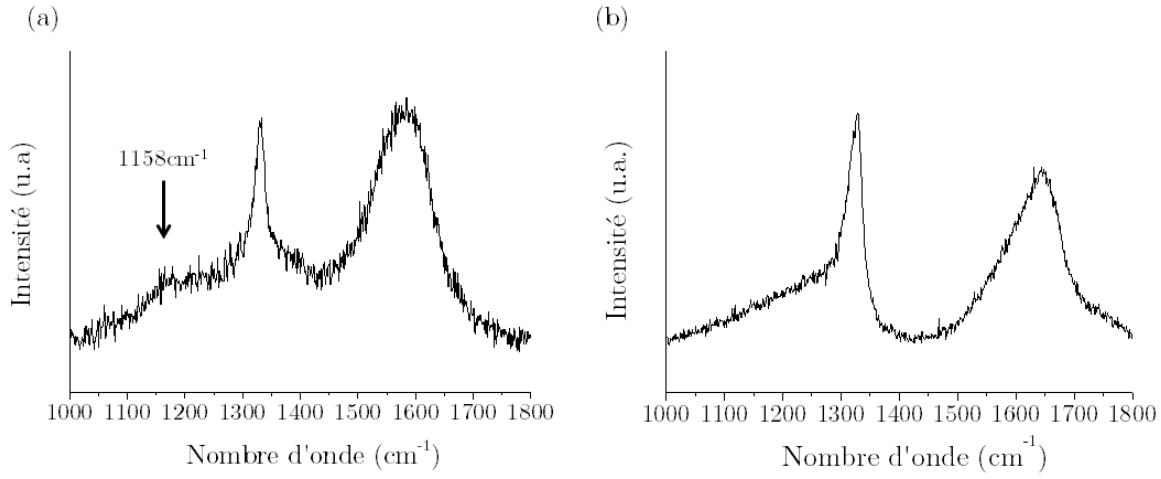


FIGURE 4.32 – (a) Spectre Raman à 325nm du matériau synthétisé après le procédé de nucléation avec une durée de BEN de 60 minutes et (b) spectres de références des nanoparticules de diamant de détonation analysés à 325nm [183].

Ce nouveau matériau est donc composé de deux états d'hybridation du carbone. Sa structure nanométrique est proche de celle des nanoparticules de diamant de détonation avec la présence de carbone graphitique. Le signal Raman confirme cette signature avec l'asymétrie du pic diamant à 1330cm^{-1}. Afin de confirmer cette observation, une analyse Haute Résolution en Microscopie Electronique en Transmission (HRTEM en anglais) a été menée pour connaître la taille réelle de ces nanoparticules et valider leur structure de type diamant.

4.3.2.2 Analyses HRTEM

Cette mousse carbonée a été retirée par grattage de la surface de l'iridium et déposée sur des grilles TEM en cuivre couverte d'un dépôt de carbone amorphe. Ces grilles ont été ensuite analysées par Mohamed Sennour à Mines ParisTech. La Figure 4.33 (a) montre que le matériau est formé de plusieurs amas coalescés entre eux. À partir de la Figure 4.33 (b), j'ai réalisé un traitement FFT grâce à ImageJ sur l'ensemble de l'image à plus fort grandissement.

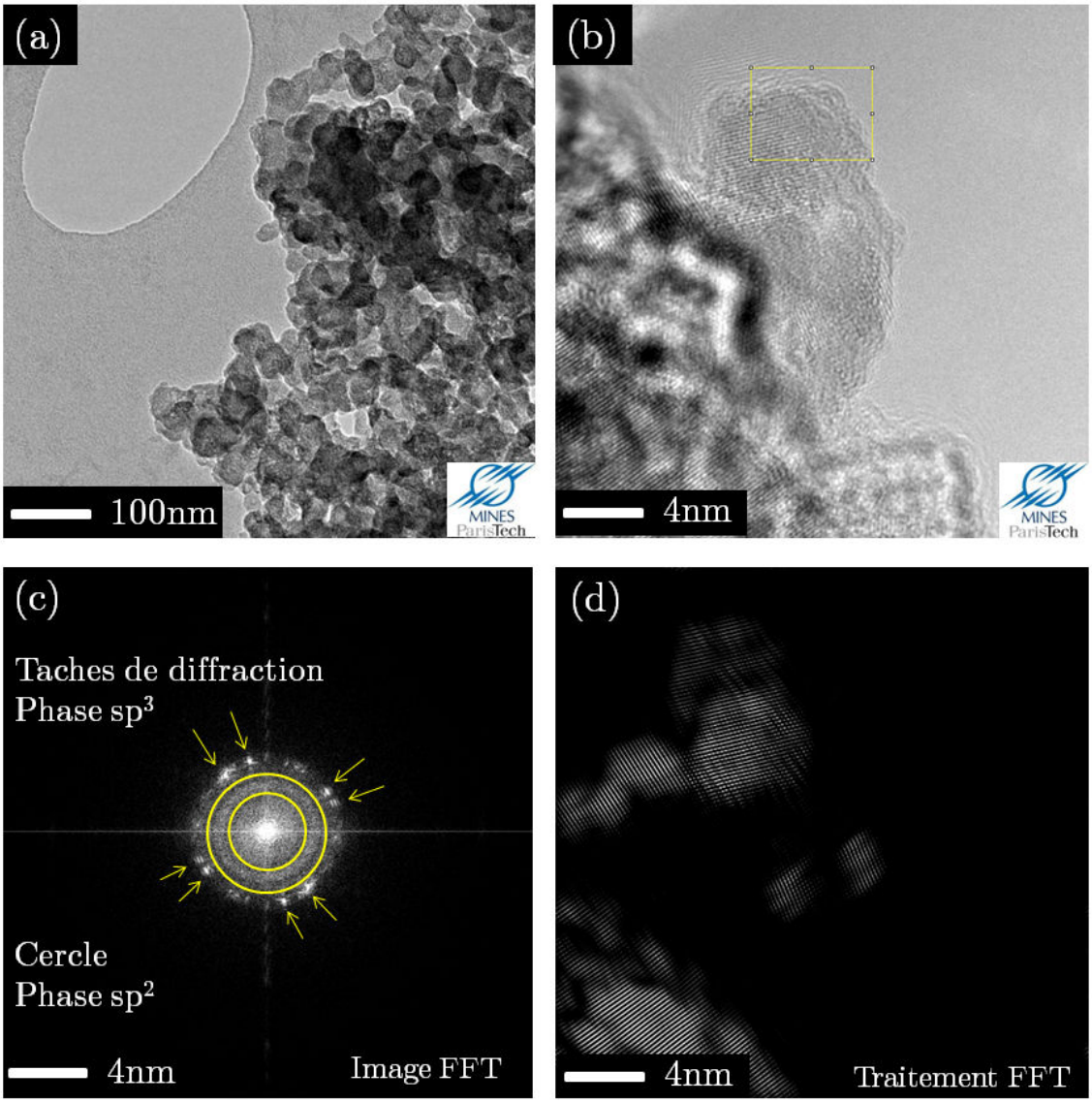


FIGURE 4.33 – (a) Image HRTEM du matériau carboné déposé sur le substrat de carbone amorphe de la grille, (b) amas composé de plusieurs nanoparticules coalescées entre elles, (c) image FFT et (d) image après traitement FFT en conservant seulement les taches de diffraction correspondant au réseau du diamant.

Ceci permet d'obtenir une image FFT qui correspond à la Figure 4.33 (c). On distingue deux phases cristallines comme le mentionne l'analyse Raman. Les tâches de diffraction correspondent à des phases ayant un ordre cristallin à la différence du cercle qui est associé à un matériau amorphe. Si l'on conserve seulement les tâches de diffraction, il est possible de reconstituer l'image suite à ce traitement FFT. Le résultat obtenu est représenté par la Figure 4.33 (d). On constate que ces amas sont composés de plusieurs nanoparticules coalescées entre elles ayant un arrangement cristallin. La taille de ces nanoparticules varie entre 2 et 6nm. Ce type de traitement est détaillé dans l'Annexe B.

Une partie de l'amas de la Figure 4.33 (b) représentée par l'encadré jaune a subi le même type de traitement FFT. Dans un premier temps, seules les tâches de diffraction ont été conservées. A partir de la Figure 4.34 (a) résultant de ce traitement, l'écart entre chaque distance inter-réticulaire des plans cristallin peut être mesurés. Cet écart est égal à $0,207 \pm 0,01nm$ et correspond aux plans (111) du diamant mesurés sur 7 plans comme l'indiquent Turner et al. [184]. Plus il y a de tâches de diffraction sur l'image FFT et plus il y a de plans cristallins différents comme le montre Teng et al. [185].

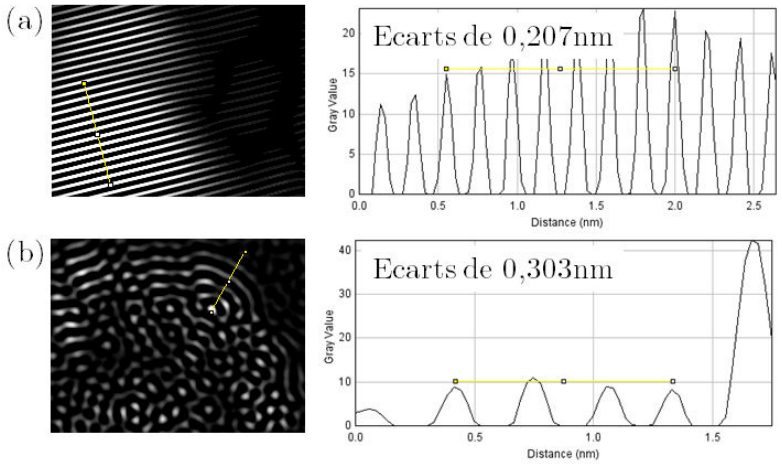


FIGURE 4.34 – (a) Image FFT de la phase sp^3 avec profil et (b) image FFT de la phase sp^2 avec profil

Dans un deuxième temps, seul le cercle de l'image FFT a été conservé pour obtenir l'image traitée correspondant à la Figure 4.34 (b). Sur cette image, on distingue un certain désordre. Néanmoins, en périphérie de la nanoparticule, des plans sont visibles. L'écart mesuré est égal à $0,303nm \pm 0,010nm$. Cette distance inter-plans est associée à des feuillets de graphite de type FLR (Fullerene-like Reconstruction). Petit et al. ont montré par analyse HRTEM ce type de reconstruction graphitique autour des nanoparticules de diamant de détonation après graphitisation de surface [142] visible seulement par HRTEM. Cette technique d'analyse à haute résolution nous permet de mettre en avant la présence d'éléments caractéristiques de la mousse que sont les défauts cristallins.

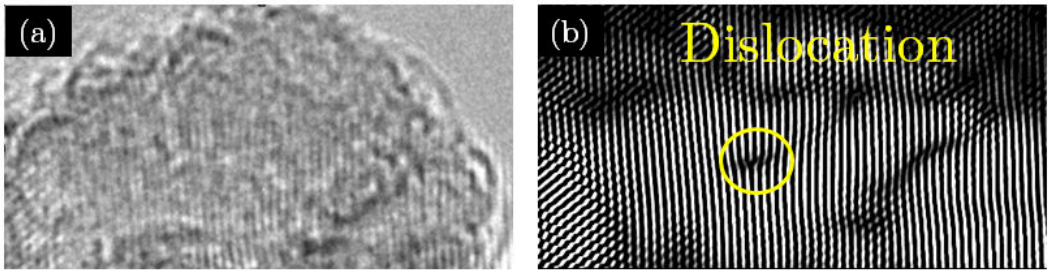


FIGURE 4.35 – (a) Image HRTEM d'un amas et (b) image FFT montrant la présence d'une dislocation pour une nanoparticule de diamant.

En utilisant le même type de traitement d'images sur une autre zone de clichés HR-TEM, des défauts structuraux tels que des dislocations peuvent être observés dans les amas (cf. Figure 4.35). Lors de l'étape de BEN, les ions bombardent continuellement la surface et peuvent créer de nouveaux défauts lors de la croissance des nanoparticules de diamant. Ces dislocations peuvent être une résultante du mode de synthèse de la mousse.

Ce matériau défectueux est donc composé de nanoparticules de diamant avec des terminaisons graphitiques équivalentes à des nanoparticules de détonation après graphitisation appelées FLR (Fullerene-Like Reconstruction). Cependant, il y a une différence notable, ici les nanoparticules de diamant sont coalescées entre elles et forme un ensemble continu. La présence de la raie Raman à 1158cm^{-1} de la Figure 4.32 (a) peut expliquer ce type d'arrangement. Cette raie associée à la phase trans-polyacétylène n'existe pas pour les nanoparticules de détonation mais est visible lors de l'analyse de film UNCD contenant des liaisons hydrogènes comme le décrivent Wu et al. [186] et Zhong et al. [187]. Ferrari et al. montrent aussi que cette raie Raman est bien caractéristique de film de diamant avec des grains de tailles nanométriques [188].

Ces publications mentionnent que ce type de matériau possède de bonnes propriétés d'émission de champ (Field Emission Properties, FEP) par leur structure. L'affinité électronégative (NEA) de ces films est exploitée pour la fabrication de cathodes froides ayant un seuil d'émission faible à basse tension qui est accentué après hydrogénation de la surface comme l'indique Jung et al. [189]. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 3 § 3.4.1.2, cette propriété NEA peut s'observer par analyse XPS lors du phénomène de dopage par transfert d'une surface de diamant hydrogéné et d'une couche d'adsorbats d'eau.

Sachant que notre mousse est composée de nanodiamant, le phénomène de transfert doping peut alors être mis en évidence grâce à l'XPS. Le but de la partie suivante est de comparer la valeur du déplacement du niveau de coeur du carbone C1s entre les *nuclei* de diamant, des nanoparticules de détonation et la mousse après hydrogénation. L'hypothèse

est que la structure de la mousse peut conférer des propriétés électroniques de surface équivalente à l'UNCD qui est utilisé pour l'émission de champ comme le mentionnent Teng et al. [185] ainsi que Tordjman et al. [190].

4.3.3 Effet de l'hydrogénation sur la mousse de diamant

L'échantillon a subi une exposition à un plasma d'hydrogène au sein du réacteur MPCVD DIADEME. Puis, sa surface a été analysée sans remise à l'air par XPS. La Figure 4.36 montre qu'après l'analyse XPS, le pic C1s de la mousse hydrogénée est situé à 286,9eV (FWHM 1,9eV). Lorsque la surface est exposée à l'air puis analysée de nouveau par XPS, le pic C1s se décale vers les basses énergies à 284,1eV (FWHM 0,9eV). L'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic C1s de 1,9eV à 0,9eV après absorption de l'eau n'est pas expliquée. Ce phénomène a été aussi observé par Tristan Petit durant sa thèse concernant l'étude des nanoparticules de diamant hydrogéné. Néanmoins, ce déplacement traduit bien le phénomène de dopage par transfert d'une surface de diamant hydrogéné égal à 2,8eV.

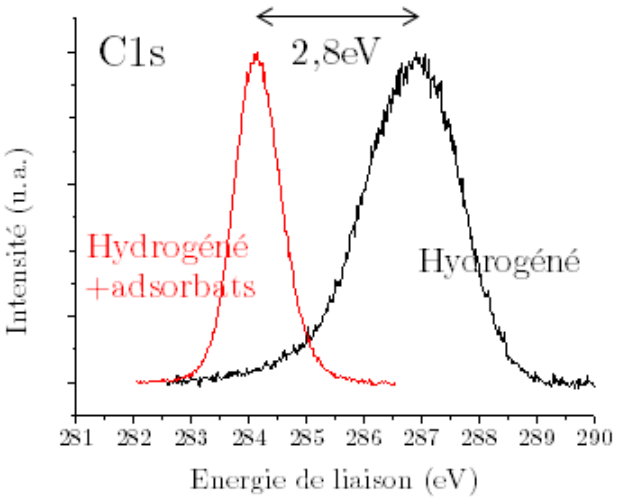


FIGURE 4.36 – Spectres XPS de la surface du matériau hydrogéné et hydrogéné/adsorbats lors de la remise à l'air montrant le phénomène de transfert doping.

Ce type d'expérience a été réalisé sur les deux autres échantillons comportant la mousse. Le Tableau 4.3 résume les écarts pour chaque échantillons entre le pic C1s hydrogéné avec et sans l'adsorbat d'eau.

	Domaines	**Mousse/Ir**	**Mousse/Ir couvrante**	**Mousse/Si couvrante**	**NDs-H**
valeur du shift (eV)	0,6	2,8	4	4	0,7
Références	Chapitre 3	Chapitre 4	Chapitre 4	Chapitre 4	Thèse de Tristan Petit [191]

Tableau 4.3 – Comparaison des écarts du pic C1s hydrogéné avec et sans adsorbats d'eau mesurés par analyse XPS lors du transfert doping pour différents types de surface à base de diamant.

On constate que la valeur du déplacement est beaucoup plus élevée pour la mousse diamant hydrogéné que celle des *nuclei* de diamant hydrogéné et des nanoparticules de diamant hydrogéné comme l'indique le Tableau 4.3. La mousse semble avoir un caractère beaucoup plus électrodonneur. Lorsque la surface de l'échantillon est totalement couverte par la mousse, l'écart atteint une valeur de 4eV. Ce gain pourrait est dû à la surface spécifique de la mousse qui posséderait plus de sites actifs de diamant hydrogéné que des *nuclei* de diamant ou des nanoparticules de diamant.

Enfin, ces résultats laissent penser que la mousse possède un comportement très électrodonneur permettant d'obtenir une émission électronique à faible tension. Ceci nous amène donc à tester ses propriétés à l'aide d'un banc de mesure à émission de champ.

4.3.4 Matériau à affinité électronique négative (NEA) : test application pour l'émission de champ (FE)

4.3.4.1 Description du banc et protocole expérimental

Les mesures qui suivent ont été réalisées à Thales TRT avec l'aide de Jean-Paul Mazellier. Le banc de mesure utilisé habituellement pour caractériser en émission de champ (FE) les cathodes est une triode, c'est-à-dire un ensemble constitué par une cathode (l'échantillon), une grille d'extraction et une anode. Le schéma du banc de mesure est représenté par la Figure 4.37 (a). Ces éléments sont positionnés dans une enceinte sous ultra vide compris entre 10^{-9} et 10^{-10}mbar.

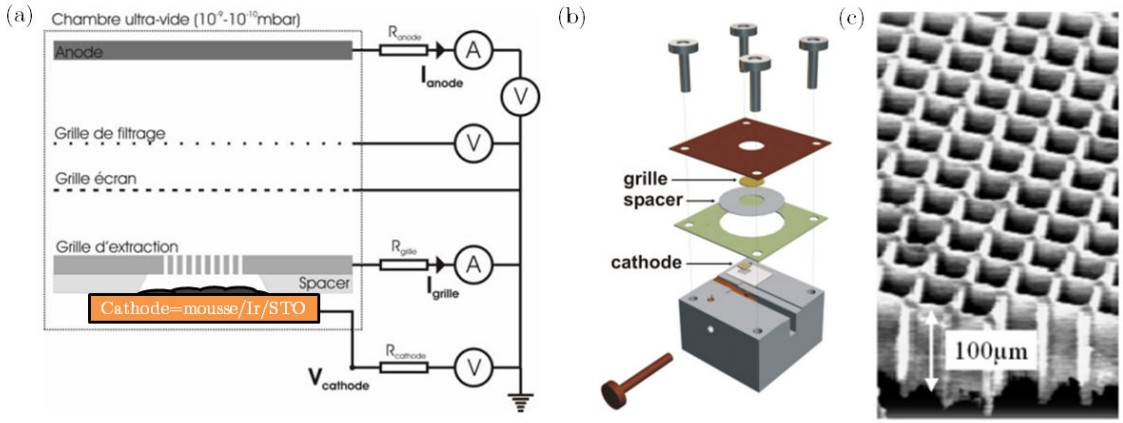


FIGURE 4.37 – (a) Banc de mesure d'émission de champ (FE), (b) sous ensemble où la cathode (échantillon) est clampée avec la grille d'extraction et le spacer et (c) grille d'extraction en silicium d'épaisseur 100μm avec des ouvertures de 18μm au pas de 20μm.

La grille d'extraction est placée à une distance d'environ 60μm de la cathode via une cale en silice qui est posée directement sur la cathode et qui est munie d'un trou légèrement conique de diamètre $4mm$ appelé spacer (cf. Figure 4.37 (b) et (c)). La cathode est polarisée négativement via une source de tension. On mesure la tension appliquée à l'aide d'un pont diviseur de tension. La grille d'extraction est reliée à la masse et l'on mesure le courant de grille I_{grille} grâce à un ampèremètre. Viennent ensuite deux grilles : la première dite grille écran est à la masse pour créer une zone de champ nul entre celle-ci et la grille d'extraction. La deuxième grille est polarisée légèrement négativement (typiquement -150V) pour filtrer les électrons secondaires de faibles énergies provoqués par le choc d'électrons primaires avec la grille d'extraction. Enfin l'anode polarisée positivement ($+100V$) récupère les électrons émis et permet la mesure du courant d'anode I_{anode} à l'aide d'un pico ampèremètre. La densité de courant correspond à l'addition du courant de grille et d'anode divisé par l'aire du trou du spacer. Pour plus de détails, d'autres informations sont présentes dans la thèse d'Eric Minoux [192]. Le protocole utilisé est le suivant :

- on balaye la tension cathode en dents de scie pendant 2 à 3 cycles.
- on mesure simultanément le courant de la cathode, de la grille et de l'anode ainsi que la pression pendant la phase de mesure.
- on trace ensuite les courbes I(V) et Fowler-Nordheim (FN) permettant de déduire la densité de courant en A/cm^2, la tension seuil en V/μm et vérifier si l'émission de champ est bien de type effet tunnel.

Pour cela, la formule théorique d'émission de champ (4.3) s'écrit :

$$J(E) = C_1 E^2 \exp^{(\frac{-C_2}{E})} \tag{4.3}$$

Avec J la densité de courant et E le champ local. On peut remplacer J par le courant

I et E par la tension appliquée V et l'on obtient (4.4) :

$$\log \frac{I}{V^2} = A - \frac{B}{V} \tag{4.4}$$

Ceci est utile pour tracer le graphique FN qui doit donner une droite avec une pente négative lorsque l'on a une émission de type Fowler-Nordheim, c'est-à-dire un effet tunnel comme l'indique la Figure 4.38 (a).

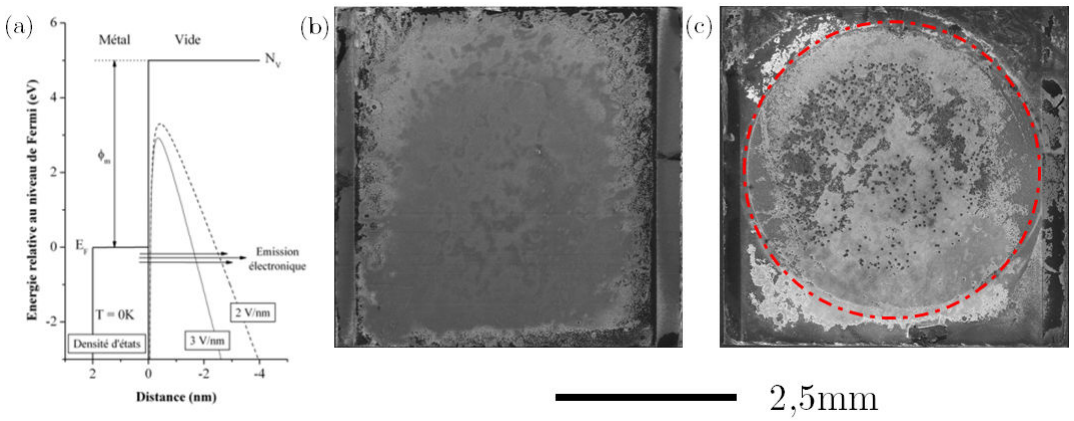


FIGURE 4.38 – (a) Effet tunnel lorsqu'il y a émission de champ pour une tension appliquée ; Echantillon mousse sur $Ir/SrTiO_3$ (b) avant et (c) après mesure d'émission de champ.

La Figure 4.38 (b) et (c) montre la vue de l'échantillon mousse avant et après la mesure d'émission de champ avec en pointillé rouge la marque du spacer.

4.3.4.2 Résultat FE de la mousse diamant hydrogéné sur $Ir/SrTiO_3$

La Figure 4.39 (a) représente le courant de grille I_{grille} et d'anode I_{anode} en fonction de la différence de potentiel entre la grille et la cathode. Pendant le premier cycle de montée-descente en tension, le courant est instable et n'est pas reproductible d'une courbe à l'autre. Cela est dû au dégazage d'adsorbats présent à la surface de la mousse qui font que l'émission se produit pour des champs plus faibles mais rendent instable l'émission. Cet effet est visible par la remontée de pression comme l'indique la Figure 4.39 (b) lors du premier cycle. Minoux rapporte par analyse spectroscopique de masse que l'hydrogène désorbe essentiellement dans ce type de cathode carbonée [192]. À partir d'un certain courant, les courbes montée-descente se superposent et sont reproductibles. Le courant maximal I_{max} correspondant à $I_{grille} + I_{anode}$ est égal à 0,0162mA à 4500V.

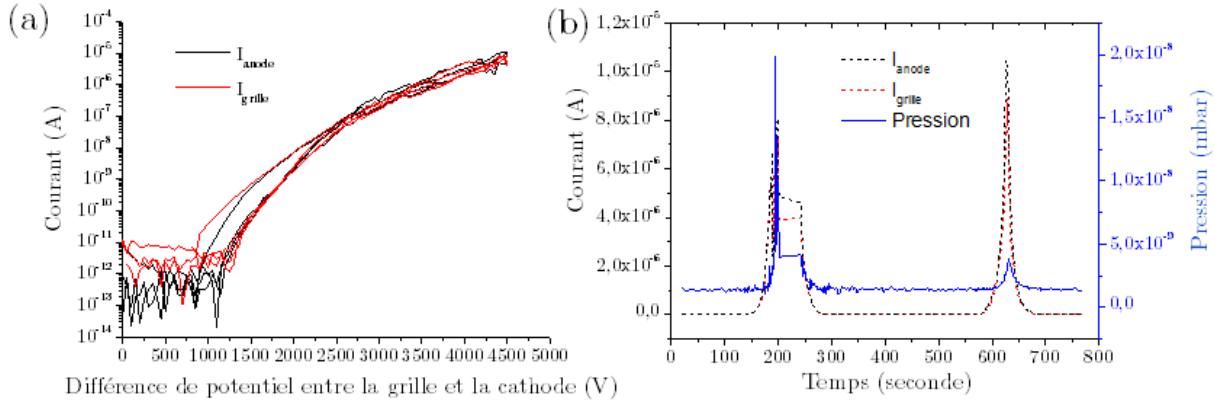


FIGURE 4.39 – (a) Différents cycles de montée-descente en tension du courant emise par la cathode (la mousse hydrogénée) et (b) suivi de pression par cycle en fonction du temps.

La Figure 4.40 (a) correspond au graphique Fowler-Nordheim pour le dernier cycle de mesure. On constate que l'émission de champ de la mousse suit une pente négative. Cela signifie que l'émission de champ mesurée est bien de type effet tunnel. Afin de pouvoir comparer les propriétés d'émission de la mousse à d'autres types de matériau, il est nécessaire d'obtenir la densité de courant ainsi que la tension seuil correspondant au moment où le courant sort du bruit. La Figure 4.40 (b) représente donc ce type d'information. La densité de courant maximal est égale à 0,13mA/cm^2 pour 53V/μm et la tension seuil est de 21V/μm.

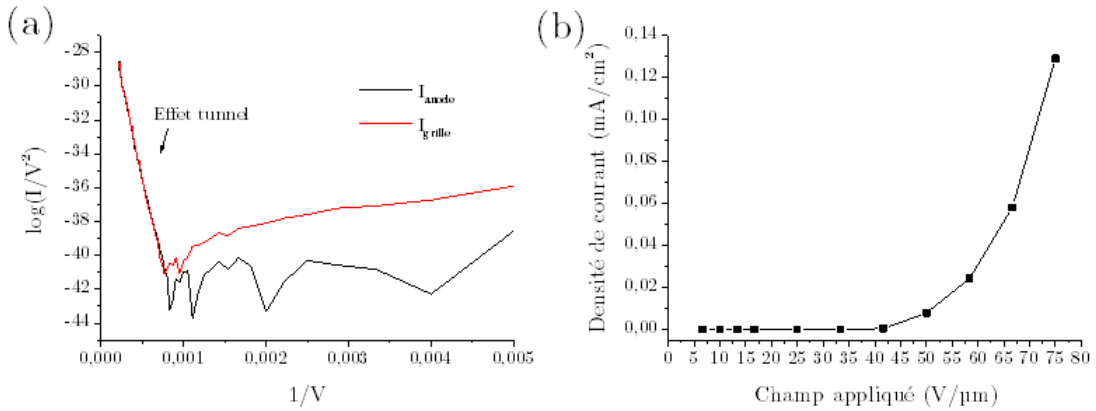


FIGURE 4.40 – (a) Emission de type Fowler-Nordheim montrant l'effet tunnel et (b) représentation de la densité de courant en fonction du champ appliqué.

Cette valeur de densité de courant est très faible mais correspond à l'ordre de grandeur de certains films à base de nanodiamant comme l'indiquent Le Normand et al. [144]. Néanmoins, certaines équipes arrivent à obtenir de bien meilleures performances avec des films NCD ou UNCD comme l'indique le Tableau 4.4 Wu et al. démontrent que ce gain est en partie dû à un rapport de phase sp^2/sp^3 qui tend majoritairement vers la phase graphitique. Cette phase correspondant aux joints de grains est nécessaire pour le transport et l'émission des électrons du substrat vers la surface [193]. Dans notre cas, il y a très peu de phase graphitique ce qui peut expliquer cette valeur de densité faible. De plus, la Figure 4.41 (a) montre des zones dégradées (cratères) après la mesure d'émission de champ. Nous pouvons supposer qu'il y a eu un claquage du matériau avec l'élévation de la tension durant l'expérience comme pour un condensateur. Ce matériau poreux à base de nanoparticule souligne le comportement isolant du diamant.

Publications	**Champ électrique (V/μm)**	**Densité de courant(mA/cm^2)**
Wu et al. 2000 (UNCD) [193]	1	10 pour 1V/μm
Joseph et al. 2009 (UNCD/SiNW) [194]	8	0,12 pour 15V/μm
Pradhan et al. 2009 (NCD) [179]	13	2,35 pour 50V/μm
Teng et al. 2012 (UNCD par BEG) [185]	3,6	0,32 pour 15V/μm

Tableau 4.4 – Compilation de certains résultats d'émission pour des films UNCD, NCD et à base de nanotubes.

Après discussion avec Jean-Paul Mazellier, le matériau idéal pour l'émission de champ doit posséder un caractère conducteur avec un effet de pointe pour favoriser l'émission électronique. Ce type de matériau correspond aux nanotubes de carbone (NTCs). Actuellement, Thales TRT réalise des cathodes froides pour tubes X ayant une densité de courant de 4A/cm^2 et une tension seuil de 6V/μm. L'optimisation de cette cathode dépend aussi de l'espacement entre les NTCs pour éviter l'écrantage électronique lors de l'émission de chaque NTC.

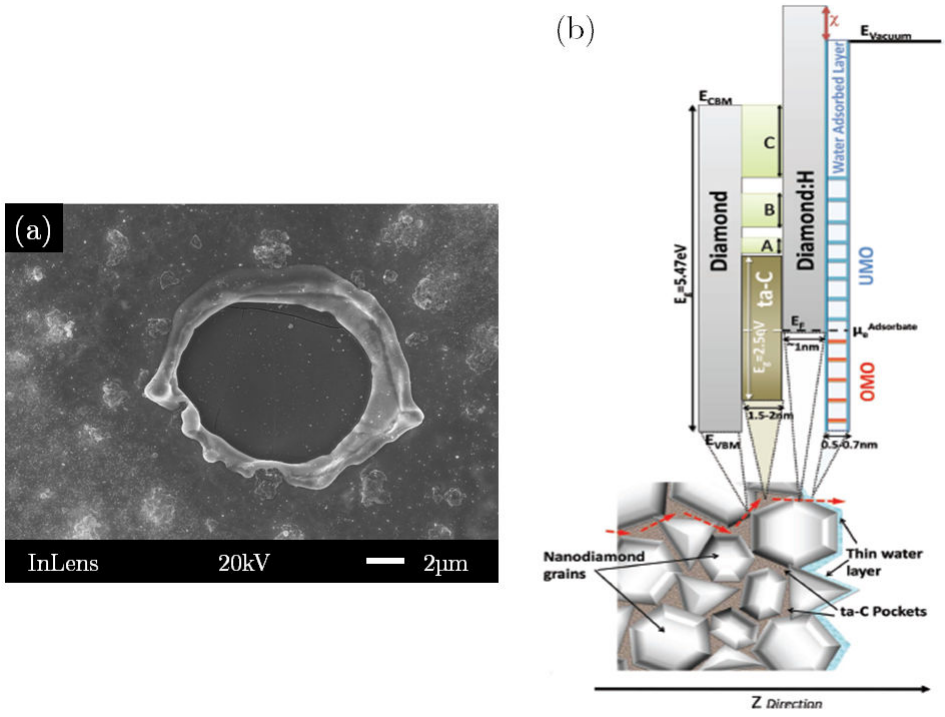


FIGURE 4.41 – (a) Effet de l'augmentation de la tension entrainant un claquage de la mousse (cratère) et (b) schéma du modèle de Tordjman mettant en avant l'hydrogénation de surface du diamant pour l'émission de champ [190].

Cette étude soulève donc la question de la validité de l'effet de l'hydrogénation du diamant avancé par certaines équipes pour l'émission de champ comme le modèle de Tordjman et al. [190] (cf. Figure 4.41 (b)). De plus, la valeur de déplacement du pic C1s par analyse XPS lors du transfert doping donne-t-elle vraiment une indication sur l'affinité électronique du matériau ?

4.3.5 Bilan

Lors de cette partie, nous avons découvert qu'il était possible d'obtenir un autre type de matériau diamant à la surface de l'iridium en utilisant le procédé BEN. Les cinq points à retenir suite à la caractérisation et aux propriétés de la mousse diamant sont :

- Pour le couple 660°C/17mA, le procédé BEN sur $Ir/SrTiO_3$ entraîne la synthèse d'un **matériau poreux avec une surface spécifique très développée** appelée mousse de diamant de part son aspect.
- Cette **mousse est composée de nanoparticules de diamant coalescées** entre elles de taille comprise entre 2 et 6nm mesurées par HRTEM avec une terminaison graphitique. La mesure Raman confirme cet effet de taille nanométrique avec l'asymétrie et le déplacement vers les basses longueurs d'onde du pic diamant.

- L'analyse XPS permet de montrer par **le phénomène de dopage par transfert** que cette mousse hydrogénée possède une affinité électronique négative élevé (valeur de déplacement du pic C1s de 4eV).
- Par mesure d'émission de champ, ce matériau carboné atteint une valeur de 0,13mA/cm^2 pour 53V/μm et une tension seuil de 21V/μm. La faible quantité de phase graphitique (joints de grains) ne permet pas la conduction des électrons de l'iridium sur la surface de la mousse. Ceci peut expliquer cette basse valeur de densité de courant.
- L'effet d'hydrogénation de la surface de diamant avancé dans la littérature ne semble pas jouer un rôle si important dans l'émission de champ sachant que cet élément désorbe rapidement à faible courant.

L'ensemble de ces résultats montre que notre matériau n'est pas adapté au domaine d'application de type émission de champ. Ceci soulève un point d'interrogation à propos de la valeur de déplacement du pic C1s mesuré par XPS. Cette valeur de 4eV s'observe soit lorsque la mousse est synthétisée à partir d'Ir/$SrTiO_3$ ou de diamant/silicium. Sachant qu'il y a très peu de joints de grains dans la mousse analysé par TEM, il est possible que cette valeur élevée (comparée aux nuclei Tableau 4.3) soit expliquée par un effet de charge en surface des nanoparticules de diamant.

Du point de vue de la synthèse de la mousse, l'hypothèse de la sursaturation des domaines n'est pas exclu. Nous réalisons donc des procédés BEN inférieurs à 60 minutes pour éviter toute apparition de ce matériau poreux et obtenir l'hétéroépitaxie du diamant pour ce travail de thèse.

En perspective, ce type de matériau diamant composé d'une grande quantité de nanoparticules de diamant de très petite taille ayant un aspect extrêmement poreux pourrait être utile dans le domaine de l'électrochimie. On peut envisager de réaliser le même procédé BEN dans un réacteur permettant le dopage par du triméthylbore (TMB) grâce au nouveau système de polarisation transportable (cf chapitre 2 § 2.3.2.3). Pour ce faire, la synthèse doit être réalisée à partir d'un film de diamant dopé sur silicium lui-même conducteur.

4.4 Conclusion

Ce chapitre 4 complète l'étude menée dans le chapitre précédent sur la compréhension des mécanismes pour l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium. Ici, l'évolution des domaines a été étudiée au cours du temps grâce à l'homogénéité du procédé BEN acquise précédemment. En utilisant l'analyse d'image (ImageJ) qui a été notre principal outil lors de cette étude, nous avons pu tirer différentes informations en exploitant les distributions

en tailles des domaines.

Nous avons constaté que les domaines se forment et se développent à la surface de l'iridium au cours de l'étape de BEN. C'est à partir d'un **modèle cinétique** qu'un paramètre clé de cette cinétique correspondant à la vitesse de formation des domaines a pu être extrait. **L'évolution de la vitesse de formation au cours du temps** indique que les domaines se multiplient de façon exponentielle. La surface de l'iridium à l'échelle atomique semble jouer un rôle important dans cette expansion. En effet, la forme des domaines supposés dans le modèle cinétique n'est pas tout à fait un cercle. Les **domaines possèdent une géométrie de type elliptique** lors de leur apparition et **suivent des orientations préférentielles à la surface de l'iridium**. Ces directions sont à 45° des axes <100> de l'iridium et **correspondent à l'orientation du diamant épitaxié** après une courte croissance qui peut entrainer des vitesses de croissance du domaine non isotrope dans le plan de la surface. Les défauts nanométriques tels que les **sillons semblent permettre aux domaines de croître sous forme fractale** plus vite et d'augmenter le taux de recouvrement pour un même temps de BEN.

Enfin, un autre type de matériau carboné peut être synthétisé à la surface de l'iridium par procédé BEN. Il s'agit d'un matériau poreux composé de nanoparticules de diamant de taille 2-6nm appelé **mousse de diamant**. Ses propriétés de surface hydrogénée mesurées par analyse XPS ont été testées en émission de champ. La faible valeur de densité de courant obtenue soulève la question de la validité de l'effet d'hydrogénation du diamant pour un tel domaine d'application. Ce type de matériau qui semble avoir **une grande surface développée** peut être un **bon candidat pour l'électrochimie** si l'on arrive à incorporer du bore durant sa synthèse.

En ce qui concerne l'hétéroépitaxie du diamant sur iridium, ce type de matériau est proscrit car il peut entraîner une dégradation de la qualité cristalline du film de diamant épitaxié. Pour la suite de l'étude, un compromis entre le taux de recouvrement des domaines et le temps de BEN a été réalisé. Nous appliquerons donc un procédé BEN d'une durée de 40 minutes. C'est au travers du chapitre suivant que nous allons étudier l'effet de l'homogénéisation des domaines en épaississant le film diamant en vue de le tester pour des applications en dosimétrie.

Chapitre 5

Épaississement et caractérisation de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié pour la mesure en dosimétrie

Sommaire

5.1 Des domaines au film de diamant hétéroépitaxié 202

5.1.1 Croissance d'un template avec le réacteur MPCVD DIADEME 202

5.1.2 Croissance longue de type monocristalline du template avec le réacteur Naboo 206

5.1.3 Bilan 210

5.2 Stratégies de croissance de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié de 100μm avec le réacteur Naboo 210

5.2.1 Mise en place de solutions 210

5.2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques des films de diamant hétéroépitaxié autosupportés 218

5.2.3 Bilan 230

5.3 Premiers tests en détection du matériau diamant hétéroépitaxié autosupporté 231

5.3.1 Protocole et mesures réalisées au LCD 231

5.3.2 Caractérisation locale du diamant hétéroépitaxié par micro-faisceau X au synchrotron Soleil 241

5.3.3 Bilan 248

5.4 Conclusion 249

Introduction

A partir des résultats du chapitre 4 mais aussi de l'ensemble des autres chapitres, deux points importants ont été obtenus pour permettre la poursuite de ce travail de recherche :

- La connaissance de la cinétique de formation des domaines au cours de l'étape de BEN grâce à la fiabilité de notre système MPCVD DIADEME.
- La surface du porte-substrat et sa géométrie conditionne la reproductibilité de l'obtention des domaines sur $Ir/SrTiO_3$ de façon homogène sur $5x5mm^2$ (porte-substrats 1 et 2 § 2.3.2.2).

Dans ce chapitre 5, ces deux points vont être utiles pour aborder un dernier verrou qui est l'épaississement du film de diamant hétéroépitaxié sur iridium. À partir du substrat $Ir/SrTiO_3$ avec un fort taux de recouvrement de domaines (>60%), nous allons étudier les premiers stades de croissance dans le réacteur MPCVD DIADEME des cristaux épitaxiés jusqu'à leur quasi coalescence sur iridium. Ce type d'échantillon de quelques dizaines de nanomètre d'épaisseur est appelé template.

A partir du template assimilé à une surface de diamant HPHT (001), nous pourrons appliquer directement les conditions plasma pour la croissance longue du film de diamant hétéroépitaxié comme lorsque l'on réalise une reprise de croissance scCVD sur les diamants HPHT au LCD. Plusieurs options pour atteindre des films de haute qualité cristalline cristalline vont être proposées et testées en utilisant un nouveau réacteur MPCVD appelé Naboo. Après discussion avec l'équipe dosimètre présente au LCD, nous avons choisi d'épaissir ce matériau jusqu'à une épaisseur d'environ $100\mu m$ nécessaire pour l'application désirée qui est la dosimétrie. Pour ce type d'application, ces films de diamant doivent être synthétisés sans ajout intensionnel d'azote qui pourrait compromettre la mesure de détection des rayons X (RX).

La qualité cristalline sera ensuite analysée par caractérisations morphologiques (MEB), structurale (DRX) et chimique/struturale (Raman). Le but final de ce chapitre est la mise en place des premiers tests en détection du matériau hétéroépitaxié concernant le domaine de la radiothérapie. Avec l'équipe dosimètre, des mesures alpha et X de ces premiers films autosupportés seront réalisés pour connaître la réponse des détecteurs en courant induit sous rayonnement. Ce travail se conclura par la présentation de résultats préliminaires obtenus lors d'une campagne de mesures par micro-faisceau X réalisée au Synchrotron Soleil en octobre 2013 permettant la corrélation entre la réponse du détecteur et les défauts présents dans le crystal.

5.1 Des domaines au film de diamant hétéroépitaxié

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1 § 1.1.1.3, le diamant hétéroépitaxié sur iridium après une étape de croissance croît où sont localisés les domaines obtenus après l'étape de BEN. Dans cette première partie, nous allons étudier de façon séquentielle sa croissance en utilisant deux réacteurs MPCVD : DIADEME pour obtenir un template et Naboo pour la reprise de croissance du template jusqu'à un film de diamant d'épaisseur 100μm ayant la meilleure qualité cristalline possible.

5.1.1 Croissance d'un template avec le réacteur MPCVD DIADEME

5.1.1.1 Croissance séquentielle du diamant hétéroépitaxié à partir d'un domaine

Après avoir appliqué le procédé de formation des domaines à la surface de l'iridium, nous appliquons une étape de croissance. L'azote est souvent ajouté dans la phase gaz H_2/CH_4 lors la croissance du diamant pour améliorer sa qualité cristalline ainsi que augmenter sa vitesse de croissance (Tallaire et al. [195]). Néanmoins, l'azote dans le domaine de l'électronique est connu pour être un piège pour les porteurs (électrons/trous) comme le décrivent Descamps et al. [196]. A la différence de la thèse d'Anthony Chavanne, nous avons donc fait le choix de ne pas incorporer d'azote pour pouvoir utiliser le diamant en tant que dosimètre.

Ici, les conditions plasma sont résumées dans le Tableau 5.1 permettant l'ouverture des faces (001) associées au paramètre $\alpha = 1$ comme le mentionnent Wild et al. [31] (cf. chapitre 1 § 1.1.1.1). La Figure 5.1 représente trois étapes successives de la croissance du diamant dans une seule et même zone correspondant à un domaine. Cette analyse séquentielle par MEB a été possible grâce à la technique de retour sur zone à l'échelle nanométrique utilisée aussi dans le chapitre 3 § 3.1.1.

Dénomination	**Réacteur de croissance**	Puissance μ-onde (W)	**Pression (mbar)**	$[CH_4]/[H_2]$ **(%)**	**Température (°C)**
Croissance courte ($\alpha = 1$)	DIADEME	400	20	0,6	600

Tableau 5.1 – Conditions de croissance du template de diamant hétéroépitaxié sur iridium.

Cette synthèse est stoppée après 20 minutes de croissance et montre la présence d'un taux d'épitaxie de cristaux de diamant très élevé (environ 100%) où se situait le domaine. Il est difficile de quantifier la densité de ces cristaux épitaxiés car un certain nombre

d'entre eux semblent être déjà coalescés. De plus, est-ce que ces zones dites coalescées correspondent à un seul *nuclei* de diamant ou un ensemble de *nuclei* juxtaposés après l'étape de BEN ? Certaines équipes comme Schreck et al. rapportent que la densité de diamant épitaxié est d'environ $10^9 cm^{-2}$ [67]. A cette échelle, les cristaux sont de taille nanométrique et comme l'indiquent Michler et al. [98] et les calculs de Schreck et al. [61], le phénomène de disclinaison permettant d'éviter la formation de joints de grains lors de la coalescence est possible lorsque les cristaux sont de taille inférieurs à 20nm et ayant une désorientation inférieure à 2° (cf. chapitre 1 § 1.2.3.2).

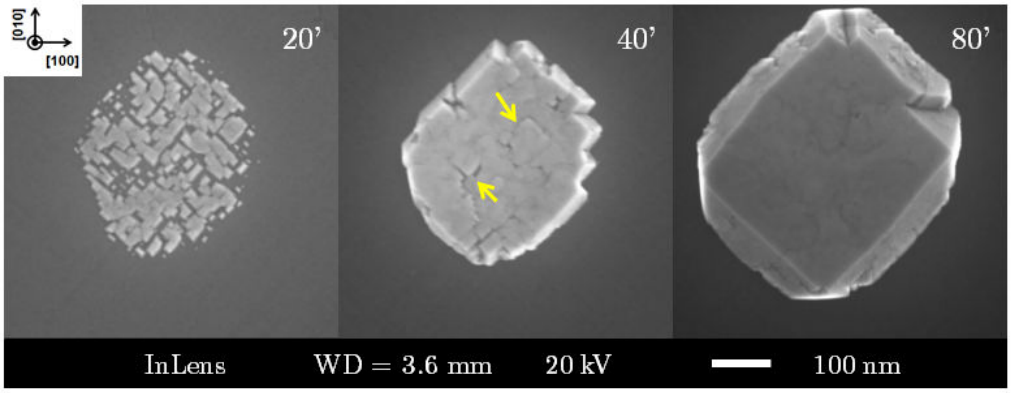


FIGURE 5.1 – Croissance séquentielle du diamant hétéroépitaxié sur iridium dans une zone domaine.

Néanmoins, la probabilité de formation des joints de grains est plus grande lorsque la taille des cristaux dépasse la vingtaine de nanomètre comme décrit dans le chapitre 1 § 1.2.3.2. La désorientation et la différence de hauteur entre chaque cristal sont les deux principaux paramètres qui peuvent engendrer ces joints de grains (cf. Figure 5.1 flèches jaunes). Si l'on poursuit l'étape de croissance dans les mêmes conditions, ces joints de grains peuvent finir par disparaître et former après 80 minutes un seul et même cristal à partir du domaine. Malgré la coalescence des grains, des défauts tels que des dislocations peuvent se propager pendant la croissance jusqu'à la surface.

Une des techniques pouvant imager ces défauts correspond à l'analyse par cathodoluminescence comme réalisés par Chavanne et al. sur un film de 80μm de diamant hétéroépitaxié [123]. Dans le diamant, la plupart des possibilités de recombinaison radiatives en cathodoluminescence a été répertoriée par A.M.Zaitsev [197]. Par exemple, une bande importante à 420nm, notée bande A, est attribuée à des dislocations comme le montrent Kiflawi et al. [198] et plus précisément aux liaisons sp^2 le long des dislocations décrites par Takeuchi et al. [199]. Il y a également présence d'une bande signalant la présence d'azote dans le diamant CVD formée par le centre N-V^0 à 575nm. Ce type d'analyse est en cours au GEMAC par Julien Barjon sur les premiers stades de croissance du diamant hétéroépitaxié grâce au projet ANR HIRIS.

Ce problème d'apparition des joints de grains se pose aussi quand ce cristal va ensuite coalescer à son tour avec ses voisins en poursuivant l'étape de croissance. Dans notre cas, nous supposons donc qu'il est nécessaire d'avoir un taux de recouvrement en domaine élevé pour réduire le nombre de joints de grains et donc le nombre de dislocations néfastes pour les applications en électronique.

5.1.1.2 Template : film diamant hétéroépitaxié de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur

Lorsque le taux de recouvrement en domaines après l'étape de BEN est supérieur à 65%, il est possible d'obtenir une surface quasi couvrante après 30 minutes de croissance du diamant appelée template avec un taux de recouvrement en diamant supérieur à 75%. Ce template représenté par la Figure 5.2 (d) à la différence de celui de la Figure 5.2 (b) ne possède pas de cristaux non épitaxiés à sa surface. Ces cristaux non épitaxiés correspondent à des surcroissances de diamant polycristallin. Cette différence provient du porte-substrat utilisé (porte-substrats 1 et 2 § 2.3.2.2).

En effet, le porte substrat 1 qui ne permet pas d'obtenir une gaine cathodique homogène durant l'étape de BEN entraîne par endroit une forte modification morphologique de la surface de l'iridium (001) comme le montre la Figure 5.2 (a) (cf. chapitre 2 § 2.2.2.4). L'iridium sous forme de micro billes présente aussi sur les domaines catalyse le carbone lors de l'étape de croissance et entraîne ce type de défauts polycristallins. La nouvelle géométrie du porte substrat 2 permettant d'homogénéiser les domaines sur 5x5mm^2 permet de réduire ces modifications morphologiques de la surface de l'iridium comme l'indique la Figure 5.2 (c). L'effet thermique du bombardement ionique lors de l'étape de BEN semble donc avoir diminué avec l'utilisation de ce nouveau porte-substrat. Ceci entraîne une diminution de la diffusion de surface des atomes d'iridium propice à la formation des micros billes d'iridium.

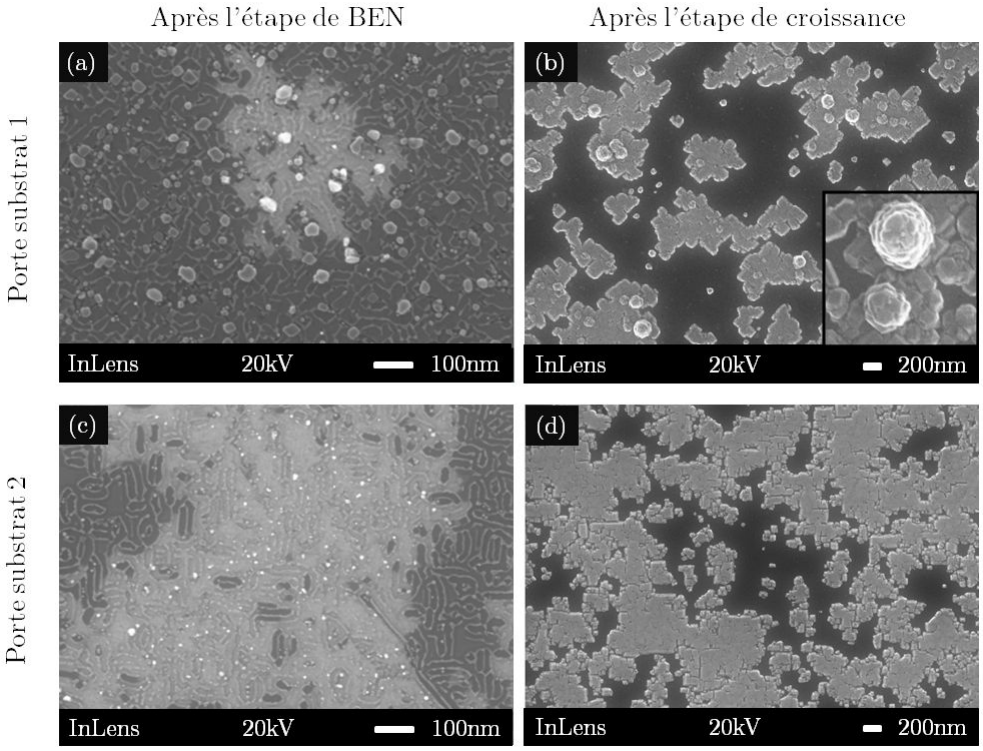


FIGURE 5.2 – Comparaison MEB d'une surface de diamant hétéroépitaxié sur iridium après l'étape de BEN et de croissance à partir du porte substrat 1 (a et b) et porte substrat 2 (c et d).

La Figure 5.3 montre une image AFM de la surface du template de la Figure 5.2 (d) à plus grande échelle. Plusieurs profils ont permis de constater l'homogénéité en épaisseur du template. La Figure 5.3 indique un de ces profils de hauteur montrant une valeur moyenne d'environ 65nm après 30 minutes de croissance. Nous pouvons déduire par cette valeur la vitesse de croissance du diamant hétéroépitaxié pour les conditions du Tableau 5.1 qui est de $130 \pm 5nm/h$. Cette vitesse de croissance est équivalente à celle que l'on peut calculer à partir des mesures en épaisseur par ellipsométrie présentées dans le chapitre 2 § 2.3.2.2 ($129 \pm 2nm/h$).

Afin d'obtenir un film totalement couvrant ayant une épaisseur d'environ 100μm utilisable pour l'application en dosimétrie, ces conditions de croissance ne sont pas adaptées car la vitesse de croissance avec le réacteur DIADEME est beaucoup trop lente. Nous avons donc décidé de réaliser la croissance longue du template dans un réacteur dédié à la croissance rapide du diamant monocristallin. Au LCD, ce type de réacteur permettant de réaliser des croissances de haute qualité cristalline à partir de HPHT est disponible. Les conditions plasma sont connues et maîtrisées pour le réacteur MPCVD Naboo.

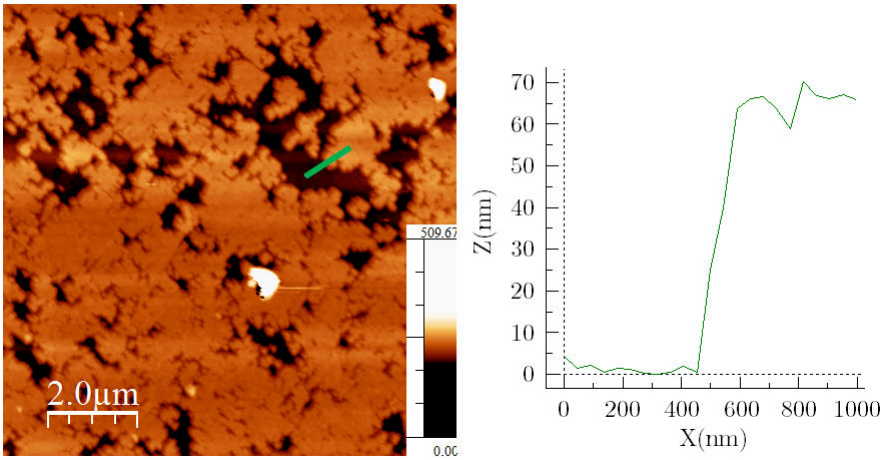


FIGURE 5.3 – Image AFM du template avec mesure de profil de hauteur du diamant hétéroépitaxié quasi coalescé après 30 minutes de croissance.

5.1.2 Croissance longue de type monocristalline du template avec le réacteur Naboo

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la croissance longue du film de diamant hétéroépitaxié avec le réacteur Naboo à partir du template réalisé dans DIADEME. Pour cela, nous allons utiliser les connaissances acquises pour la croissance du diamant monocristallin depuis de nombreuses années par le LCD.

5.1.2.1 Description et caractéristiques du réacteur Naboo

Le réacteur Naboo présenté par la Figure 5.4 (a) correspond à la dernière version de réacteur MPCVD expérimental dessiné et conçu au LCD par Bertrand Bazin, Guillaume Palissier et Nicolas Tranchant. Ce réacteur utilisé pour la croissance du diamant monocristallin regroupe l'ensemble des améliorations des six versions précédentes de réacteurs. Ces améliorations sont énumérées ci-dessous :

- Conception suivant les règles utilisées pour l'UHV ; test de fuite à l'hélium et vide limite 10^{-9}mbar (enceinte réacteur tout métal, équipée d'une double paroi refroidie à eau),
- Accord automatique et permanent de la cavité micro-onde (asservissement des stubs à la puissance réfléchie),
- Reproductibilité du positionnement en hauteur du porte substrat au 1/10 de mm (motorisation haute-précision)
- Haute-précision et haute pureté des mélanges gazeux (platine tout métal avec, pour chaque gaz, plusieurs contrôleurs de débits de pleine-échelles différentes)

- Rotation (module optionnel) et refroidissement du porte substrat (avec modules optionnels de chauffage et/ou de polarisation)
- Contrôle-commande semi-automatique du réacteur avec enregistrement des paramètres expérimentaux (logiciel CaspR développé sous LabView par Guillaume Palissier/CEA) (cf. Figure 5.4 (b))
- Equipé d'une caméra thermique SC300 de marque FLIR Systems et/ou d'un pyromètre infrarouge Infratherm IGA 140 de marque Impac et d'un spectromètre optique iHR320 de marque HORIBA Jobin Yvon.

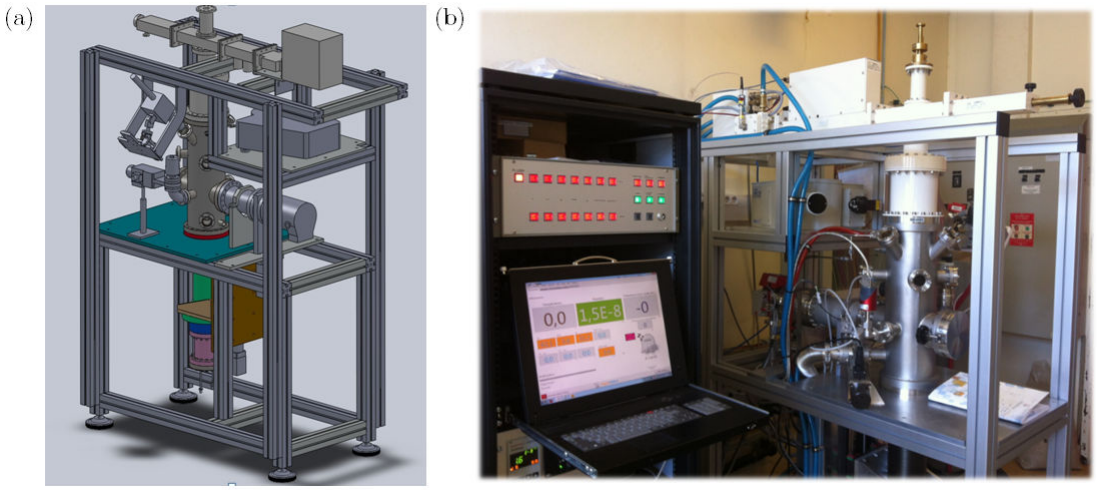


FIGURE 5.4 – (a) Représentation 3D de la dernière version de réacteur MPCVD développé au LCD ; (b) Réacteur Naboo avec sa baie comportant l'interfaçage et le pilotage semi automatique par le logiciel CaspR réalisé par Guillaume Palissier.

Pour la reprise de croissance du template, nous associons cette surface de diamant sur $Ir/SrTiO_3$ 5x5mm^2 à une surface continue de type HPHT (001). C'est pourquoi nous décidons d'appliquer directement les conditions de croissance scCVD comme indiqué par le Tableau **??**. Pour information, la mesure de température par pyrométrie optique ($\epsilon = 0,57$) après 20 minutes de croissance scCVD est effectuée sur un échantillon de silicium ayant les mêmes dimensions que le template diamant/$Ir/SrTiO_3$.

Dénomination	**Réacteur de croissance**	**Puissance μ-onde (W)**	**Pression (mbar)**	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	**Température (°C)**
Croissance scCVD	Naboo	600	140	4	850

Tableau 5.2 – Conditions de croissance longue du diamant hétéroépitaxié sur iridium.

5.1.2.2 Essais et résultats avec les conditions de croissance de type CVD

Un premier essai correspondant à une croissance de 4 heures avec les conditions scCVD décrites précédemment a été réalisé. La Figure 5.5 (a) montre qu'une délamination du film de diamant se produit lors du refroidissement de l'échantillon après avoir arrêté le plasma. Cet effet peut être dû à différents types de contraintes pouvant être localisés à des interfaces différentes du substrat (Ir/$SrTiO_3$, diamant/Ir). Deux principales contraintes sont connues pour ce matériau hétéroépitaxié correspondant à la :

- **Contraintes thermiques dépendant du coefficient de dilatation thermique** entre le diamant et le substrat. Gsell et al. montrent qu'il est plus favorable d'utiliser le silicium comme substrat de départ car il possède un coefficient de dilatation thermique proche du diamant (2,6x10^{-6} K^{-1} contre 1.6x10^{-6} K^{-1}) et engendre une contrainte lors du refroidissement largement inférieure au $SrTiO_3$ c'est-à-dire -0,68GPa pour le Si contre -6,44GPa pour le $SrTiO_3$ [68] (cf. chapitre 1 Figure 1.26).
- **Contraintes internes dues au désaccord du paramètre de maille** entre l'iridium et le diamant provoquant une distorsion de la maille cristalline et donc une tendance à la séparation de film à l'interface. Pour éviter une propagation de dislocations (déformation plastique), cette conrainte peut être diminuée en utilisant des conditions de croissance adaptées ou la mise en place de la technique ELO. Cette dernière solution est utilisée par l'équipe de Sawabe en réalisant des motifs par lithographie à partir des domaines [107].
- **Contraintes internes dues aux micro-structures générées pendant l'épaississement des films**.

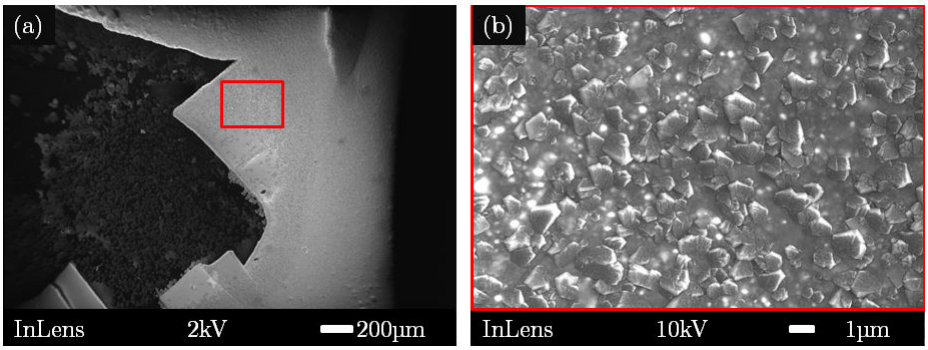


FIGURE 5.5 – (a) Film de diamant hétéroépitaxié délaminé au refroidissement et (b) surface présentant de nombreux cristaux non épitaxiés après la croissance de 4h avec les conditions scCVD dans Naboo.

De plus, la Figure 5.5 (b) montre que la surface du diamant hétéroépitaxié présente beaucoup de cristaux non épitaxiés pouvant être associée à une croissance désorientée. À partir de ces observations, les conditions de croissance scCVD ne sont pas adaptées

pour l'obtention d'un film de diamant hétéroépitaxié de haute qualité cristalline et la température trop élevée semble être un point critique pour notre empilement $Ir/SrTiO_3$ comme le montre la Figure 1.26 du chapitre 1.

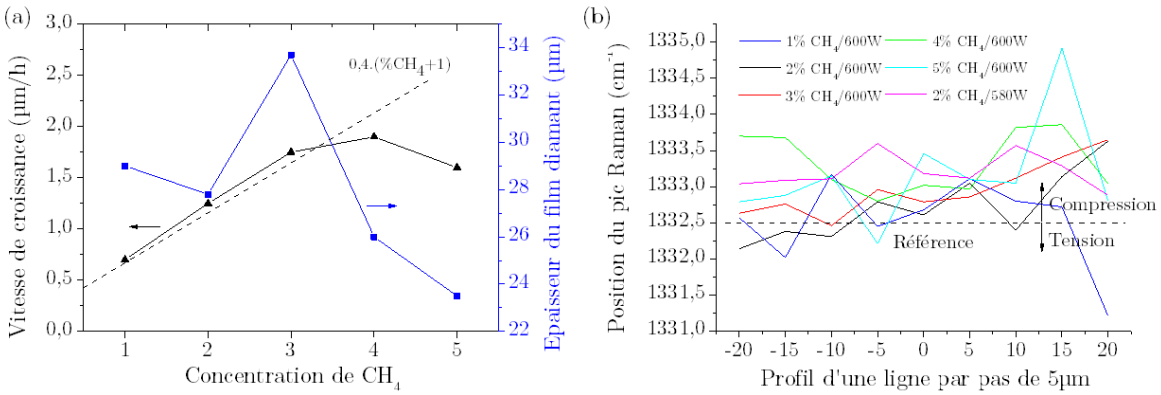


FIGURE 5.6 – (a) Vitesse de croissance du diamant polycristallin sur silicium avec les conditions scCVD dans Naboo et épaisseur du film final en fonction du pourcentage en CH_4 ; (b) Position du pic Raman de 1er ordre suivant un profil de 10 mesures en fonction des paramètres expérimentaux.

À titre indicatif, nous avons réalisé une étude de contrainte d'un film de diamant polycristallin sur silicium en utilisant les mêmes conditions de croissance scCVD et en variant le pourcentage de CH_4. La Figure 5.6 (a) montre la vitesse de croissance en μm/h du diamant polycristallin en fonction du pourcentage CH_4. L'épaisseur de ces films est du même ordre de grandeur et est comprise entre 23 et 34μm.

La Figure 5.6 (b) représente la position du pic Raman du 1er ordre suivant un profil de dix mesures réalisées le long d'une ligne par pas de 5μm nous permettant de comparer entre chaque échantillon après analyse Raman à la référence diamant 1332,5cm^{-1} [200]. En s'appuyant sur des études telles que celles de Erasmus et al. [201] et Habka et al. [202], nous observons que l'ensemble des films polycristallins sont en compression par rapport à la référence diamant monocristallin et surtout le film à 4%CH_4 dû sans doute aux joints de grains. Cette valeur de pourcentage CH_4 correspondant aux conditions scCVD utilisées précédemment pour l'essai sur $Ir/SrTiO_3$ semble ne pas être la plus adaptée pour la croissance du diamant hétéroépitaxié. Il semble que 2%CH_4 permet de réduire cette contrainte néanmoins, si l'on abaisse ce taux de méthane dans la phase gaz on réduit la vitesse de croissance qui passe de 1,9 à 1,25μm/h.

5.1.3 Bilan

Dans cette première partie, nous avons abordé la croissance longue du diamant hétéroépitaxié sur Ir/$SrTiO_3$. Cette étude séquentielle utilise deux réacteurs MPCVD qui sont :

- DIADEME pour la réalisation du template correspondant à un film de diamant hétéroépitaxié d'épaisseur 50-60nm à la surface de l'échantillon Ir/$SrTiO_3$ 5x5mm^2 ;
- Naboo pour la croissance longue afin d'obtenir un film de diamant hétéroépitaxié autosupporté de 100μm.

Au travers de ces premiers essais, quatre points sont à retenir :

- **Présence d'une forte densité de cristaux épitaxiés** après croissance dans les zones domaines (de l'ordre de $10^9 cm^{-2}$).
- Ces **cristaux épitaxiés coalescent entre eux** afin d'atteindre un monocristal pouvant comporter dès les premiers stades de croissance des défauts de type dislocations induits par les joints de grains et lacunes au sein du cristal.
- Un taux de recouvrement en domaines élevé (>65%) permet d'obtenir après une étape de croissance un film de diamant hétéroépitaxié ayant un taux de recouvrement supérieur à 75% sur Ir/$SrTiO_3$ équivalent à une surface de diamant de type HPHT (001).
- Possibilité de réaliser une reprise de croissance de type scCVD à partir du template. Cependant, les conditions de croissance utilisées pour la reprise de croissance de HPHT au LCD ne sont pas adaptées pour l'empilement Ir/$SrTiO_3$. Les contraintes thermiques et internes du matériau entraînent une croissance polycristalline et parfois une délamination du film diamant.

À partir des observations précédentes, des stratégies de croissance vont être mises en place pour obtenir un film de diamant hétéroépitaxié autosupporté de 100μm en évitant toujours l'ajout d'azote.

5.2 Stratégies de croissance de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié de 100μm avec le réacteur Naboo

5.2.1 Mise en place de solutions

Je propose de tester deux solutions pour atténuer l'effet des contraintes thermiques tout en conservant les conditions de croissance de type scCVD présentées par le Tableau 5.2.

5.2.1.1 Reprise de croissance face arrière des domaines

La première solution est de ne plus dépendre du coefficient de dilatation thermique du substrat $Ir/SrTiO_3$. Pour cela, j'ai décidé de réutiliser des films de diamant hétéroépitaxié de quelques microns n'ayant pas délaminé mais possédant une surface sur laquelle des cristaux non épitaxiés ont été observées (cf. Figure 5.5 (b)). À ces échantillons, nous appliquons une attaque acide afin de retirer l'iridium et le $SrTiO_3$. La Figure 5.7 décrit ce procédé de recyclage des échantillons défecteux.

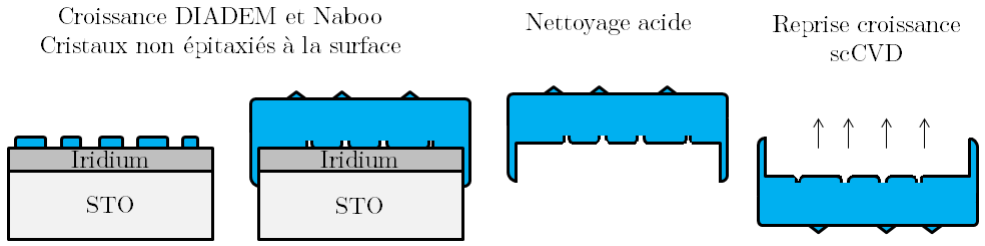


FIGURE 5.7 – Schéma explicatif du processus de recyclage et nettoyage acide des échantillons $Ir/SrTiO_3$ présentant des cristaux non épitaxiés.

Deux types d'attaque acide sont utilisés comme le décrit le Tableau 5.3. Le nettoyage chimique qui permet de retirer l'ensemble du substrat $Ir/SrTiO_3$ sans endommager le diamant correspond à celui de l'aqua regia comme le montre la Figure 5.8 (a). La méthode des sels chauds quant à elle grave le diamant au niveau des joints de grains où le diamant coalesce correspondant aux anciennes zones domaines (cf. Figure 5.8 (b)). Néanmoins, le nettoyage chimique par aqua regia est très long et ne permet pas à coup sûr de retirer tout l'iridium présent en face arrière du diamant.

Type de nettoyage chimique	**Vitesse de gravure d'Ir**	**Conditions expérimentales**	**Commentaires**
Aqua regia	Lente (qq jours et plus)	HCl/HNO_3 (3-1)	Résidus d'iridium Figure 5.8 (a)
Sels chauds	Rapide (qq minutes)	KOH_{Solide} >400°C ou $NaOH_{Solide}$ >800°C	Dégradation du diamant Figure 5.8 (b)

Tableau 5.3 – Deux types de nettoyage acide permettant de retirer en partie le substrat Ir/STO du film diamant hétéroépitaxié.

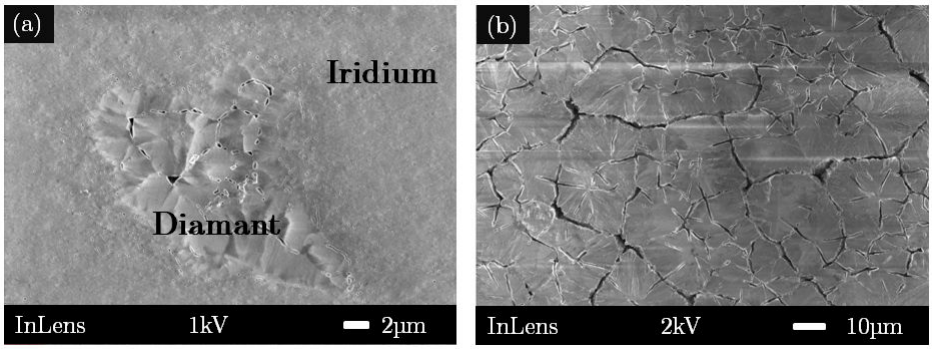


FIGURE 5.8 – Face arrière du diamant hétéroépitaxié nettoyée par (a) aqua regia et (b) sels chauds.

Dans le cas où l'iridium est totalement retiré avec l'aqua regia comme sur la Figure 5.9 (a), il est possible d'observer l'empreinte des sillons dans le diamant apparaissant lors de l'étape de BEN (cf. chapitre 2 § 2.2.2.4). Cette empreinte est centrée à l'arrière de chaque cristal de diamant épitaxié montrant où était présent le domaine après l'étape de BEN. Cette observation renforce l'hypothèse émise au chapitre 3 § 3.1.4 concernant la nécessité d'obtenir une rugosification de la surface d'iridium pour favoriser la formation des domaines. Cette face arrière du diamant hétéroépitaxié (001) lisse est associée à une membrane autosupportée. Ceci correspond à notre nouveau template où l'on peut réaliser une reprise de croissance sans contraintes thermiques car il n'y a plus la présence du substrat $Ir/SrTiO_3$. Ce type de configuration est équivalent à la reprise de croissance scCVD d'un substrat HPHT. C'est ce qui explique pourquoi après 4h de croissance scCVD (cf. conditions Tableau 5.2), nous obtenons une surface de diamant hétéroépitaxié d'un aspect totalement lisse avec seulement quelques cristaux non épitaxiés comparé au premier essai de la Figure 5.8 (b). La qualité cristalline de ce film de diamant n'a pas encore été quantifiée. Cette technique de reprise de croissance semble être prometteuse cependant, le retrait de l'iridium reste difficile à réaliser.

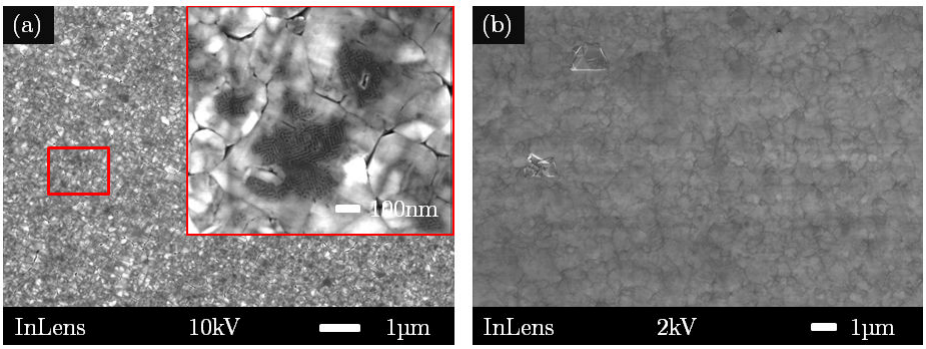


FIGURE 5.9 – Face arrière du diamant hétéroépitaxié (a) après retrait total de l'$Ir/SrTiO_3$ avec la présence de l'empreinte négative des sillons et (b) après croissance de type scCVD de 4h.

5.2.1.2 Diminution des contraintes thermiques

La deuxième solution consiste à abaisser la température de l'échantillon sans modifier les conditions expérimentales du plasma. Pour cela, un nouveau porte substrat a été réalisé de façon à augmenter la conduction thermique pour évacuer les charges calorifiques grâce au circuit de refroidissement situé sous le nouveau porte substrat de Naboo appelé H. La température de l'échantillon a été mesurée de la même façon qu'au § 5.1.2.1 en utilisant un échantillon de silicium. Ce porte substrat H permet d'obtenir une température de surface de 695°C correspondant à un abaissement de 155°C dans les mêmes conditions de croissance scCVD précédentes (cf. Tableau 5.2).

A partir de ce nouveau porte substrat H du réacteur Naboo, nous avons étudié la reproductibilité du procédé de croissance. Pour cela, cinq échantillons de silicium comportant au départ un film de diamant polycristallin d'une épaisseur de 500nm chacun ont été utilisés. La Figure 5.10 résume l'épaisseur moyenne et la vitesse de croissance du diamant dans Naboo pour des positions en hauteur du porte substrat et centrage de l'échantillon par rapport au plasma. La comparaison des échantillons 2 et 4 montre que le procédé de croissance scCVD est reproductible pour une même hauteur du porte substrat et position de l'échantillon. Néanmoins, un gradient d'épaisseur existe le long de la diagonale du porte substrat H. Ceci est dû à une inhomogénéité du plasma qui est positionné préférentiellement en haut à gauche du porte substrat H comme on peut le voir avec l'échantillon 3 de la Figure 5.10.

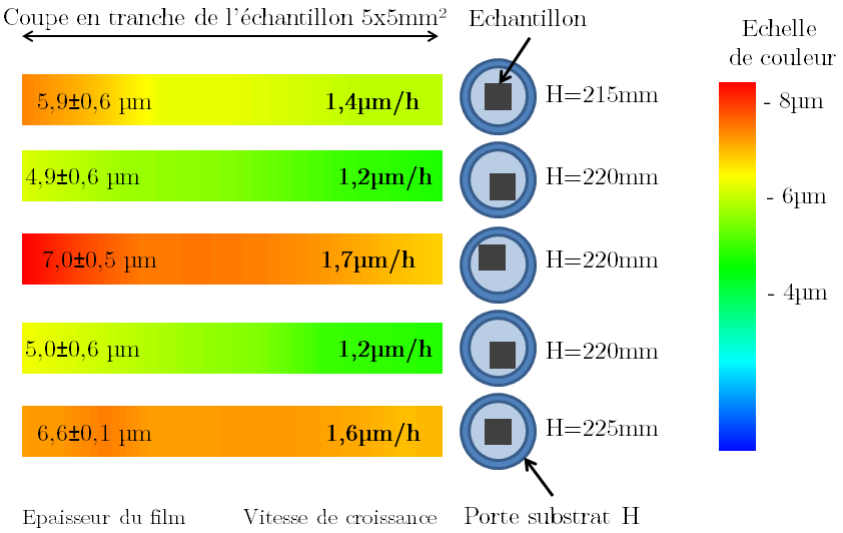


FIGURE 5.10 – Étude de la reproductibilité du procédé de croissance scCVD à partir du nouveau porte substrat H de Naboo.

Les conditions de croissance scCVD du Tableau 5.2 sont conservées mais cette fois-ci, la température de surface de l'échantillon est de 695°C. La Figure 5.11 (a) correspond à l'échantillon @193 après l'étape de BEN (conditions cf. Tableau 5.4). Cet échantillon n'est pas homogène en domaine mais ne comprend pas de défauts à la surface des domaines comme pour la Figure 5.2 (a). Cette différence s'explique par le fait que nous n'avons pas utilisé ni le porte substrat 1 ni le 2 mais une version intermédiaire (porte-substrat PS_{Int}) comme décrite dans le chapitre 2 § 2.3.2.2. Cette version PS_{Int} permet de réduire les défauts présents à la surface de l'iridium mais pas de solutionner l'homogénéité du procédé BEN. La Figure 5.11 (b) montre plus clairement en bordure de l'échantillon les zones inhomogènes où croît le diamant hétéroépitaxié après l'étape de croissance scCVD. Suite à cette croissance scCVD, aucun cristal non épitaxié n'est visible à la surface hétéroépitaxie comme l'indique la Figure 5.11 (c).

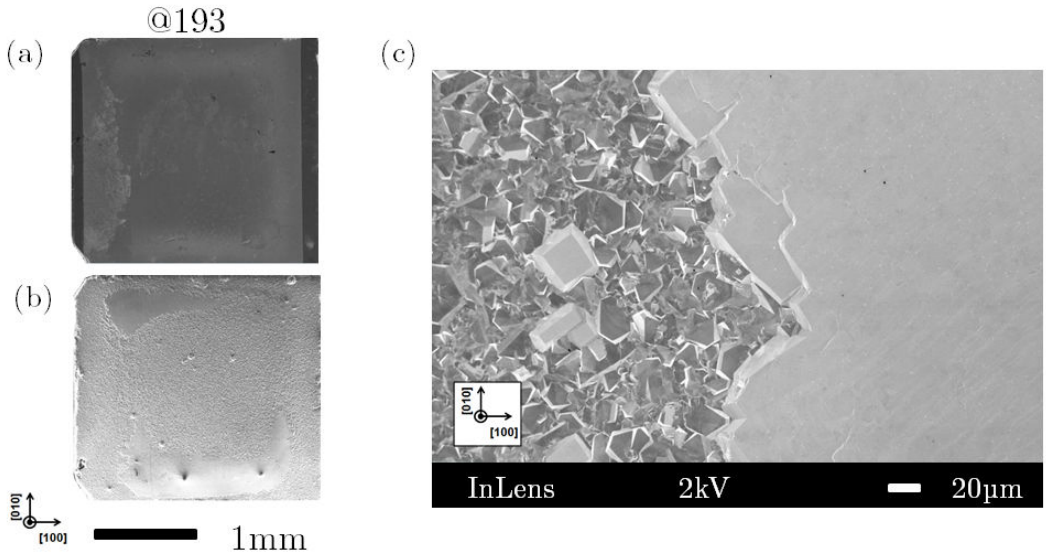


FIGURE 5.11 – Vue MEB de l'échantillon @193 après (a) l'étape de BEN et (b) l'étape de croissance scCVD. (c) Zoom à la frontière entre le diamant hétéroépitaxié et le diamant polycristallin.

L'abaissement de la température a permis de solutionner la présence de cristaux non épitaxiés à la surface des zones de diamant hétéroépitaxié. De plus, l'épaisseur atteinte de 64μm n'a pas entraîné de délamination de la couche diamant par rapport au substrat Ir/$SrTiO_3$. Cette deuxième solution est celle retenue pour la suite de notre étude pour l'épaississement de films de diamant autosupporté de 100μm.

5.2.1.3 Solution retenue et croissance de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié

Le Tableau 5.4 résume les conditions expérimentales de l'étape de BEN à l'étape de croissance longue des trois échantillons présentés dans cette partie.

Échantillons	DIADEME			Naboo (Porte substrat H)			
	Durées BEN (min)	Durées croissance $\alpha = 1$ (min)	Porte substrat	Puissance μ-onde (W)	Pression (mbar)	$[CH_4]/[H_2]$ (%)	Epaisseur par pesée (μm)
@193	60	60	PS_{Int}	600	140	4	64
@847	40	30	2	600	140	4	144
@848	40	30	2	580	140	4	74

Tableau 5.4 – Récapitulatif des conditions DIADEME et Naboo pour les échantillons @193, @847 et @848.

Ici, nous allons appliquer les conditions de croissance scCVD en utilisant le porte substrat H au sein du réacteur Naboo. L'échantillon utilisé pour l'étude suivante correspond à celui de la série N°3 de dépôt d'iridium du chapitre 2 § 2.3.3 ayant les meilleures désorientations polaire et azimutale. L'échantillon @729 père du @847 et @848 présenté par la Figure 5.12 (a) après l'étape de BEN a subi une courte croissance dans DIADEME résumée par le Tableau 5.4 (surface recouverte par le diamant 11,8mm^2). La Figure 5.12 (b) représente la vue optique du template dont les zones bleues correspondent au diamant hétéroépitaxié sous éclairage LED. On peut constater que la zone centrale de l'échantillon est moins dense. Afin d'augmenter le rendement des expériences, nous avons décidé de découper en quatre l'échantillon au laser. Ceci permet de réaliser quatre reprises de croissance scCVD avec un template de qualité comparable pour chaque échantillon et des études comparatives en fonction des paramètres plasma si l'on désire à partir d'un seul échantillon 5x5mm^2.

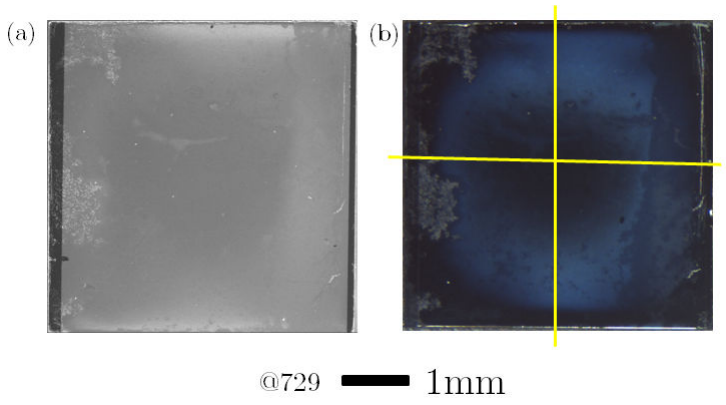


FIGURE 5.12 – Vue de l'échantillon @729 (a) après l'étape de BEN analysé par MEB et (b) après l'étape de croissance DIADEME (template) par microscope optique. Les traits jaunes correspondent aux axes de découpes du laser.

Deux des quatre nouveaux échantillons provenant du père @729 sont renommés fils @847 et @848 après découpe laser comme l'indique respectivement la Figure 5.13 (a) et (b). Lors du clivage des quatre échantillons, on peut constater qu'une partie de l'iridium en bordure a été dégradé comme le montre la vue optique des échantillons @847 et @848.

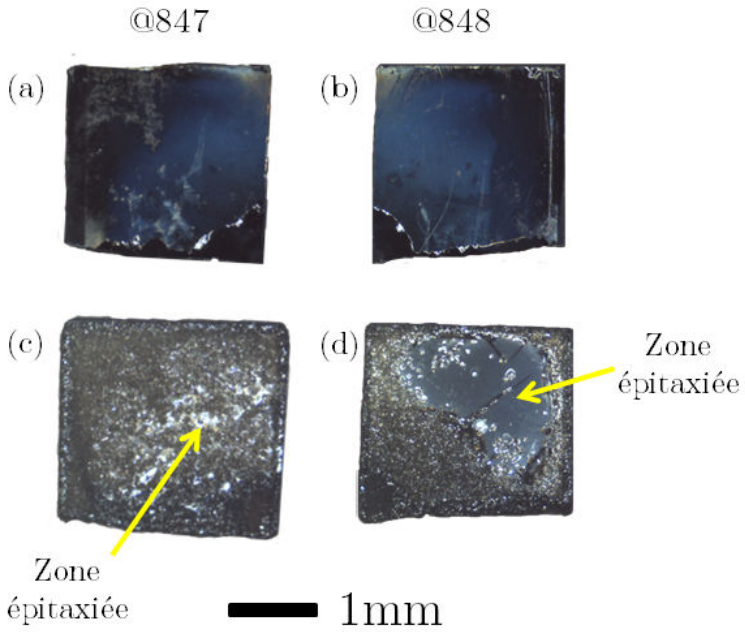


FIGURE 5.13 – Échantillons @847 et @848 (a et b) après découpe laser et (c et d) après croissance scCVD dans Naboo.

L'échantillon @847 de la Figure 5.13 (c) a subi une reprise de croissance scCVD dans les mêmes conditions que le @193 afin d'atteindre une épaisseur supérieure à 100µm

(cf. Tableau 5.4). Après cette étape de croissance, la surface du diamant hétéroépitaxié est couverte de diamant polycristallin laissant entrevoir quelques zones lisses (cf. zone épitaxiée). Cette phase polycristalline est en extrême surface indiquant qu'elle est apparue vers les derniers instants de croissance. Ceci peut être dû à une variation de la température de surface qui évolue avec l'épaisseur du diamant au cours de la croissance. De plus, cet effet peut être accentué par l'inhomogénéité du plasma sur l'ensemble du porte substrat H comme décrit précédemment (cf. § 5.2.1.2).

Une deuxième reprise de croissance a été réalisé à partir de l'échantillon @848 en faisant varier la puissance micro-onde de 600W à 580W. La mesure de l'épaisseur des échantillons se fait par pesée mais aussi peut être réalisée par le suivi de la mesure de température de surface. En effet comme mentionné dans le chapitre 2 § 2.1.1.2, on peut utiliser le pyromètre optique ainsi que l'équation (5.1) suivante pour déduire de façon approximative la vitesse de croissance à partir des périodes de l'oscillation de la température de surface de la Figure 5.14 :

$$R_g = \frac{1}{T}\frac{\lambda}{2N cos\theta} \tag{5.1}$$

Avec R_g vitesse de croissance (en nm/min), T période d'une oscillation (en min), λ la longueur d'onde du pyromètre (en nm), n l'indice de réfraction du matériau à déposer et θ l'angle d'incidence du pyromètre (en °). A partir de la méthode par pesée, on obtient une vitesse de croissance de 1,5μm/h contre 1,7μm/h avec la méthode par pyrométrie. Un écart d'environ 10% existe entre ces deux méthodes. Ici, nous utiliserons la méthode par pesée pour connaître l'épaisseur des échantillons. Celle par pyromètrie est seulement utilisée comme un indicateur pour déduire le temps de croissance.

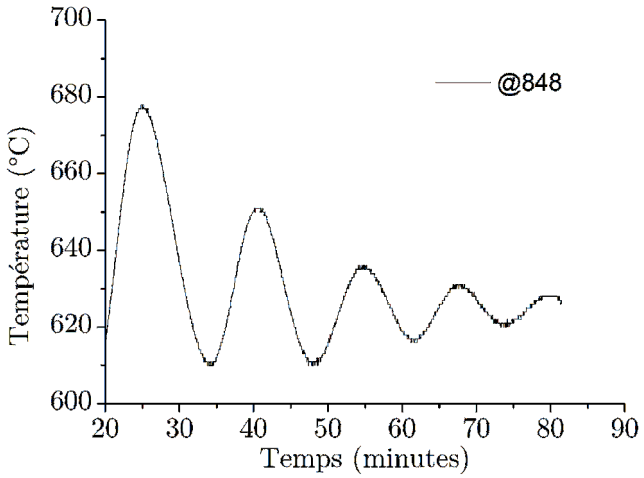


FIGURE 5.14 – Variation de température lors de la croissance scCVD des premiers microns de diamant du @848 pour la mesure de la vitesse de croissance.

En abaissant la puissance micro-onde de 20W, on passe d'une vitesse de 3,5μm/h pour l'échantillon @847 à 1,5μm/h pour l'échantillon @848. Durant la reprise de croissance du @848 dans Naboo, nous avons observé une zone lumineuse beaucoup plus intense en bordure de l'échantillon pouvant indiquer l'apparition de cristaux non épitaxiés (diamant polycristallin). L'expérience a donc été stoppée et la vue optique de la Figure 5.13 (d) confirme notre hypothèse. L'épaisseur du @848 est de seulement 74μm mais une zone homogène en diamant hétéroépitaxié est disponible et va être caractérisée (Figure 5.13 (d)).

C'est à partir des trois premiers échantillons résumés par le Tableau 5.4 que nous allons caractériser la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié au travers d'analyses morphologiques et chimiques.

5.2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques des films de diamant hétéroépitaxié autosupportés

Ces films de diamant hétéroépitaxié ont été nettoyés par attaque acide (aqua regia) comme nous l'avons vu dans la partie 5.2.1.1 afin de retirer le substrat Ir/$SrTiO_3$. Cette étape permet ensuite d'obtenir des films de diamant autosupporté et de les caractériser morphologiquement, structurellement et chimiquement par MEB, DRX mais aussi Raman afin de comparer leurs qualités cristallines à la référence diamant monocristallin. Ici, cette référence sera un diamant scCVD d'Element Six Ltd.

5.2.2.1 Caractérisation morphologique : MEB

Cette partie est consacrée à l'analyse morphologique de la surface du diamant hétéroépitaxié par MEB. Ici, la surface lisse correspondant à la partie épitaxiée du diamant est équivalente pour les trois échantillons du Tableau 5.4. Nous montrerons donc dans cette partie seulement des résultats d'un seul et même échantillon qui est le @193.

Préparation de la surface avant imagerie MEB

Nous avons mis au point pour cet échantillon une technique d'analyse de surface permettant d'imager simultanément la topographie du diamant mais aussi les défauts présents dans le volume du cristal grâce à l'interaction du faisceau d'électron MEB avec la surface. Pour cela, nous allons utiliser deux tensions d'accélération égales à 2kV et 20kV afin de sonder plus ou moins la surface du diamant comme nous l'avions fait lors de l'étude du chapitre 3 § 3.1.1 permettant de mettre en évidence les *nuclei* de diamant au sein des domaines par analyse MEB. Avant d'imager la surface, il est nécessaire de réaliser une courte croissance faiblement dopée au bore du diamant hétéroépitaxié d'une

dizaine de microns (dopage environ [B] $3x10^{16}cm^{-3}$) en terminant par une hydrogénation de la surface avant analyse MEB à l'aide d'un plasma H_2.

Imagerie de l'extrême surface à 2kV

Après avoir réalisé cette croissance dopée, la Figure 5.15 (a) représente la surface du diamant analysée à une tension de 2kV. Afin de mieux observer la topographie de surface, un traitement d'image est appliqué à partir d'un filtre FFT (cf. Annexe B). La Figure 5.15 (c) montre une surface de diamant lisse et sans présence de cristaux non épitaxiés. Ce type de morphologie a déjà été observé lors de la croissance homoépitaxiale du diamant comme l'indiquent Bogdan et al. [203] et Tallaire et al. [204]. Ces auteurs nomment cette morphologie de deux façons soit bulles ou soit écailles de poisson. Ce mode de croissance est observé pour des températures basses (850°C) et un faible taux de méthane de 4% (cf. Tallaire et al. Figure 5.16 (a)). Dans le cas où la température est haute (2000°C) et à fort taux de méthane dans la phase gaz, un autre mode de croissance prédomine qui correspond à des marches à la surface du diamant monocristallin (cf. Figure 5.16 (b)). Ce mode est caractéristique aussi de la présence d'azote pouvant provoquer ce type de marches.

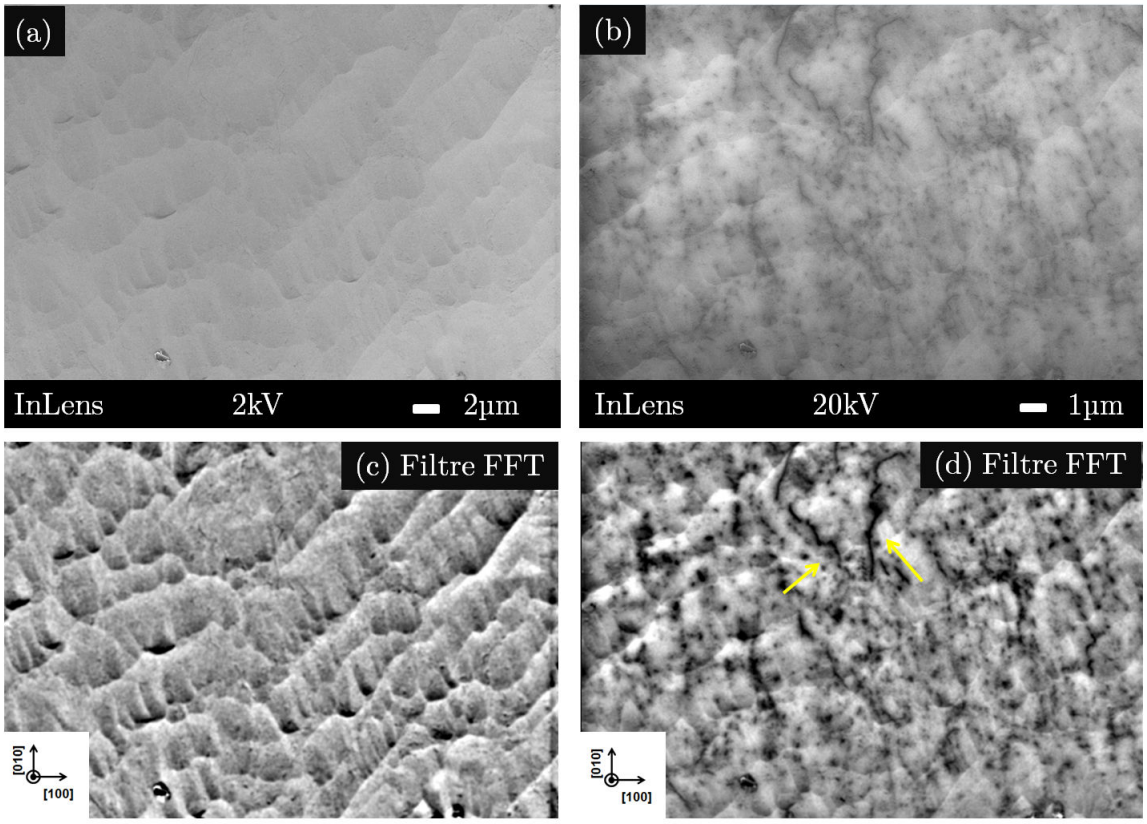


FIGURE 5.15 – Surface du diamant hétéroépitaxié du @193 après une courte croissance dopée au bore et analysé au MEB à (a) 2kV et (b) 20kV avec respectivement le traitement d'image par FFT (c et d).

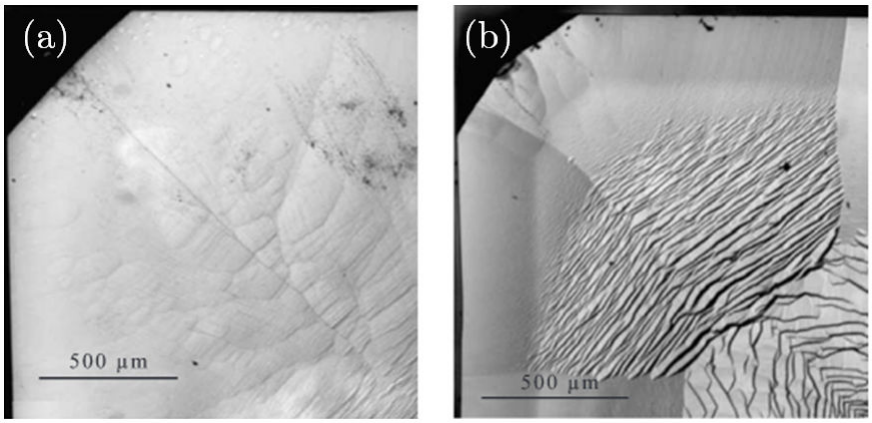


FIGURE 5.16 – Images MEB de la surface d'un diamant HPHT ayant subi une croissance homoépitaxiale à (a) 4%CH4 et (b) 8%CH4 [204].

Imagerie en « profondeur » des premiers nanomètres à 20kV

La deuxième partie de notre analyse MEB consiste à imager la même zone de l'échantillon à une tension d'accélération plus élevée (20kV) tout en gardant la distance de travail, la luminosité et le contraste constants. Dans ces conditions d'observation, la profondeur sondée du diamant est plus grande que celle à 2kV (cf. Annexe B). A 20kV, des contrastes en émissivité d'électrons secondaires de la surface du diamant apparaissent qui n'existaient pas à basse tension sur la Figure 5.15 (b). Ces contrastes peuvent être accentués en réalisant le même type de traitement d'image que précédemment (cf. Figure 5.15 (d)). Ce type d'image MEB permet de révéler des défauts cristallins de façon analogue à la cathodoluminescence. Néanmoins, nous analysons ici l'émission électronique secondaire de la surface et non les photons comme en cathodoluminescence.

Ce phénomène se produit seulement en présence d'une couche de diamant faiblement dopée et hydrogénée. Si l'on augmente la concentration en bore, on perd l'effet de contraste à haute tension. Shih et al. montrent en effet que le type et la concentration de dopage affectent le transport des électrons secondaires à travers le volume en diamant, ainsi que la conductivité électrique nécessaire pour les électrons soient émis de la surface [205]. De plus, si la surface n'est pas hydrogénée et ne comporte pas d'adsorbat d'eau, le phénomène n'est pas observable. Comme le montrent Charles et al., l'effet du transfert doping décrit dans le chapitre 3 § 3.4.1.2 d'une surface de diamant hydrogénée et dopée favorise l'émission d'électrons secondaires à haute tension lors de l'analyse MEB [206].

Supposant que le bore s'incorpore préférentiellement dans les zones défauts du cristal lors de la croissance diamant, ces zones ayant un contraste noir correspondent à la prolongation de ces défauts venant du réseau cristallin. Ces défauts peuvent être des joints de grains ou des dislocations où le bore joue le rôle de marqueur électronique. Cette hypothèse est appuyée par l'étude de Tallaire et al. qui montrent par cathodoluminescence la présence de bore à l'interface du diamant lors d'une reprise de croissance [207].

Ce type d'analyse a été réalisé aussi en bordure des zones hétéroépitaxiées comme celle de la Figure 5.11 (c) à 2 et 20kV. Quelques cristaux épitaxiés isolés sont présents comme le montre la Figure 5.18 (a) correspondant à deux cristaux ayant coalescés entre eux. A partir du traitement FFT de la surface de ce cristal isolé imagée à 2kV, on retrouve la morphologie en écailles de poissons et la présence de formes pyramidales en bordure. L'origine de ces structures pyramidales correspondant à des hillocks provient d'une dislocation comme le montrent Tallaire et al. [208]. Ces hillocks pyramidaux comporte une surcroissance sur le haut de la pyramide. Cette surcroissance est plus facilement visible lorsque l'on analyse la même zone à 20kV et que l'on applique le même traitement FFT (cf. flèches jaunes Figure 5.18 (d)). Sur cette figure, on retrouve la présence des zones

contrastées comme la Figure 5.15 (d). Elles sont au nombre de deux et correspondent à :

– des constrastes ponctuels noirs que l'on peut associer à des dislocations.

La Figure 5.17 justifie cette hypothèse. En effet, les attaques acides répétées par aqua regia chaude entraînent la gravure de défauts à la surface du diamant principalement due au composé HNO_3. Celui-ci permet de mettre en évidence des géométries dites « etch-pits » caractéristiques de la présence de dislocations émergentes comme l'indiquent Naamoun et al. [209].

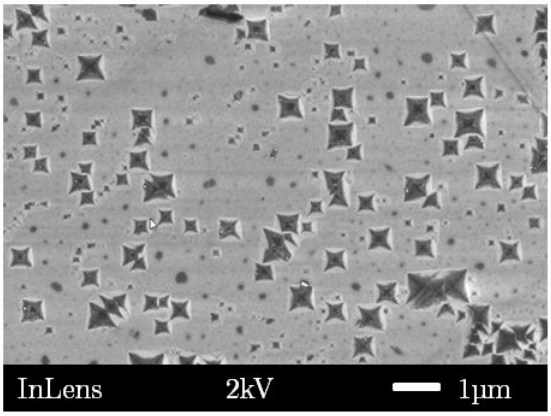


FIGURE 5.17 – Mise en évidence de la présence de dislocation par attaques acides chaudes.

– des lignes ou nervures noires qui se propagent à partir des arêtes du cristal

Pour connaître l'origine de ces nervures, j'ai repris les résultats du travail de simulation réalisé par Nicolas Tranchant durant sa thèse au LCD [210]. Ses simulations correspondent à la croissance et la coalescence des cristaux de diamant en fonction de leur désorientation dans le plan. Nicolas Tranchant montre que lorsque deux cristaux désorientés l'un par rapport à l'autre coalescent, un joint de grains se forme avec une orientation à 45° par rapport aux arêtes du cristal (cf. Figure 5.19 (a). Dans notre cas, les formes des nervures de la Figure 5.18 (d) peuvent donc être associées à des joints de grains qui se forment lors de la coalescence des cristaux.

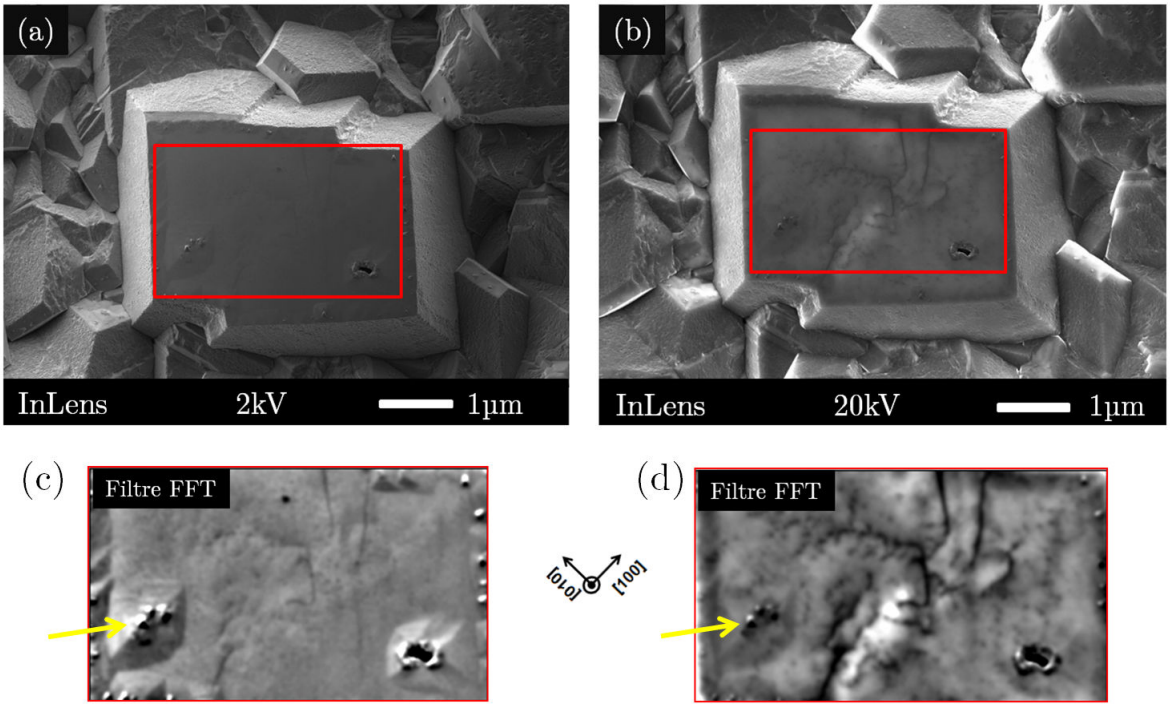


FIGURE 5.18 – Surface d'un cristal de diamant hétéroépitaxié isolé de l'échantillon @193 après une courte croissance dopée au bore analysé au MEB à (a) 2kV et (b) 20kV avec respectivement le traitement d'image par FFT (c et d).

Si l'on prolonge le temps de simulation, la Figure 5.19 (b) montre à quoi correspondrait une surface de diamant à partir de cristaux ayant des désorientations azimutales supérieures à 2° après coalescence totale. Cette image finale où sont présents les joints de grains résiduels est équivalente à la surface du diamant hétéroépitaxié de la Figure 5.15 (d) avec présence de segments proche de 45° et de segments droits parallèles à [110] (cf. fléches jaunes).

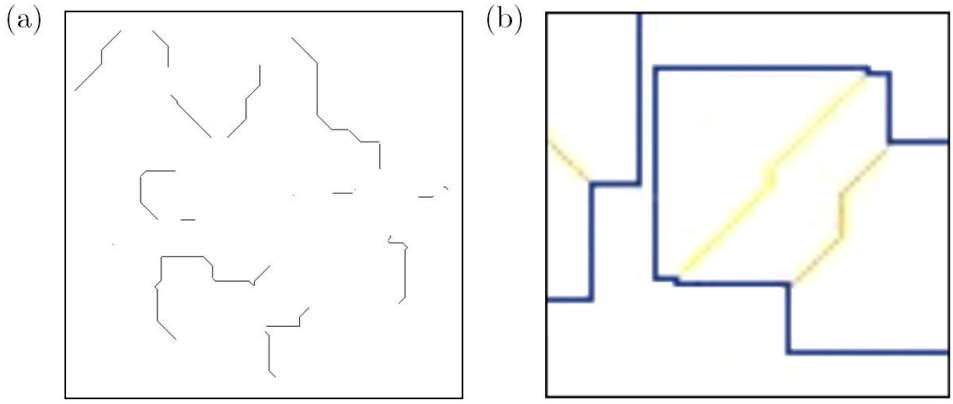


FIGURE 5.19 – (a) Premier et (b) dernier stade de la croissance et coalescence de cristaux de diamant simulé par Nicolas Tranchant [210].

Enfin, la caractérisation morphologique nous permet d'imager la vue globale des trois échantillons après nettoyage acide qui vont être utilisés pour la suite de l'étude (cf. Figure 5.20). Etant moins épais, les échantillons @193 et @848 se sont cassés lors des manipulations. Les prochains résultats qui vont être présentés correspondent donc à ces nouvelles formes.

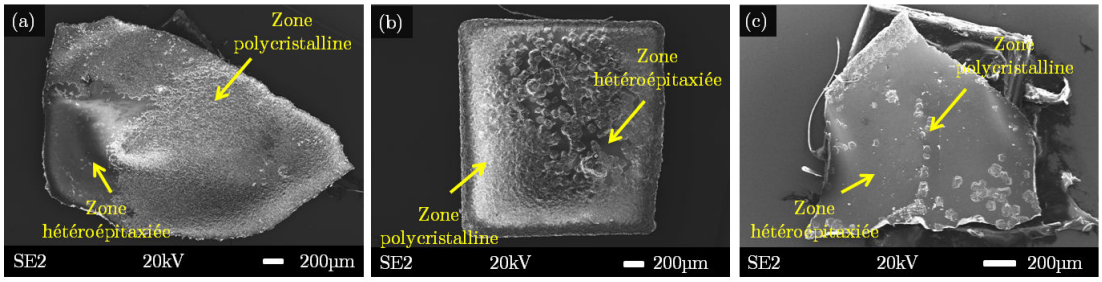


FIGURE 5.20 – Images MEB des échantillons utilisés pour la suite des caractérisations : (a) @193, (b) @847 et (c) @848.

5.2.2.2 Caractérisation structurale : DRX

Pour quantifier la qualité cristalline des trois échantillons présentés par la Figure 5.20, Romain Bachelet de l'INL a réalisé des analyses DRX. La Figure 5.21 rassemble les différentes gammes en ω et en ϕ pour les plans (004) et (220) du diamant correspondant respectivement à la mesure de désorientations polaire (tilt) et azimutale (twist). Les valeurs de largeur à mi-hauteur (FWHM) sont résumées dans le Tableau 5.5 ainsi que les trois meilleurs échantillons de la thèse d'Anthony Chavanne et la référence de Fischer et al [74].

Il faut noter avant toute chose que **l'épaississement permet de diminuer la désorientation polaire** par l'étape de sélection des cristaux épitaxiés [61] et qu'une comparaison des balayages en ω n'est vraiment pertinente qu'à épaisseur de film comparable. Ce phénomène est en accord avec nos valeurs de tilt qui diminuent en fonction de l'épaisseur du film de diamant comme l'indique le Tableau 5.5. Néanmoins, nous observons que ces valeurs sont nettement supérieures à 1° comparé aux films de diamant obtenus par Anthony Chavanne. De plus, le dédoublement des pics (cf. @193 Figure 5.21 (a)) et l'asymétrie des pics (cf. @848 Figure 5.21 (c)) indique la présence de différentes phases épitaxiées et de contraintes dans le matériau.

L'écart de qualité cristalline du diamant avec les résultats d'Anthony Chavanne montre que les conditions de croissance ne sont pas optimales. L'ajout d'azote durant la croissance CVD et le contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (001) et (111) utilisés par Anthony Chavanne facilitent l'étape de sélection des cristaux épitaxiés et

améliore considérablement la désorientation polaire [13]. Fischer et al. utilisent aussi cet ajout d'azote dans la phase gaz du plasma pour limiter l'apparition des phases non épitaxiées [74].

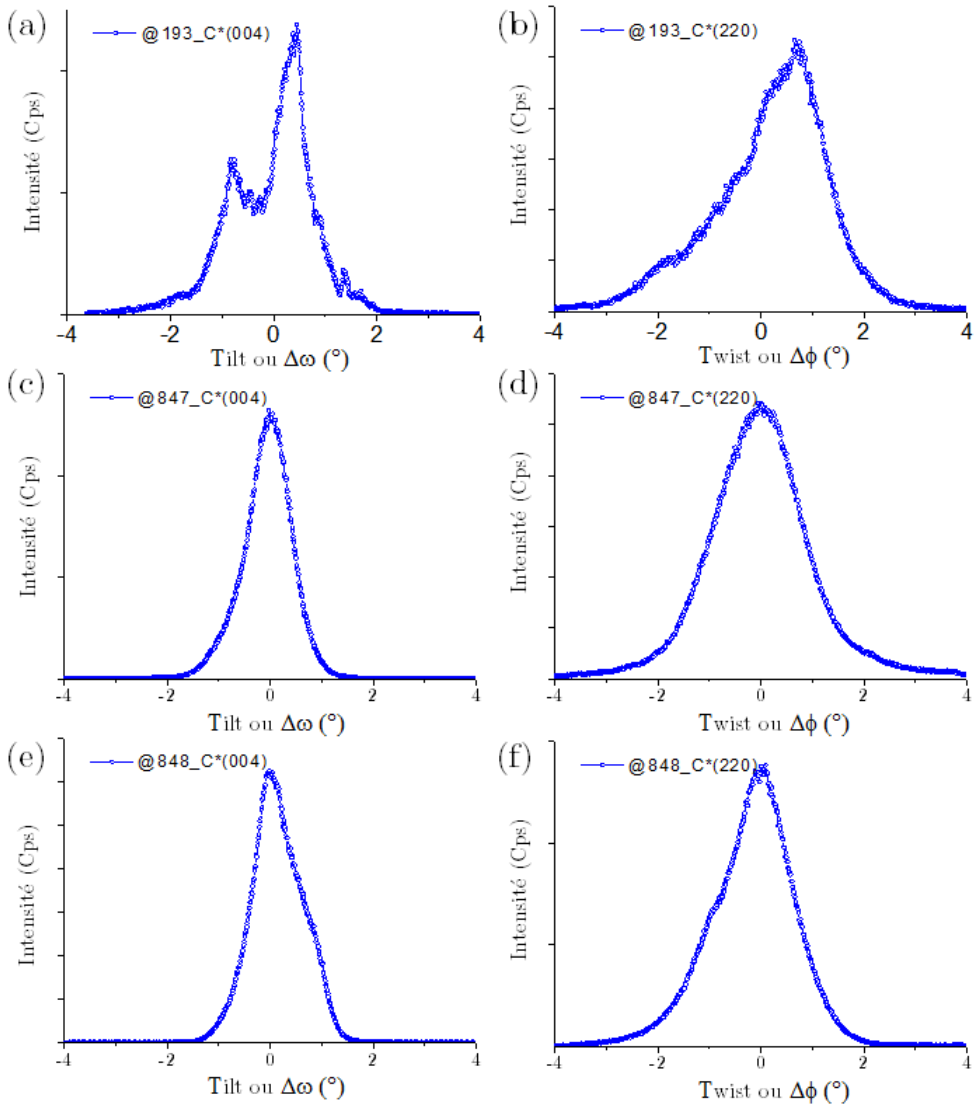


FIGURE 5.21 – Profils de désorientations polaire (a, c et e) et azimutale (b, d et f) mesurés par DRX pour les trois échantillons @193, @847 et @848.

	Thèse Anthony Chavanne			**Thèse Nicolas Vaissière**			**Fischer et al.** [74]
Echantillons	1593	1594	1597	@193	@ 847	@848	Ir/YSZ/Si
Epaisseur (μm)	80	80	80	64	144	74	40
Désorientation polaire (°)	0,28	0,32	0,46	1,5	0,95	1,1	0,16
Désorientation azimutale (°)	0,70	1,51	1,08	1,9	1,9	1,6	0,32

Tableau 5.5 – Comparaison de nos valeurs de désorientations polaire et azimutale des films de diamant hétéroépitaxié à cells de la thèse d'Anthony Chavanne et Fischer et al. [74].

En ce qui concerne la **désorientation azimutale (twist)**, la dispersion est toujours supérieure à celle de la désorientation polaire, en bon accord avec ce qui a été reporté jusqu'ici par Schreck et al. [61]. Néanmoins, nos valeurs sont élevées comme le montre le Tableau 5.5. Une légère amélioration est visible en comparant les échantillons @847 et @848 qui sont issus du même échantillon père @729. L'abaissement de la puissance de 20W lors de l'étape de croissance permettrait de diminuer la désorientation azimutale de 1,9° à 1,6°. Ce résultat est seulement une observation qui demande à être reproduite pour valider notre hypothèse.

Lors de notre étude, nous n'avons pas pu observer comme Anthony Chavanne la possibilité d'obtenir des désorientations en twist inférieures à 1°. Ceci est dû normalement au mode particulier de nucléation par domaine à la différence des autres substrats pour lesquels la nucléation s'effectue par cristaux isolés. En effet, ce mode permettrait d'avoir des phénomènes de disclinaison au cours de la croissance. Comme expliqué dans le chapitre 1 § 1.2.3.2, ce mécanisme permet la coalescence des cristaux dès les premiers instants de la croissance par déformation plastique du réseau cristallin et ainsi de faire chuter les valeurs de désorientations ainsi que la quantité de joints de grains. Deux raisons peuvent expliquer nos valeurs de désorientations azimutales :

- les conditions de croissance ne sont pas adaptées
- le taux de recouvrement en domaines est trop élevé

entraînant l'apparition de cristaux non épitaxiés ou des contraintes pendant la croissance empêchant le phénomène de disclinaison. Enfin, le gain que Fischer et al. obtient en désorientation azimutale provient du choix réalisé sur la nature du substrat [74]. L'empilement Ir/YSZ/Si possède un coefficient de dilation thermique proche de celui du diamant entrainant moins de contraintes lors de la croissance CVD. Mais aussi, ce type de substrat

possède un off-axis entre 4° et 8° par rapport à [110]. Ce point, discuté dans le chapitre 1 § 1.2.3.3, permet de réaliser une croissance de type ELO qui doit favoriser nettement le phénomène de disclinaison.

Une récente publication d'octobre 2013 de l'équipe M.Schreck [105] donnant plus de détails sur leur stratégie de croissance et la caractérisation du matériau mentionne et confirme :

- l'utilisation d'un substrat off axis entre 4° et 8° par rapport à [110].
- l'utilisation de l'azote pour obtenir une coalescence rapide et une surface la plus lisse possible sans défauts non épitaxiés pour l'étape de croissance après avoir obtenu les domaines (cf. environ 500μm d'épaisseur Figure 5.22 (a)).
- reprise de croissance sans azote de 500μm pour diminuer le nombre de dislocations et donc de contraintes mesuré par Raman (cf. Figure 5.22 (b)).

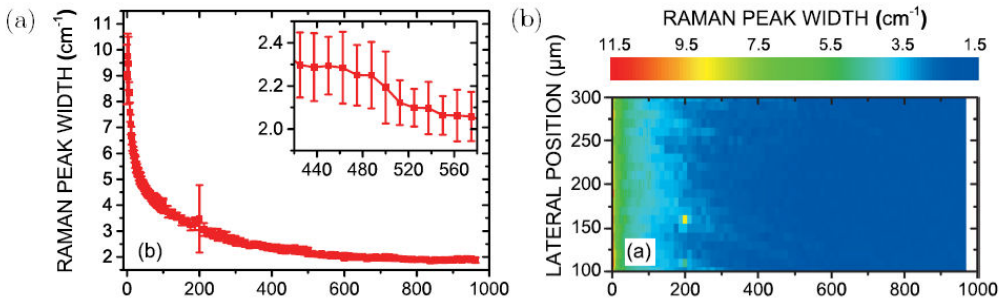


FIGURE 5.22 – Analyses Raman le long de la tranche d'un diamant hétéroépitaxié (a) profil de la largeur à mi hauteur du pic principal diamant et (b) carthographie sur ne largeur de 300μm [105].

5.2.2.3 Caractérisation chimique et struturale : Raman

Comme pour l'analyse MEB, je présenterai seulement les résultats Raman de l'échantillon @193 car ses résultats sont représentatifs des deux autres échantillons.

La Figure 5.23 (a) représente l'image optique de l'échantillon @193 d'une zone épitaxiée de la Figure 5.23 (b). Cette image correspond à des cristaux de diamant épitaxiés présentant en bordure des zones polycristallines (cf. zones sombres Figure 5.23 (a)). De plus, des joints de grains sont visibles indiquant que les cristaux avant coalescences sont fortement désorientés en twist les uns par rapport aux autres ainsi qu'une différence de hauteur (désorientations en tilt).

Les cartographies Raman de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic principal (FWHM) à 1332cm^{-1} montrent des zones homogènes correspondantes aux centres des cristaux de diamant hétéroépitaxiés. Le spectre Raman caractéristique de ces zones homogènes est donné par la Figure 5.23 (f) avec une position du pic Raman à 1332,7cm^{-1}

et 2,2cm^{-1} de FWHM. Ce pic est proche de la référence du diamant monocristallin à 1332,5cm [200] avec un faible déplacement vers les hauts nombres d'onde indiquant que les cristaux présentent une contrainte interne en compression. Ceci est en accord avec les résultats de la Figure 5.6 (b) montrant que les conditions de croissance scCVD utilisées entraînent bien ce type de contraintes dans le film hétéroépitaxié.

Le pic Raman est aussi asymétrique et peut être dédoublé voire plus par endroits comme l'indique la Figure 5.23 (e). Cette figure correspond aux profils Raman des points le long de la ligne verte comme l'on peut l'observer sur la vue optique de l'échantillon. Ces résultats montrent que le pic Raman du diamant chute en intensité mais aussi subit une déformation caractéristique de la présence de défauts. Comme le mentionnent Haouni et al., ces défauts de type phases polycristallines et joints de grains provoquent des déformations de la maille cristalline au sein du film de diamant épitaxié se traduisant par des contraintes isostatiques ou uniaxiales [211].

Cet effet est surtout visible pour des films de faibles épaisseurs comme dans notre cas car Michler et al. montrent par simulation qu'à ce stade de la croissance (coalescence des cristaux), l'évolution de la contrainte est principalement dominée par la présence de microstructures [212]. De plus, la faible désorientation des cristaux épitaxiés ne permettant pas le phénomène de disclinaison, la formation de dislocations engendrent des contraintes de l'ordre du MPa.

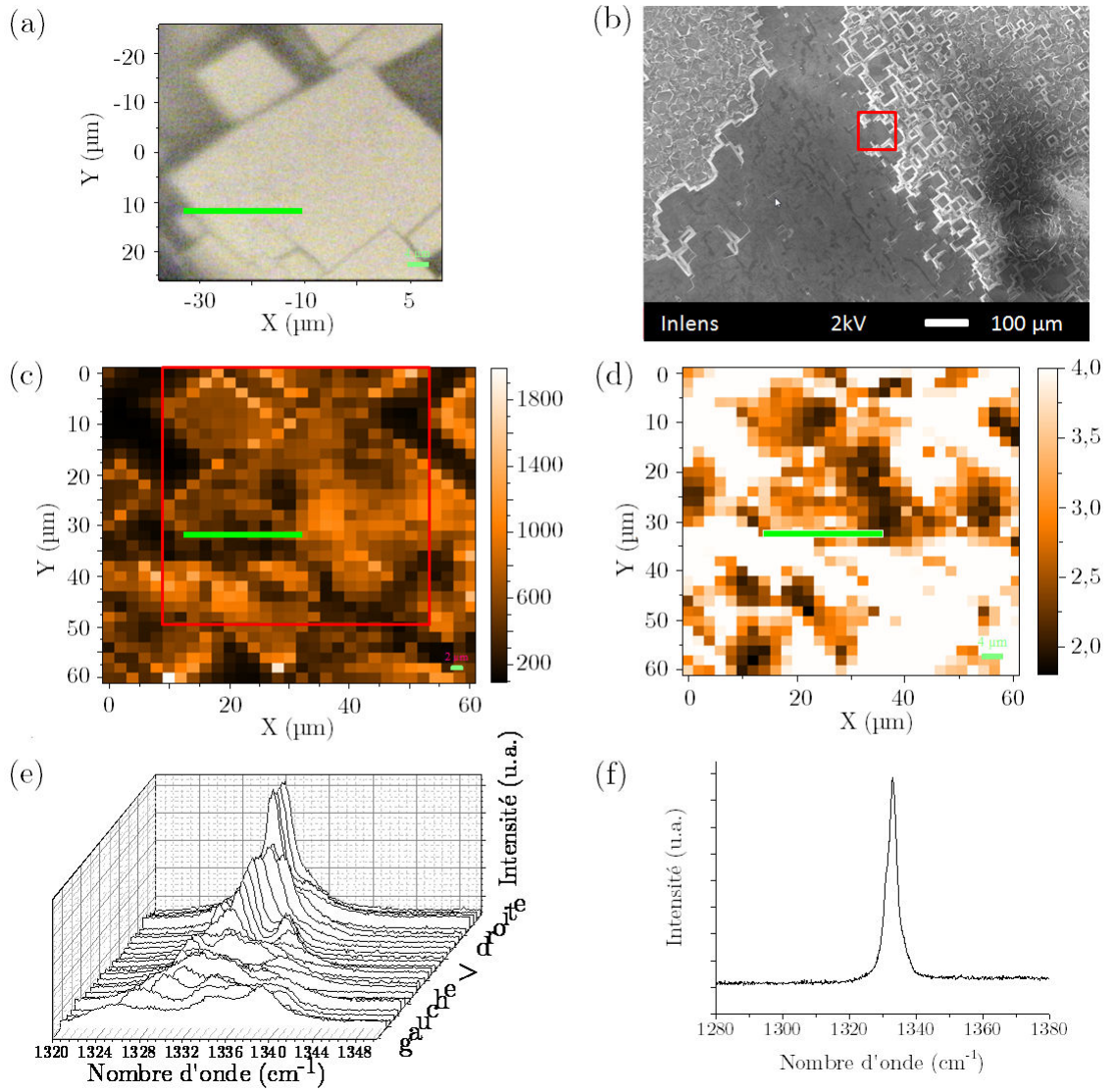


FIGURE 5.23 – Analyse Raman de l'échantillon @193 images (a) optique et (b) MEB de la zone analysée ; cartographies (c) en intensité et (d) de la largeur à mi-hauteur du pic Raman à 1332cm^{-1} ; (e) profils Raman le long de la ligne verte et (f) dernier profil correspondant au centre du cristal de diamant épitaxié à 632nm par pas de 2μm.

Cette dernière caractérisation chimique et structurale des films hétéroépitaxiés confirme les observations obtenues précédemment après analyses MEB et DRX. En effet, certaines zones épitaxiées sont homogènes montrant que la maille cristalline du diamant est proche de celle de la référence monocristalline. Néanmoins, des contraintes en compression sont visibles aux zones des joints de grains entraînant un dédoublement du pic Raman voire plus. Ces joints de grains sont dus à de fortes désorientations de chaque cristal ainsi que de leur différence de hauteur comme l'a montrée l'analyse DRX (cf. 5.2.2.2).

5.2.3 Bilan

A partir de cette étude, nous avons été capables de proposer une solution afin de synthétiser par croissance scCVD des films de diamant hétéroépitaxié autosupportés d'environ 100μm sans ajout d'azote. Cependant, la qualité cristalline des films de diamant analysé par Raman et DRX est nettement moins bonne que celle obtenue par Anthony Chavanne même si nos substrats d'Ir/$SrTiO_3$ possèdent de très faibles désorientations (cf. Tableau 5.6). Cet écart peut provenir :

- de conditions de croissance scCVD non adaptées pour la croissance du diamant hétéroépitaxié au sein du réacteur Naboo.
- de la nécessité de ne pas utiliser d'azote dans la phase gaz qui complexifie le contrôle de l'anisotropie des vitesses de croissance des faces (001) et (111) lors des premiers stades de croissance pour la coalescence du diamant (azote néfaste pour la détection).

Les prochains efforts à réaliser devront se concentrer sur cette partie croissance de haute qualité cristalline. Néanmoins, cette étude nous a permis de mettre en évidence la possibilité de visualiser des défauts tels que des joints de grains résiduels ainsi que des dislocations par analyse MEB. Cette technique fait intervenir le marquage de ces défauts présents dans le cristal grâce à une courte croissance de diamant dopé au bore et l'hydrogénation de la surface. Néanmoins, ces films de diamant hétéroépitaxié dépourvus d'azote peuvent être directement testés en détection comme nous allons le présenter dans la partie suivante.

	Épaisseur	**MEB**	**Raman (position/FWHM)**	**DRX tilt (°)**	**DRX twist (°]**
@193	64	JdG/D	1332,7cm^{-1} / 2-4cm^{-1}	1,5	1,9
@847	144	JdG/D/CnE	-	0,95	1,9
@848	74	JdG/D/CnE/F	1332,6cm^{-1}/ 4,9-6,1cm^{-1}	1,1	1,6

Tableau 5.6 – Tableau récapitulatif des études morphologiques et chimiques du diamant hétéroépitaxié (JdG : Joints de grains, D : dislocations ; CnE : Cristaux non épitaxiés ; F : Fissures).

5.3 Premiers tests en détection du matériau diamant hétéroépitaxié autosupporté

Cette dernière partie est consacrée aux propriétés électroniques du diamant hétéroépitaxié permettant de mettre en évidence le principe de fonctionnement du détecteur diamant en vue de l'application dosimétrie.

5.3.1 Protocole et mesures réalisées au LCD

5.3.1.1 Méthodologies utilisées

Le paragraphe suivant présente maintenant le principe de fonctionnement du dosimètre diamant en tant que détecteur actif. Plus d'informations sont disponibles dans la thèse de Nicolas Tranchant [210]. Pour ces premiers tests, la configuration de type sandwich, pour laquelle deux contacts métalliques sont déposés sur les faces opposées du diamant (cf. Figure 5.24) permet d'appliquer un champ électrique dans le matériau. Le volume sensible est alors défini par la surface des contacts métalliques du détecteur (cf. zone délimitée par les pointillés jaunes de la Figure 5.24). Ici, les contacts recouvrent l'ensemble des deux faces de chaque échantillon permettant d'avoir un champ électrique homogène dans tout le volume du cristal. Le Tableau 5.7 donne les valeurs des volumes sensibles pour les trois échantillons hétéroépitaxiés étudiés.

Échantillons	**@193**	**@847**	**@848**
Volume sensible (mm^3)	0,4	0,9	0,2

Tableau 5.7 – Volume sensible calculé pour les échantillons @193, @847 et @848.

Ce champ électrique permet de transporter les charges créées (paires électron-trou) induites par l'interaction entre les particules ionisantes incidentes et le diamant vers l'une des électrodes comme le décrit le principe de Shockley et Ramo [213, 214]. Ce déplacement de charges engendre un courant induit par le rayonnement (alpha ou X) qui est proportionnel à la dose et dont l'équation (5.2) est la suivante :

$$I_{ind} = \frac{dQ_{ind}}{dt} = \frac{ev}{L} \tag{5.2}$$

Avec la charge $dQ_{ind} = e\frac{dx}{L}$ induite sur une électrode pendant un déplacement dx de la charge élementaire e ; $v = \mu E$ la vitesse instantanée des porteurs égale au produit de la mobilité μ et du champ électrique E et l'épaisseur du diamant L.

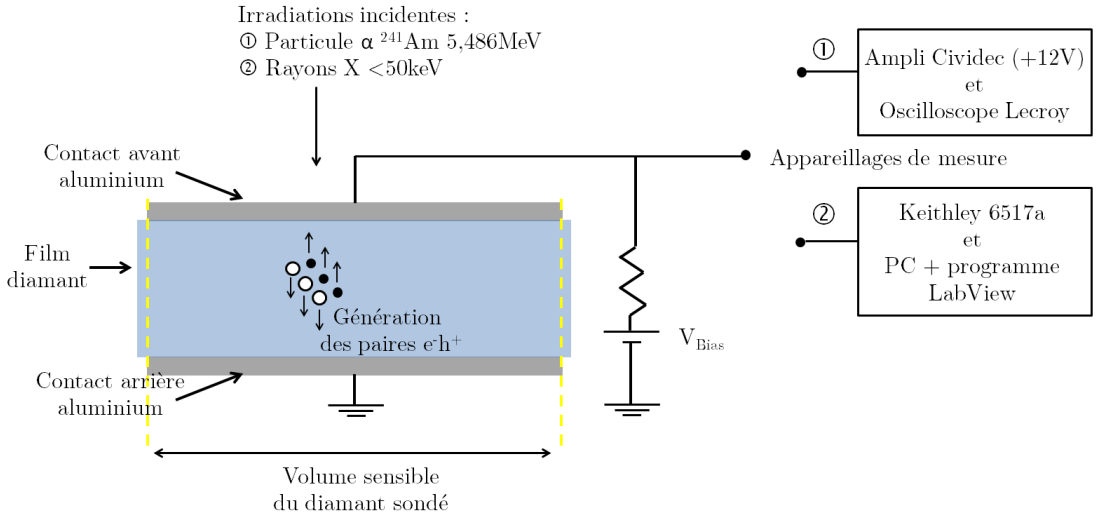


FIGURE 5.24 – Schéma du principe de fonctionnement d'un détecteur dosimètre en diamant.

Dans notre cas, les échantillons ont été nettoyés par attaque acide dans du H_2SO_4 + KNO_3 bouillant permettant d'oxyder la surface avant chaque dépôt d'électrodes réalisé par évaporation d'aluminium d'épaisseur 100nm. Cette étape est importante car une mauvaise métallisation influence directement la stabilité et la qualité de la mesure en réponse du détecteur [210].

Afin de réaliser les mesures sous rayonnement, le diamant métallisé est fixé par colle graphite et relié par un fil d'or à un connecteur SMA/BNC (cf. Figure 5.25 (a)). Ce support permet d'être connecté à deux appareillages de mesure dépendant de la source d'irradiation utilisée. La mesure du courant induit sous source alpha est réalisée par un oscilloscope (mode d'irradiation par pulse) ou par un femtomètre Keithley 6517A lorsque l'irradiation est de type X (mode d'irradiation continu). En ce qui concerne la mesure sous rayonnement X, ce support est encapsulé dans du PDMS (polydiméthylsiloxane) afin d'éviter l'ionisation de l'air qui fausserait la mesure du courant induit dans le diamant (cf. Figure 5.25 (b)).

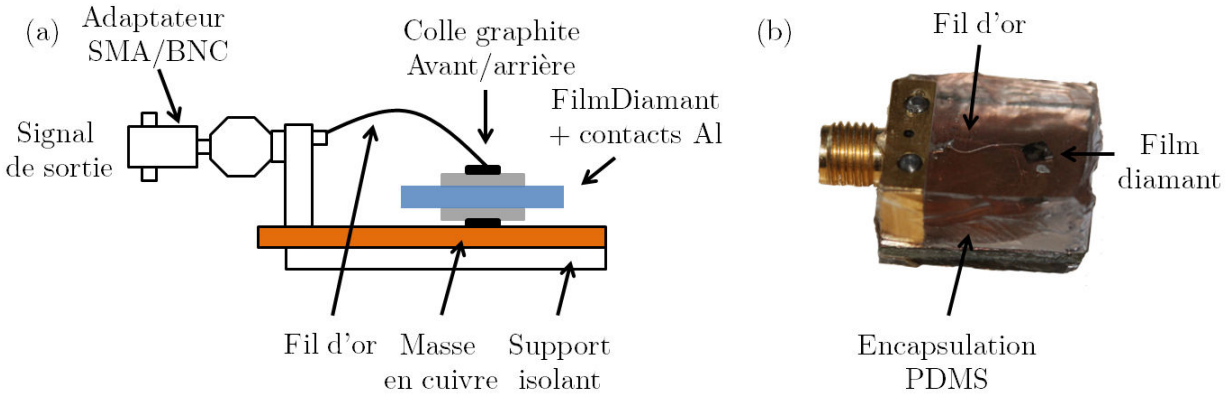


FIGURE 5.25 – Support utilisé pour la mesure de courant induit (a) par irradiation alpha et (b) encapsulé dans du PDMS lors de l'irradiation par rayons X.

Nous avons suivi pour l'évaluation de nos diamants le protocole de mesures de caractérisation sous rayonnements utilisé pour les dosimètres en diamant monocristallin synthétiser dans la thèse de Fanny Marsolat. Ces mesures lui permettent de pré-sélectionner les échantillons de diamants synthétiques avant de les monter en dosimètre pour des mesures en hôpital. La sélection montre la nécessité d'une qualité cristalline de haute pureté pour développer des dosimètres pour la radiothérapie.

Mesures sous particules alpha

Les mesures en mode comptage lors de l'irradiation sous particules alpha sont faites par méthode de temps de vol (Time of Flight ou TOF) permettant de déterminer la mobilité des porteurs de charge ainsi que l'efficacité de collecte des charges η (Collection Charge Efficiency ou CCE). Ce dernier paramètre correspond au rapport de la charge collectée Q_{col} aux électrodes sur la charge générée Q_0 dans le diamant par la particule ionisante. La charge collectée Q_{col} est égale à la moyenne des valeurs de charges q sur tous les pulses enregistrés à une tension de polarisation V donnée comme l'indique l'équation (5.3) :

$$q = \int I(t)dt = \frac{\int U(t)dt}{R_{50}A} \tag{5.3}$$

Avec $\int U(t)dt$ aire calculée par l'oscilloscope Lecroy sous chaque pulse à une valeur de champ électrique donnée et $R_{50}A$ produit entre le gain de l'amplificateur Cividec égal à 135 et l'impédance de 50Ω du système (cf. Figure 5.24). Pour l'étude, 10 à 20 pulses sont enregistrés avant de calculer le pulse moyen. La charge Q_{col} est ensuite calculée en faisant l'intégrale du pulse moyen.

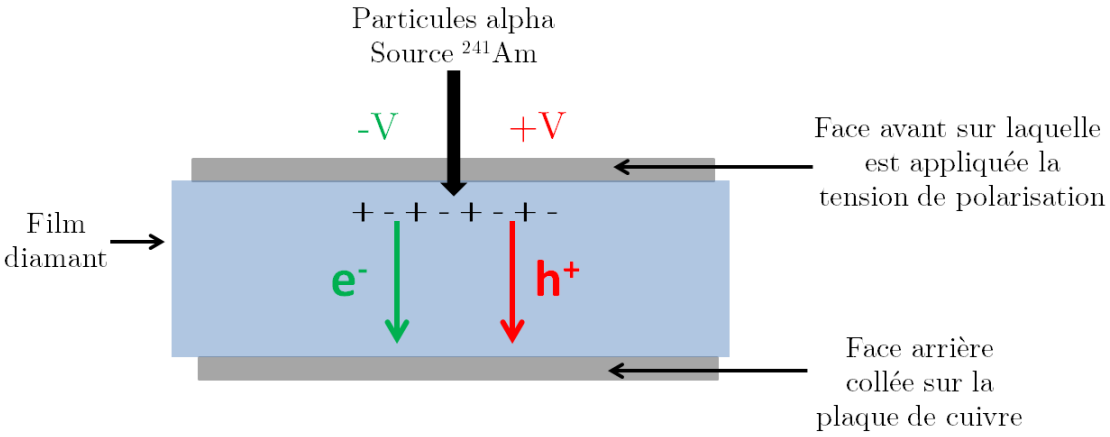


FIGURE 5.26 – Déplacement des porteurs en fonction du signe de la polarisation.

Les particules ionisantes utilisées proviennent d'une source d'Américium-241 d'activité 8,25x10^{3}Bq, émettant des particules alpha de 5,486MeV, placée à une distance d'environ 1cm d'air de la surface du diamant. Ce type de mesure alpha est caractérisé par la création de charges au voisinage de la face du diamant exposée (cf. Figure 5.26). Les particules alpha traversent l'air et sont stoppées dans les 15 premiers microns, selon le pic de Bragg. Les paires électron-trou sont donc créées à proximité de l'électrode exposée aux irradiations. Comme l'indique la Figure 5.26, si la tension est positive, le signal mesuré correspond au transport des trous, et inversement si la tension de polarisation est négative, le signal mesuré correspond au transport des électrons.

Mesures sous rayonnements X

Ce deuxième type de mesure en mode courant permet l'estimation de la réponse du détecteur sous un flux continu de photons. A la différence des mesures à partir des particules alpha, les charges sont créées dans tout le volume du détecteur et non à proximité des électrodes comme dans le cas précédent. Le courant est mesuré au moyen d'un femto-ampèremètre Keithley 6517A (cf. Figure 5.24). Une électrode est connectée à la source de tension qui est reliée en série à l'amplificateur de courant du Keithley lui-même connecté à la deuxième électrode. Comme il a été montré précédemment, le courant induit par le rayonnement dans le détecteur donné par l'équation (5.3) est aussi égal à l'équation (5.4) :

$$I_{ind} = \eta G \tag{5.4}$$

Avec η la CCE et G le taux de génération de charge estimé à partir du débit de dose

$\dot{D}$ (Gy.min^{-1} soit J.kg^{-1}.min^{-1}) de la source utilisée par l'équation (5.5) :

$$G = e\frac{\dot{D}\rho SL}{\epsilon} \tag{5.5}$$

Où ρ la densité de diamant (3,52 g.cm^{-3}), S la surface des électrodes, L l'épaisseur du diamant et ϵ l'énergie pour céée une paire électron-trou dans le diamant (13eV).

Dans le cadre de cette étude, la source utilisée est un tube à rayons X de basse énergie. Chaque détecteur est placé dans le générateur X fonctionnant avec une tension de 50kV et 0,5mA (débit environ $\dot{D}$=60 Gy/min). Le courant induit enregistré par l'électromètre Keithley 6517A + le système d'acquisition Labview permet de tracer le courant en fonction du temps (avec un pas de 100ms) mais également le courant en fonction de la tension appliquée au détecteur.

Durée de vie des porteurs dans le diamant

La durée de vie d'un porteur est influencée par la présence de niveaux d'énergie intermédiaires appelé pièges et situés dans la bande interdite. Ces pièges sont liés à la présence de défauts cristallins ou d'impureté chimique dans le réseau du diamant (cf. Figure 5.27 (a)) comme par exemple : des lacunes, des défauts interstitiels et/ou substitutionnels (joints de grains ou impuretés de type azote), des défauts étendus de type dislocations et des structures cristallines non épitaxiées.

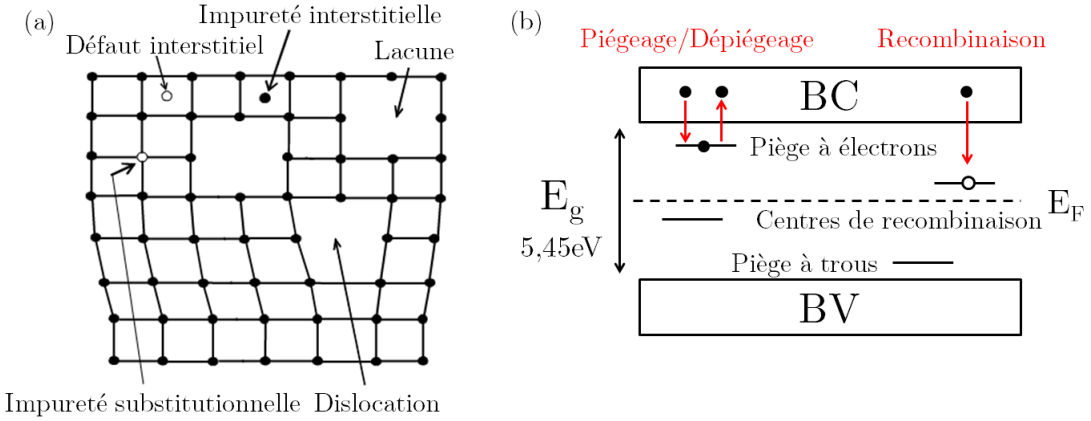


FIGURE 5.27 – (a) Défauts structuraux pouvant être présents dans le cristal diamant et (b) représentation schématique des pièges et d'un centre de recombinaison.

Comme l'indique la Figure 5.27 (b), ces porteurs piégés sur les niveaux d'énergie de la bande interdite peuvent soit se dépiéger soit se recombiner sur un centre de recombinaison et d'autres types de pièges sont recensés dépendant de leur position en énergie dans la bande interdite du cristal. A température ambiante, les défauts dits profonds restent

stables, alors que d'autres défauts moins profonds sont lentement vidés par agitation thermique. Pour les pièges profonds, la réponse du détecteur ne sera plus influencée lors de la première irradiation. Ces différents types de pièges peuvent influencer la réponse du détecteur et ont été étudiés de nombreuses fois dans la littérature [215, 216]. Par exemple, la phase de pompage correspond au remplissage des pièges profonds. Les pièges peu profonds quant à eux sont responsables des effets transitoires. Ces effets proviennent principalement de l'accumulation de charges dans le matériau qui modifie au cours du temps le champ électrique interne du matériau (Bergonzo et al. [217]).

5.3.1.2 Mesures sous alpha et X des premiers films autosupportés de diamant hétéroépitaxié

Les mesures présentées dans cette partie vont être comparées à deux cristaux de références qui sont un diamant scCVD @877 et un diamant polycristallin à gros grains @875 d'Element Six Ltd.

Mesures sous particules aplha

Les mesures alpha ont été réalisées en irradiant une seule face du diamant. Pour les échantillons de diamant hétéroépitaxié @847 et @848 caractérisés dans la partie 5.2.2, la face irradiée correspond à l'interface diamant/iridium où se situaient les domaines comme l'indique la Figure 5.28.

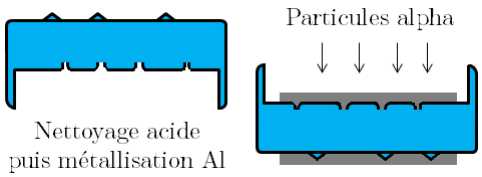


FIGURE 5.28 – Représentation schématique du diamant hétéroépitaxié après métallisation pour la mesure alpha.

La tension appliquée est négative afin de mesurer la CCE des électrons et positive pour collecter les trous (cf § 5.3.1.1). Les pulses moyens sont présentés par la Figure 5.29 (a) pour les deux diamants hétéroépitaxiés et (b) pour les diamants de référence. Pour le cas idéal correspond à la référence du diamant monocristallin @877, on observe un créneau carré sur la Figure 5.29 (b). Ceci est caractéristique d'une bonne CCE dont la valeur est de 95% pour les électrons et les trous (cf. Tableau 5.8).

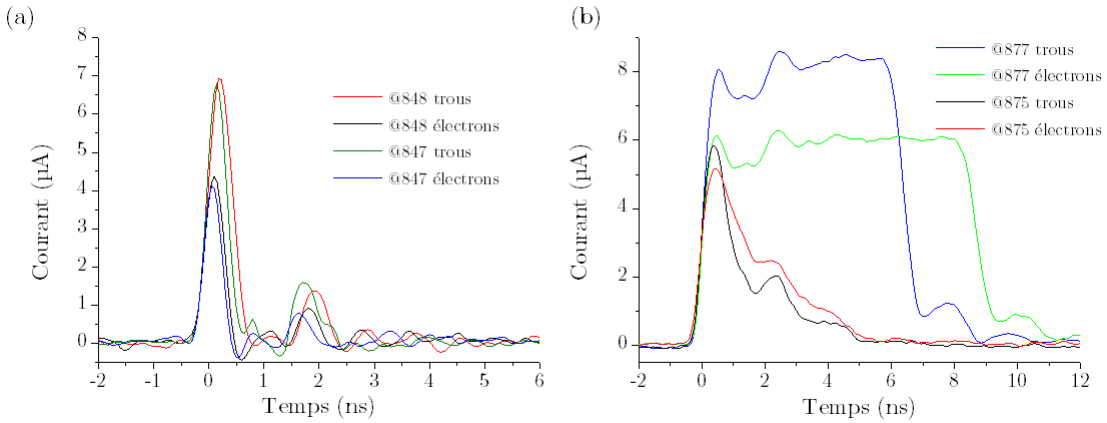


FIGURE 5.29 – Signaux de courant moyens induits par le mouvement des charges créées par les particules alpha, pour les échantillons (a) hétéroépitaxiés @847 et @848, avec un champ électrique de 1,4V/μm et 2,7V/μm respectivement ; (b) de références @875 et @877, avec un champ électrique de 1 V/μm.

Echantillons	**@847**	**@848**	**@875**	**@877**
Champ électrique (V/μm)	1,4	2,7	1	1
CCE des électrons (%)	5	5	10	95
CCE des trous (%)	9	9	10	95

Tableau 5.8 – Résumé des mesures de CCE des électrons et des trous pour @847 et @848 correspondants aux diamants hétéroépitaxiés, @877 pour le diamant monocristallin et @875 pour le diamant polycristallin.

La montée du courant mesuré correspond au début du déplacement des charges créées par les particules alpha près d'une électrode (cf. Figure 5.26). La descente correspond à l'arrivée des charges sur l'électrode opposée. Dans le cas du diamant polycristallin @875, les porteurs sont piégés ou recombinés au sein du cristal entraînant la chute du signal électrique et donc de la forme du créneau (cf. Figure 5.29 (b)). Ici, la CCE (electrons-trous) est égale à 10% et sa baisse est due principalement à la présence des joints de grains où sont piégées les charges comme le décrivent Manfredotti et al. [218].

Pour le cas des diamants hétéroépitaxiés, les signaux de courant induits sont équivalents entre eux et leur forme se rapproche de celle de la référence du diamant polycristallin (cf. Figure 5.29 (a)). La valeur de la CCE n'excède pas les 5% pour les électrons et 9% pour les trous même si on augmente la tension permettant aux porteurs de parcourir un

chemin plus grand dans le diamant avec un champ électrique de 1,4 et 2,7V/μm pour @847 et @848 respectivement.

Ces deux dernières valeurs de CCE indiquent que le matériau hétéroépitaxié possède des pièges de type joints de grains ou dislocations sachant que l'on n'a pas d'impureté chimique tel que l'azote (cf. Raman § 5.2.2.3). La croissance et la coalescence du diamant polycristallin est de type colonnaire, tout comme pour le diamant hétéroépitaxié. De plus, la source ^{241}Am est positionnée au dessus de la face correspondant à l'arrière du diamant hétéroépitaxié (cf. Figure 5.28). Nous pensons donc que les joints de grains participent principalement au piégeage des porteurs dès leur création lors de l'interaction des particules alpha dans les 15 premiers microns du matériau (cf. § 5.3.1.1). Ces joints de grains sont visibles sur la Figure 5.9 (a). Dans notre cas, il a été impossible d'exposer l'autre face du diamant (face de croissance) à la source alpha car des rebords en diamant polycristallin présents sur le côté du film empêchent de contacter électriquement cette face sur notre support comme l'indique la Figure 5.30. Ces rebords proviennent de la surcroissance du diamant lors de la croissance scCVD sur le substrat Ir/$SrTiO_3$ comme mentionné dans la partie 5.2.1.1.

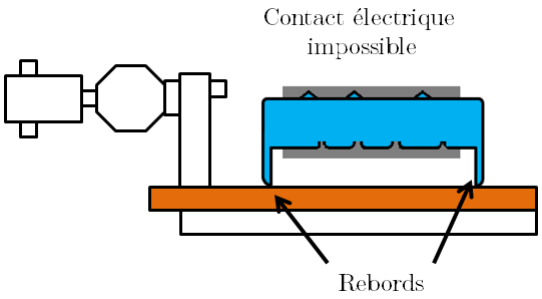


FIGURE 5.30 – Représentation schématique de l'impossibilité de contacter le diamant dans cette configuration à cause des rebords apparus lors de la croissance.

A l'avenir, si l'on arrive à retirer par découpe laser ces rebords, il sera possible d'irradier la face de croissance et peut être observer une forme caractéristique du créneau correspondant au déplacement des charges dans le volume du diamant. Néanmoins, la chute de signal due aux joints de grains sera toujours visible lors de la collecte des charges par l'électrode de la face arrière du diamant.

Mesures sous rayonnements X

Ici, tous les échantillons ont été polarisés à +50V sauf l'échantillon @877 dont la polarisation était de +125V. Ces tensions dépendent de l'épaisseur du diamant afin d'obtenir en moyenne un champ électrique de 1V/μm. Pour l'ensemble des échantillons, nous

avons réalisé des courbes I(V) sous rayonnements X qui sont équivalentes à celle de la Figure 5.31. La forme des courbes I(V) est symétrique et linéaire indiquant que les contacts aluminium déposés sur les deux faces du diamant sont de types ohmiques et de bonne qualité.

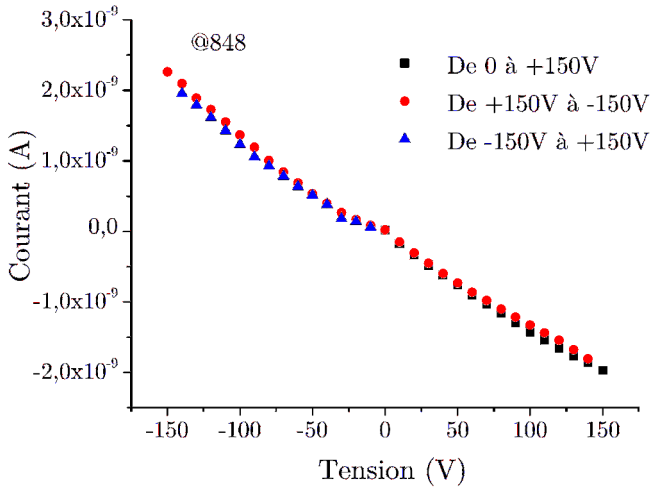


FIGURE 5.31 – (a) Courbe I(V) de l'échantillon @848 mesurée sous rayons X 50kV, 0,5mA équivalente aux autres échantillons.

Pour la mesure de la CCE, le support utilisé (cf. Figure 5.25 (b) engendre trop d'incertitude sur sa position ainsi que sa distance par rapport à la source X pour pouvoir calculer ce paramètre. Chaque échantillon est ensuite irradié par rayons X de façon successive permettant d'étudier sa réponse en tant que détecteur actif. Pour qu'un dosimètre diamant soit utilisé en hôpitaux, il doit répondre à un cahier des charges défini par la norme TRS IAEA 398. En ce qui concerne la partie détection, le rapport signal/bruit (>1000), la stabilité de la valeur du courant (variation <0,5%) et le temps de réponse (temps pour lequel le signal atteint une valeur à ±2% de sa valeur haute) sont les principaux points à quantifier.

Pour chaque échantillon, l'influence des défauts est visible sur la courbe de stabilité sous rayonnements X. Cet effet se caractérise par un « over shoot » plus ou moins conséquent associé aux pièges peu profonds (cf. Figure 5.32(a)) ou une montée lente (cf. Figure 5.32 (b) et (c)) du signal [215, 216]. Il est difficile de quantifier le nombre de niveaux d'énergie ou pièges dans la bande interdite induits par les défauts car la vitesse de remplissage de ces niveaux dépend de la tension de polarisation. Afin de caractériser la stabilisation et la redescente du signal, nous réalisons des irradiations successives à l'aide d'un obturateur présent au dessus de notre support. Cet effet de stabilisation du signal par remplissage des pièges s'observe sur la Figure 5.32 (c) dès la deuxième irradiation. Ici,

la quantificiation de la stabilité n'est pas mesurable car le signal dérive de façon continu comme on peut le voir avec la Figure 5.32 (d). Pour qu'un diamant puisse être utilisé en hôpital, la norme impose que le signal du détecteur atteigne sa valeur de stabilisation en moins de 10Gy.

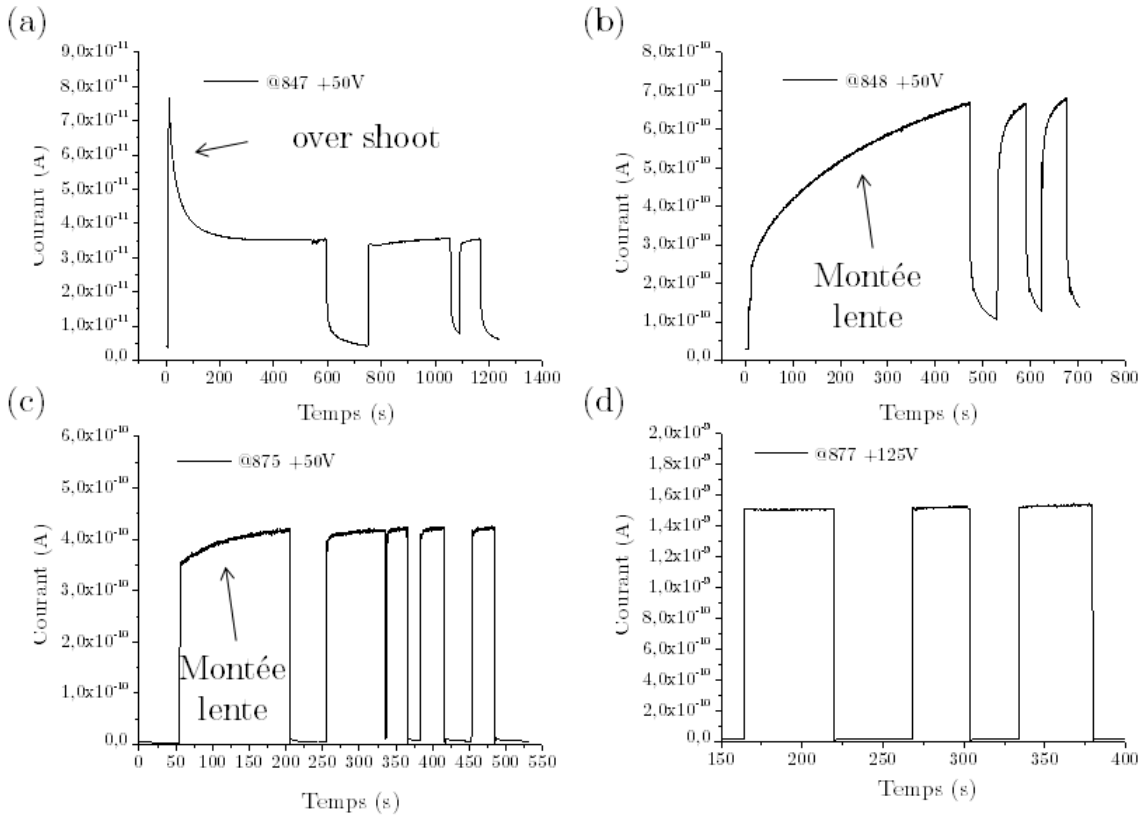


FIGURE 5.32 – Courbes I(t) mesurées sous RX 50kV, 0,5mA à +50V pour (a) @847, (b) @848 et (c) @875 et (d) à +125V pour @877.

Echantillons	**@847**	**@875**	**@877**
Références	hétéroépitaxié	polycristallin	monocristallin
Rapport signal/bruit (%)	1,3	72,8	76,9

Tableau 5.9 – Rapports signal/bruit en % pour l'ensemble des échantillons déduits par les mesures de la Figure 5.32.

En ce qui concerne la redescente du signal à sa ligne de base après irradiation, on observe une décroissante lente pour les échantillons de diamant hétéroépitaxié. Cela confirme

bien la présence de défauts dans le matériau qui dégradent le signal. En remarque, l'échantillon @875 correspondant à la référence polycristallin possède des réponses sous rayons X similaires à celles du diamant monocristallin @877. Ce comportement a été souvent observé par le passé [217] et est attribué à la présence des défauts notament les joints de grains dans le diamant polycristallin.Le diamant @877 possède de gros grains (environ 10% de son épaisseur cad 100-200μm large) et donc peu de joints de grains, l'effet de pompage est présent lors de la première irradiation avec une montée très lente mais la stabilité est atteinte plus rapidement que sur @877.

Pour finir, il est très difficile de quantifier la réponse de nos détecteurs en diamant hétéroépitaxié à cause de l'inhomogénéité de la qualité cristalline sur l'ensemble du volume sensible très faible (cf. valeurs Tableau 5.7) et de la présence de nombreux types de défauts (dislocations, joints de grains, cristaux non épitaxiés) induisant des dérives des signaux sous rayonnement. Il serait intéressant à l'avenir de réaliser des mesures de thermoluminescence pour déterminer la présence des niveaux de pièges ainsi que l'influence de chaque type de défauts (niveau en énergie des défauts peu profonds ou profonds) [216]. Néanmoins quant c'est possible, le rapport signal/bruit a été évalué (cf. Tableau 5.9). Le rapport signal/bruit de @847 et @875 a été évalué après stabilisation du signal, c'est à dire après pompage de l'échantillon. Le @848 n'a pas été déterminé vu l'instabilité des signaux. Nous pouvons au mieux l'estimer à 22,7 avant stabilisation. Dans tous les cas, ce type de diamant ne peut pas être considéré comme un détecteur car il n'atteint pas sa stabilité même après 10Gy comme le demandent les centres hospitaliers. Les faibles signaux constatés et la comparaison sous X sont observés durant ses mesures par la totalité du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment la reprise de croissance induit des zones à défauts dans l'échantillon et donc une inhomogénéité qui peut être liée à l'origine des signaux observés.

La solution pour s'affranchir de l'inhomogénéité de la qualité cristalline de nos échantillons et mieux caractériser la réponse en détection des zones épitaxiées, est d'utiliser un taille de faisceau X plus petite que celle utilisée au LCD à savoir 1cm^2. Des faisceaux X ayant une taille de spot d'environ quelques microns carrés permettraient de mesurer localement la réponse du diamant hétéroépitaxié. En fevrier 2013, nous avons réalisé une demande de proposal pour avoir accès à de tels faisceaux au synchrotron Soleil (Saint-Aubin, France)

5.3.2 Caractérisation locale du diamant hétéroépitaxié par microfaisceau X au synchrotron Soleil

Un proposal sur la caractérisation locale du diamant hétéroépitaxié a été rédigé et déposé en février 2013 conjointement avec deux membres de la ligne de lumière DIFFABS du synchrotron Soleil (Dominique THIAUDIERE et Cristian MOCUTA) et d'un respon-

sable du groupe détecteur de Soleil (Stéphanie HUSTACHE). Nous avons obtenu 15 shifts pendant lesquels onze personnes ont participé. Cette campagne de mesure a été réalisée en octobre 2013 sur les trois échantillons précédents afin de caractériser localement le diamant hétéroépitaxié. Sachant que le dépouillement des données est en cours, seule la description du proposal et quelques résultats marquants seront présentés.

5.3.2.1 Description du Proposal Soleil

Afin d'étudier l'homogénéité de la réponse des matériaux et ainsi connaître la valeur du courant induit de façon locale, nous avons utilisé un micro-faisceau X de 8x10μm^2 à 11,5keV (cf. Figure 5.33 (a)). Une large zone du diamant peut être balayée par ce micro-faisceau dans le but de corréler les zones de défauts observés par la réponse du faisceau avec celles de la structure du cristal imagées par analyses MEB et Raman (cf. § 5.2.2.3). Les paramètres du détecteur comme la stabilité, le temps de montée/descente, la dépendance avec le débit de dose, ont été étudiés localement en différents points de l'échantillon.

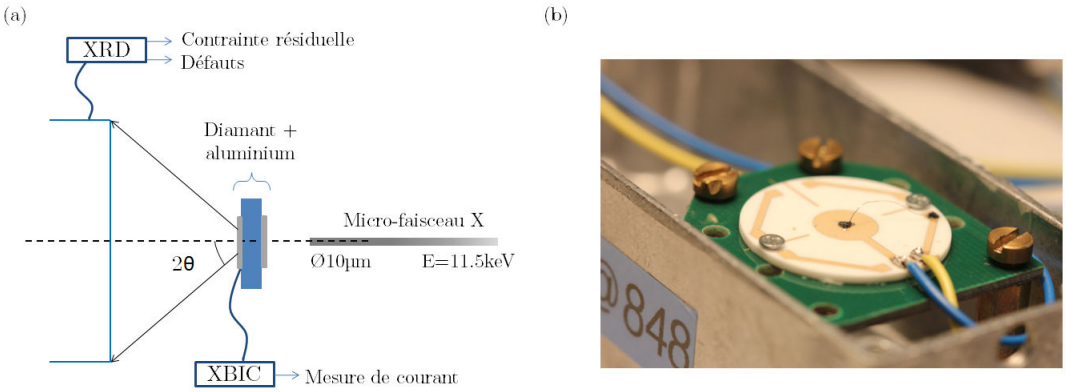


FIGURE 5.33 – (a) Principe de l'expérience réalisé au synchrotron Soleil et (b) Boitier permettant le transport de la céramique sur laquelle est collée le diamant (XBIC : courant induit par faisceau X localisé).

La Figure 5.33 (a) représente l'expérience menée au synchrotron de façon schématique. Sur ce schéma, une deuxième mesure peut être extraite après l'irradiation du cristal par le micro-faisceau X. En effet, ce faisceau nous permet de réaliser la diffraction du diamant de façon simultanée afin de corréler directement la qualité cristalline avec la réponse en courant. **Cette technique permet d'obtenir aussi une cartographie en diffraction de l'échantillon et corréler localement de façon simultanée la contrainte de la maille diamant avec la réponse du détecteur correspondant à l'atout du proposal**.

Pour réaliser simultanément des mesures sous rayons X localisés (XBIC) et des mesures

de diffraction, l'échantillon est métallisé en configuration sandwich comme précédemment (cf. Figure 5.24) et collé sur une céramique à l'aide de la laque d'argent conductrice. Cette céramique comporte un trou de 1mm de diamètre permettant la transmission du micro-faisceau X à travers la zone d'intérêt du diamant et la mesure du signal diffracté. La face arrière du diamant est reliée à la masse (fil bleu) et la face avant contactée à l'aide d'un fil sur une piste d'or rélié à la haute tension (cf. fil jaune Figure 5.33 (b)). La mesure de courant induit est réalisée avec le système d'acquisition XBIC de la ligne DIFFABS.

Cette céramique est placée face au micro-faisceau X de façon verticale sur un goniomètre (cf. Figure 5.34 (b)). L'alignement du faisceau à travers le trou de la céramique est réalisé de façon à obtenir le maximum d'intensité transmise vers le scintillateur (cf. Figure 5.34 (a)). Pour la partie acquisition du signal diffracté, un détecteur appelé XPAD est monté sur un diffractomètre 6 cercles (géométrie Kappa cf. Figure 5.34 (c)). L'ensemble des mouvements (x,y,z) et $(\chi, \Delta, \Omega, \kappa)$ + deux axes supplémentaires μ et γ pour le détecteur XRD sont pilotés à distance en dehors de la cabine expérimentale.

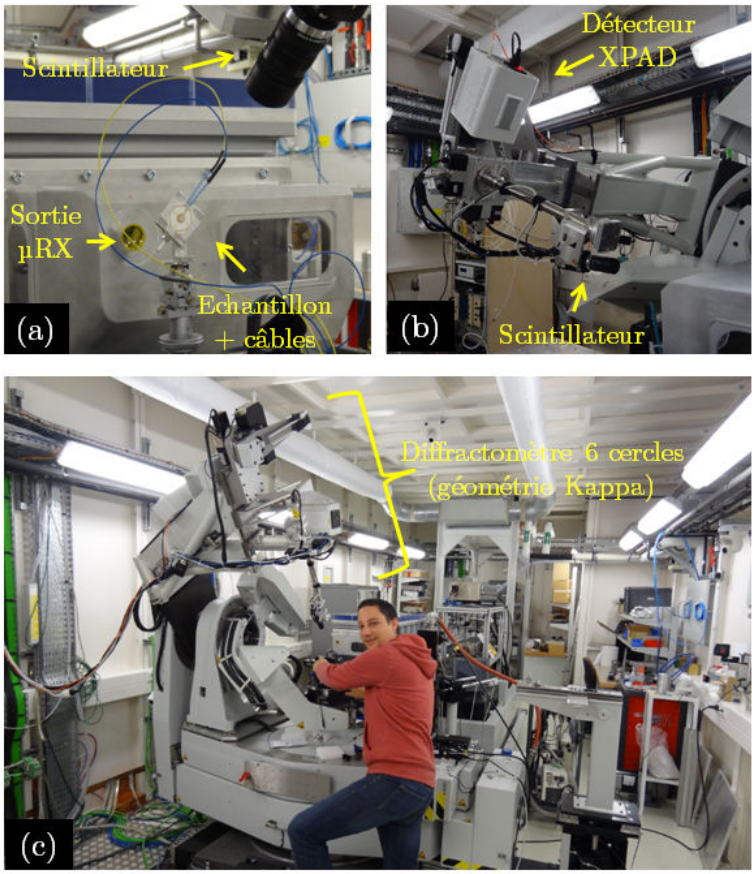


FIGURE 5.34 – Équipements présents sur la ligne de lumière DIFFABS avec (a) l'emplacement de l'échantillon, (b) le détecteur XPAD pour la mesure de diffraction et (c) vue d'ensemble du diffractomètre 6 cercles.

5.3.2.2 Première cartographie par micro-faisceau X du diamant hétéroépitaxié

Nous présentons un premier résultat concernant la cartographie en courant de l'échantillon @848 comparé à celle de la référence du diamant monocristallin @877. La Figure 5.35 représente la cartographie 2D par pas de 30μm du @877 polarisé à +100V. On observe que la mesure semble être homogène sur tout le volume sensible dans la zone circulaire délimitée par le trou de la céramique. Une mesure d'homogénéité du détecteur égal au rapport de l'écart-type (σ) et de la moyenne (M) de l'intensité des pixels est calculée dans la région d'intérêt donnée par l'encadré blanc. Cette région est choisie loin des bords de la céramique pour éviter de prendre en compte les éventuels effets de la rétrodiffusion des particules qui pourraient augmenter le signal du courant. Un rapport σ / M de 0,5% confirme la bonne homogénéité du diamant d'Element Six Ltd sous micro-faisceau X.

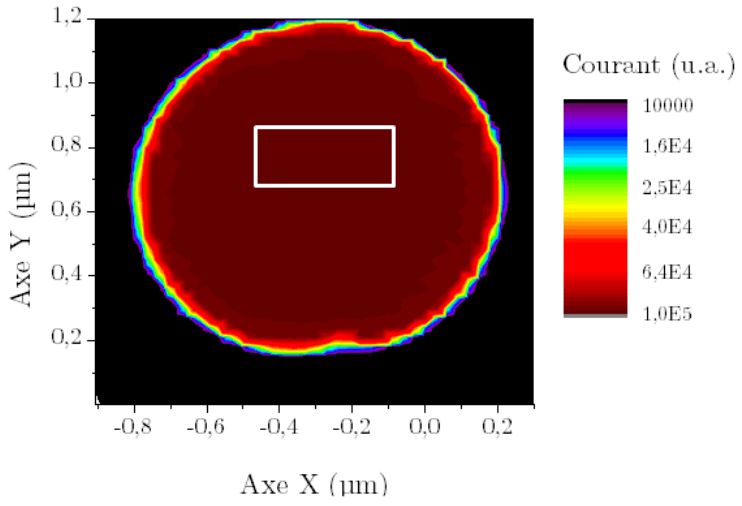


FIGURE 5.35 – Cartographie 2D du courant induit par micro-faisceau X (11,5keV, 8x10μm^2) pour l'échantillon @877 à +100V (diamant monocristallin d'Element Six Ltd).

A partir de ce résultat, on suppose que la CCE du @877 est égale à 100% afin de comparer la cartographie 2D du @848 de la Figure 5.36 (a). Cette deuxième cartographie a été réalisée par pas de 10μm en polarisant l'échantillon à +50V. Les zones violettes correspondent aux zones non métallisées (bord des contacts) d'où la chute du signal courant.

Dans la partie du volume sensible délimitée par les pointillés sur la Figure 5.36 (b), nous observons que la réponse en courant est homogène dans son ensemble (cf. zone rouge). Par superposition avec l'image MEB de la Figure 5.36 (c), nous pouvons associer ces zones homogènes à celles du diamant hétéroépitaxié. Le mesure de l'homogénéité rapport σ / M dans ces zones est de 2,3% (ex. encadré blanc A Figure 5.36 (a)). A partir de cette même superposition, il est possible de corréler la chute du courant induit dans certaines

zones à celles de défauts structuraux que l'on peut imager par MEB tels que des cristaux non épitaxiés et des fissures présents dans le matériau diamant.

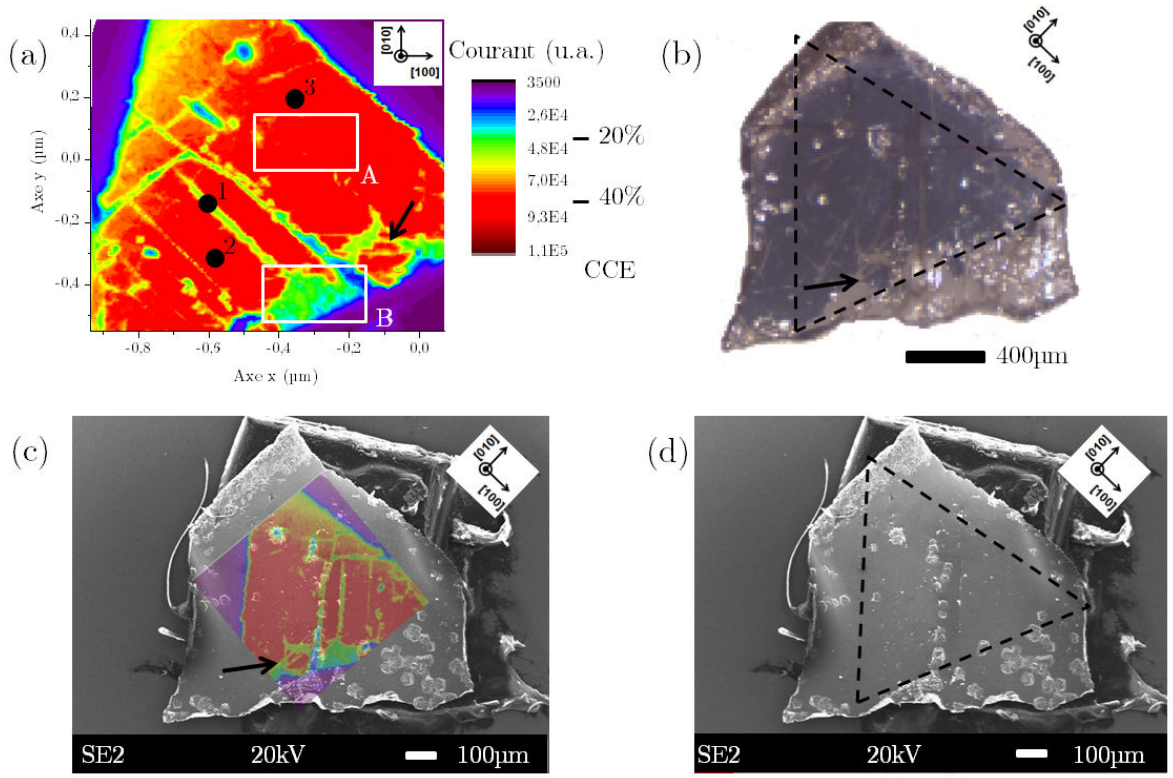


FIGURE 5.36 – (a) Cartographie 2D du courant induit par micro-faisceau X pour l'échantillon @848 à +50V (diamant hétéroépitaxié) ; (b) image optique de l'échantillon avec la zone en pointillé correspondant au contact métallique face avant du diamant ; Images MEB de l'échantillon @848 (c) avec superposition de la cartographie 2D et (d) sans.

La Figure 5.37 correspond aux courbes I(t) réalisées sur deux types de zones de l'échantillon @848 correspondant à une zone défectueuse (Point 1 = fissure) et une zone homogène en diamant hétéroépitaxié (Point 2) de la Figure 5.36 (a). Ces mesures locales permettent de démontrer directement l'influence des défauts sur la chute du signal pouvant aller jusqu'à un facteur de 1,5 entre ces deux zones. Nous constatons que la montée et la stabilité du signal correspondant au Point 2 est très bonne comparée aux mesures globales réalisées au LCD sur cet échantillon. Ceci indique donc que le diamant hétéroépitaxié possède une qualité cristalline permettant d'être utilisé en tant que détecteur même si son signal est inférieur au signal I_0 du micro-faisceau X mesuré par une diode silicium en amont de notre échantillon.

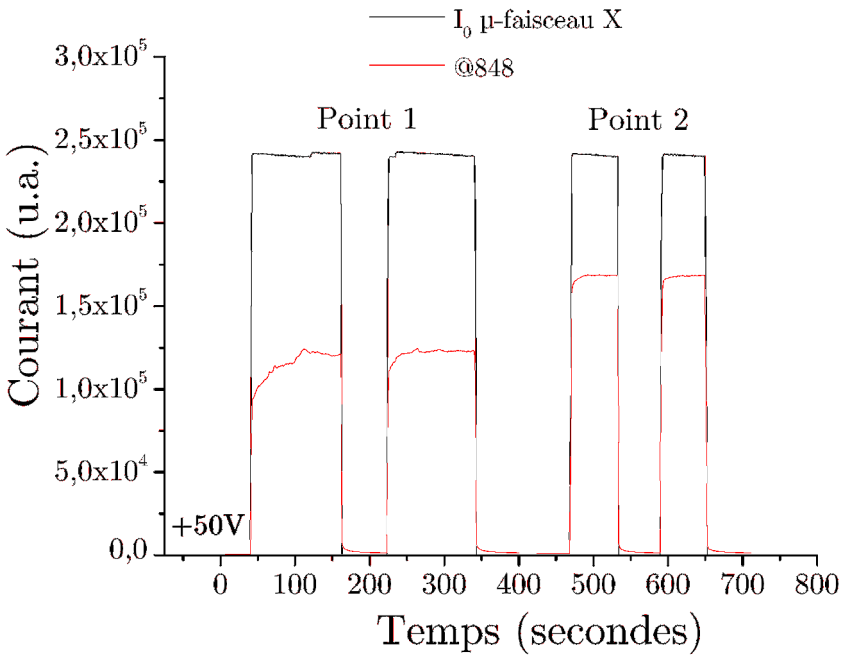


FIGURE 5.37 – Courbes I(t) mesurées sous micro-faisceau X 11,5kV +50V dans des zones de l'échantillon @848 correspond : Point 1 = fissure et Point 2 = diamant hétéroépitaxié.

En ce qui concerne la stabilité de notre détecteur dans les zones hétéroépitaxiées, la Figure 5.38 montre une très lègère dérive du signal par rapport au signal I_0. Par contre, un point important à retenir concerne la sensibilité du détecteur. En effet, le signal mesuré correspondant au Point 3 de la Figure 5.36 (a) indique que notre détecteur est capable de déceler le « Top-Up » comme la diode silicium (cf. Figure 5.38). Le « Top-Up » correspond à une injection quasi-continue du booster (circuit d'accélération des électrons) par paquets d'électrons toutes les deux minutes permettant d'assurer la stabilité du courant moyen dans l'anneau, gage d'une charge thermique constante sur les systèmes optiques des lignes (cf. flèches zoom Figure 5.38).

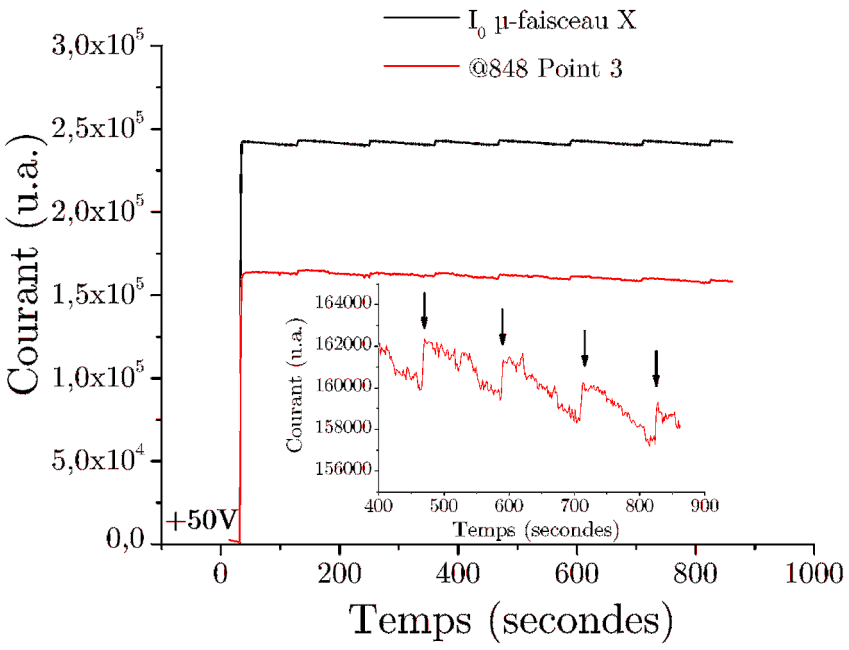


FIGURE 5.38 – Courbes I(t) mesurées sous micro-faisceau X 11,5kV +50V dans une zone homogène en diamant hétéroépitaxié de l'échantillon @848 montrant la détection du Top-Up

À partir de la référence @877 et des facteurs d'atténuation utilisés lors des mesures, nous pouvons estimer la CCE sur l'ensemble de l'échantillon @848. Deux zones sont à comparer correspondant aux encadrés blancs de la Figure 5.36 (a). Pour les zones A et B, la CCE est égale à 40% et 20% respectivement. Sachant que ces deux zones sont associées au diamant hétéroépitaxié, l'écart en CCE est considérable. Ceci peut s'expliquer par les contacts électriques. Après avoir comparé l'image optique de l'échantillon avec la cartographie 2D (cf. Figure 5.36 (b)).

En effet, l'étape de nettoyage par acide n'a pas permis de retirer totalement l'iridium en face arrière du diamant. La flèche noire présente sur les figures montre une des parties où l'iridium n'a pas été retiré et donc un signal courant élevé. Sachant que l'iridium est un élément lourd, celui-ci absorbe 2,2 fois plus les rayons X pour une couche d'iridium de 200nm par rapport au diamant d'épaisseur 74μm pour une énergie de 11,5keV (cf. Figure 5.39). Les contacts aluminium déposés sur le diamant quant à eux n'interviennent pas dans le signal mesuré car l'atténuation de 100nm d'aluminium est proche du zéro.

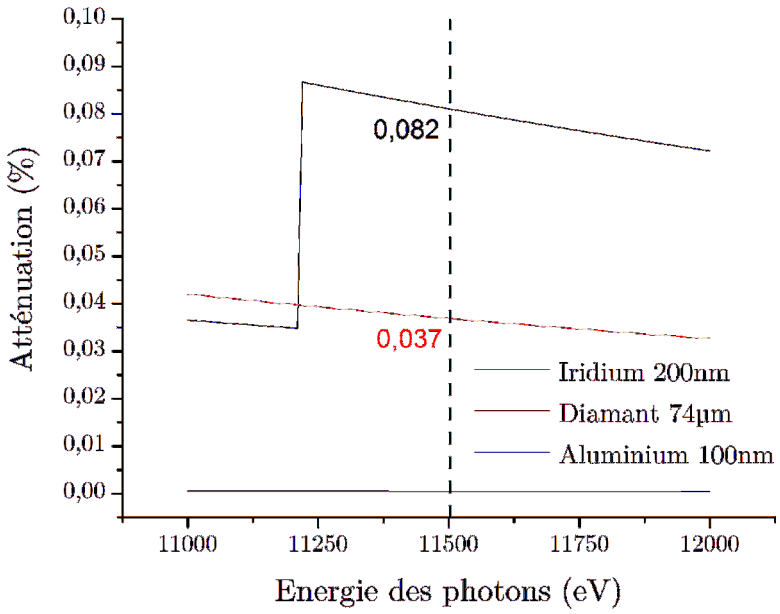


FIGURE 5.39 – Courbe d'atténuation des rayons X dans l'iridium et le diamant en fonction de l'énergie des photons.

La zone la plus comparable pour la CCE à celle du @877 est la zone B car l'empilement sandwich correspond à Al/diamant/Al et non Al/diamant/Ir/Al de la zone A. Ici, la CCE de l'échantillon est supposé être égale à 20%. Cette valeur est au dessus de la valeur de 5% mesurée globalement dans tout l'échantillon sous particules alpha (cf. Tableau 5.8). Ceci montre bien l'intérêt de ces mesures en micro-faisceau X pour étudier réellement la réponse du diamant hétéroépitaxié. En effet, le faible signal global mesuré sous particules alpha et sous rayonnement X au LCD est majoritairement influencé par des macro défauts tels que les cristaux non épitaxiés et les fissures.

En ce qui concerne le traitement de données en cours pour les autres échantillons @193 et @847, le problème de l'iridium ne se pose pas car celui-ci a pu être totalement retiré lors des nettoyages à l'acide. Les mesures de DRX qui seront utiles pour connaître les contraintes dans le matériau et surtout dans les zones homogènes en épitaxie sont aussi en cours de dépouillement.

5.3.3 Bilan

Lors de cette partie, tout un ensemble de caractérisations électriques ont pu être mis en place en appliquant le protocole de mesure employé pour les tests de dosimétrie au sein du LCD (thèse de Fanny Marsolat). Ceci a permis de mesurer la réponse en détection sous particules alpha et rayons X des diamants hétéroépitaxiés et de corréler

l'influence des défauts observés lors de la partie 5.2.2.3 correspondant à la caractérisation morphologique, structurale et chimique des films de diamant. Les points à retenir sont les suivants :

Mesures globales :

- la faible CCE mesurée pour les électrons et les trous sous particules alpha peut être attribuée à la présence de joints de grains et des défauts dans le matériau
- les phénomènes transitoires sont observés tels que le « pompage » ou l' « over shoot » sous rayonnement X montrant la présence de défauts au sein du volume sensible du diamant (profonds et/ou peu profonds)

Mesures locales :

Néanmoins, les mesures sous micro-faisceau X réalisées au synchrotron Soleil montrent des résultats encourageants. Nous avons pu étudier la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié seul sans macro défauts tels que des fissures ou cristaux non épitaxiés. Ces points à retenir sont les suivants :

- la cartographie 2D du courant induit permet de corréler la chute du signal à ces défauts observés précédemment par analyses MEB et Raman
- les premiers résultats montrent que les zones épitaxiés sont homogènes en réponse et que la CCE est égale à 20%.

Et surtout, la sensibilité au sein des zones homogènes en diamant hétéroépitaxié permettent de mesurer le phénomène de « Top-Up » correspondant au contrôle du courant dans une plage de 1% autour de sa valeur nominale dans l'anneau de stockage de Soleil.

5.4 Conclusion

Pour la **première fois au LCD**, nous avons démontré la **possibilité de réaliser la synthèse du diamant hétéroépitaxié** incluant la maîtrise des couches d'iridium épitaxiées sur $SrTiO_3$ et de **caractériser ces films par des premiers tests en détection**. Des caractérisations morphologiques, chimiques et électriques sans détérioration de l'échantillon ont permis de déterminer l'influence de la qualité cristalline sur le courant induit sous rayonnement alpha et X.

Les **mesures globales en détection montrent que ce type de matériau présente des contraintes ainsi que des défauts structuraux** tels que des cristaux non épitaxiés ou des fissures. Ce constat a déjà été fait dans la littérature par l'équipe de M.Schreck [105]. La **qualité cristalline du matériau est conditionnée par la maîtrise de la croissance du diamant** ce qui doit être l'effort principal à entreprendre

lors de la poursuite de ce sujet de thèse. La méthode de croissance avec azote utilisée par Anthony Chavanne semble être une bonne voie pour l'épaississement des premiers microns. Néanmoins, il faudra mettre en place une étude paramétrique pour améliorer les conditions de croissance scCVD dans Naboo pour obtenir une couche de diamant hétéroépitaxié intrinsèque de haute qualité cristalline et de haute pureté chimique sachant que nous avons réussi à homogénéiser la présence des domaines sur l'ensemble de l'échantillon 5x5mm^2. De plus, une étape supplémentaire devra être développée au LCD pour réussir à retirer les premiers microns de diamant azoté afin d'utiliser le matériau en tant que détecteur.

En effet, les **cartographies 2D des mesures en micro-faisceau X** réalisés au synchrotron Soleil indiquent que les **zones en diamant hétéroépitaxié sont homogènes en courant**. De plus, les mesures locales ont permis de mettre en évidence le fort potentiel du diamant hétéroépitaxié pour la détection grâce à des réponses en montée, à la stabilité du signal et surtout à sa sensibilité très prometteurs. Ici, toutes ces mesures ont été réalisées sur les premiers microns de la croissance du diamant hétéropitaxié qui ne sont pas forcément favorables sachant que les premiers stades de croissance correspondent à la coalescence du diamant et donc à la présence de joints de grains. L'optimisation de la croissance du matériau qui n'a pas pu être abordée lors de cette thèse laisse penser que l'on peut améliorer considérablement la qualité cristalline et donc les performances électriques de ce matériau dans un futur proche.

Conclusion Générale

L'intérêt d'utiliser le diamant en tant que dosimètre s'est accru en 2010 suite au Prix PTW Dosimetry de la Société allemande de physique médicale (DGMP). Ce prix a été décerné au Dr Gregory T. Betsel soulignant la pertinence de ses travaux concernant un détecteur en diamant CVD pour la dosimétrie clinique. Jusqu'à présent, les détecteurs de diamant disponibles dans le commerce étaient constitués de diamants naturels. Le principal inconvénient de ces détecteurs est le nombre très limité de cristaux naturels disponibles. C'est pour cette raison que le diamant CVD de synthèse devient une alternative aux dosimètres de diamants naturels. En août 2013, PTW vient de commercialiser microDiamond qui est le premier détecteur en diamant CVD disponible sur le marché. Les caractéristiques décrites sur leur site internet pour ce nouveau dosimètre développé en laboratoire par une équipe italienne et les résultats de thèse de Fanny Marsolat du Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) qui soutiendra en janvier 2014 démontrent la pertinence de ces diamants de synthèse dans le domaine de la radiothérapie conventionnelle et stéréotaxique par mini-faisceau RX. Néanmoins, ces diamants CVD synthétisés à partir de diamants HPHT présentent une variabilité en qualité cristalline. Ceci est un verrou pour le développement de dosimètres reproductibles.

Mon travail de recherche a consisté à étudier la synthèse MPCVD par plasma H_2/CH_4 de films hétéroépitaxiés de diamant de haute qualité cristalline sur substrat d'$Ir/SrTiO_3$ à partir d'un procédé de nucléation assistée par polarisation permettant une voie de nucléation caractéristique à l'iridium. En effet, cette méthode BEN (Bias Enhanced Nucleation) permet d'obtenir une densité de diamant épitaxié de l'ordre de $10^{11}cm^{-2}$ supérieure à l'ensemble des autres hétérosubstrats tels que le silicium et le carbure de silicium (3C-SiC). De part la technique de fabrication par évaporation de la couche d'iridium, le contrôle de la qualité cristalline et la reproductibilité d'un tel dépôt permet de solutionner à court therme la reproductibilité de la synthèse du diamant pour le développement de dosimètres.

► **A ce travail s'ajoute le lancement d'un projet ANR blanc nommé HIRIS (Heteroepitaxial Diamond on Iridium for Dosimetry). Ce projet vise à poursuivre ces six premières années de recherche concernant le diamant hétéroépitaxié. Celui-ci rassemble trois groupes français de la communauté du diamant (CEA LIST, Gemac, LSPM) ayant des expertises complémentaires**

et le groupe INL qui développe des alternatives au substrat de départ à base de $SrTiO_3$/Si pour atteindre des surfaces de 20x20mm^2.

Le premier objectif de cette thèse a été d'élaborer des couches d'iridium épitaxiées sur des substrats $SrTiO_3$ (001) de 5x5mm^2. Pour cela, un bâti sous vide équipé d'un canon à électrons a donc été développé et calibré au LCD. Les couches obtenues ont été ensuite caractérisées par DRX avec la collaboration de l'INL. La qualité structurale des meilleures couches d'iridium épitaxiées est au niveau de l'état de l'art. Ces films ont des désorientations polaire et azimutale égales à 0,13° et 0,16° pour une épaisseur de 200nm d'Ir/$SrTiO_3$ obtenues avec un couple température et flux d'iridium de 1010°C et 1,5nm/min. Un tel procédé permet de produire 4 échantillons d'Ir/$SrTiO_3$ en un dépôt de façon reproductible.

▶ À l' avenir, l'optimisation du dépôt peut être réalisée en fiabilisant le circuit de refroidissement de l'enceinte. Il sera donc judicieux d'investir dans une enceinte à double parois avec des brides de part et d'autre orientées à 45°. Ceci permettra de limiter les pertes thermiques par rayonnement sur les parois et obtenir des pressions résiduelles très faibles afin éviter les éventuelles contaminations du film par le dégazage des parois à haute température. L'utilisation de brides à 45° peut faciliter la mise en place d'un système de mesure de l'épaisseur du dépôt fiable en temps réel. Lors de ma thèse, la solution retenue a été de corréler la variation de température de l'empilement Ir/$SrTiO_3$ au cours du dépôt et le courant du flux d'iridium donné par le contrôleur du canon à électrons. Je propose donc pour fiabiliser cette mesure d'utiliser le système d'interférométrie laser du réacteur MPCVD DIADEME. Des informations telles que la vitesse de dépôt mais aussi la qualité cristalline de l'iridium peuvent être extraites au cours du temps grâce à la variation des interférences comme on peut l'observer lorsque l'on fait croître en contrôlant sa morphologie un film de diamant dans DIADEME.

À partir des substrats d'Ir/$SrTiO_3$, nous avons pu confirmer la formation de domaines à la surface de nos échantillons. Néanmoins, ce procédé de nucléation mis en place par Anthony Chavanne n'est pas homogène sur 5x5mm^2. Les domaines sont localisés en bordure de l'échantillon. Le deuxième axe de recherche de cette thèse a donc consisté à optimiser et fiabiliser le réacteur MPCVD DIADEME. Pour cela, la reproductibilité du positionnement en z et dans le plan du réacteur de l'échantillon a été menée en usinant différents porte-substrats. À partir de nombreuses observations et de caractérisations de surface par analyse MEB, nous avons mis en évidence une corrélation entre les zones domaines et une zone lumineuse du plasma. Une étude de la géométrie du porte-substrat a été réalisée afin d'homogénéiser cette zone lumineuse à la surface d'Ir/$SrTiO_3$ 5x5mm^2 permettant

d'obtenir en moyenne la formation de domaines sur une surface de 16mm^2 ayant un taux de recouvrement en domaines supérieur à 65%. De plus, le procédé de nucléation a pu être quantifié à partir de six échantillons donnant un pourcentage de reproductibilité égal à 80%. Cet objectif principal de mon travail de recherche qui a été atteint montre qu'il est possible de solutionner l'approvisionnement de substrat de façon reproductible à la différence des substrats HPHT en vue de la croissance du diamant (point bloquant pour la dosimètrie). De plus, la surface obtenue est 1,7 fois plus grande que celle d'un diamant HPHT de 3x3mm^2 pouvant réduire les coûts de fabrication mais aussi d'envisager des tailles supérieures au centimètre carré.

► **Les 20% restant correspondent à l'obtention de domaines mais de façon non homogène sur des surfaces inférieures à 11mm^2. Ce point peut être résolu en améliorant la découpe des échantillons 5x5mm^2 ainsi que la précision du positionnement de l'échantillon au niveau du porte-substrat du réacteur MPCVD DIADEME.**

Grâce à cette homogénéisation des domaines sur 5x5mm^2 d'Ir/$SrTiO_3$, une large étude a pu être entreprise concernant les mécanismes de formation. Dans un premier temps, nous nous sommes consacrés à la caractérisation morphologique et chimique de la surface d'iridium après le procédé BEN. Des analyses séquentielles ont été aussi effectuées par MEB à différentes tensions d'accélération (0,5kV et 20kV) après le procédé BEN et une courte croissance montrant que les domaines possèdent des hétérogénéités en contraste associées à la présence hypothétique de *nuclei* de diamant par leur forte émission électronique secondaire. Néanmoins, ces *nuclei* ne peuvent être confirmés par analyse chimique après le procédé BEN car la surface est couverte d'une couche de carbone amorphe comme l'indiquent les analyses XPS, nano-Auger et AFM. Ce point montre que les domaines sont déposés à la surface de l'iridium à la différence de ceux observés par M.Schreck qui sont implantés.

Afin de valider cette hypothèse, une gravure contrôlée à l'aide d'un plasma d'hydrogène et le suivi séquentiel par analyses XPS de la surface sans remise à l'air ont été effectués. Ce type d'expérience *in situ* a permis de retirer totalement cette couche de carbone amorphe et d'observer la présence des *nuclei*. La propriété de surface du diamant combinant l'affinité électronique négative (NEA) de la surface de diamant hydrogéné avec l'adsorption d'eau appelé a été confirmé par analyses XPS (dopage par transfert). Ce phénomène est tout aussi réversible comme nous l'avons observé après un recuit à 400°C permettant de retirer l'adsorbat d'eau. De plus, ce recuit a permis aussi de mettre en évidence un phénomène de ségrégation du carbone après refroidissement de la surface qui s'était dissous dans les premiers plans de l'iridium lors du procédé BEN. Cette méthode originale confirme bien la présence de *nuclei* de diamant stables au sein des domaines après le procédé BEN de taille nanométrique. Ce résultat est en accord avec ce qui a été

reporté dans la littérature grâce à des techniques comme celles de l'HREELS et l'XPD dont cette dernière montre une signature cristalline du diamant à courte distance en épitaxie avec l'iridium. Néanmoins, l'équipe de M.Schreck n'a pas réussi à imager ces *nuclei* par analyses HRTEM. Ce travail constitue donc la première observation des *nuclei* par analyses MEB.

▶ **Pour poursuivre la compréhension des mécanismes de formation des domaines et surtout la formation des *nuclei* de diamant, il serait intéressant de réaliser une analyse HRTEM de notre interface. Nous rappelons que nos domaines sont déposés et non implantés comme l'observe M.Schreck. Cette différence notoire additionnée à notre surface homogène en domaine avec un taux supérieur à 65% peut permettre d'observer ces *nuclei* et connaître le lien d'épitaxie avec l'iridium sachant qu'il ne peut y avoir de formation de carbure d'iridium. Ce type d'analyse n'est pas sans risque car l'énergie du faisceau TEM peut graphitiser instantanément ces *nuclei* lors de l'analyse empêchant donc leur détection. M.Sennour de Mine ParisTech possède une expertise dans le domaine de l'imagerie HRTEM des matériaux carbonés avec qui le LCD a déjà collaboré pour l'observation de nanoparticules de diamant. Celui-ci pourrait donc essayer de localiser ces nuclei ainsi que le carbone ségrégé dans la matrice de l'iridium. Néanmoins, la mise en place d'une telle analyse demande de maîtriser la partie préparation de l'échantillon (coupe transverse et amincissement de l'échantillon).**

Toujours dans la partie compréhension des mécanismes et grâce à la reproductibilité du MPCVD DIADEME, une étude quantitative de l'évolution temporelle des domaines a été menée grâce au traitement et analyse d'un grand nombre d'images MEB à différents temps de BEN. Cette étude statistique permet d'extraire différentes informations telles que la densité des domaines non coalescés, le pourcentage de couverture des domaines à la surface de l'iridium mais aussi des caractéristiques du domaine individuel (taille, forme et orientation).

À partir de toutes ces données et d'un modèle, nous avons pu déduire l'évolution de la densité des domaines au cours du temps et montrer qu'ainsi la vitesse de formation des domaines n'est pas linéaire. En effet, une première phase correspondant à une formation lente des domaines probablement dû à la modification de la surface de l'iridium et qui permet d'atteindre ensuite un état de surface favorable à la formation des domaines de façon exponentielle (deuxième phase). Cette étude montre par ailleurs que les domaines se forment et croissent au cours du temps de BEN tout en se multipliant. La reproductibilité du système MPCVD DIADEME et l'utilisation de ce modèle permet d'être sensible à la moindre variation des paramètres expérimentaux. Ceci a permis de constater que la cinétique de formation des domaines était fortement dépendante de la température de

surface.

Par cette même étude, un deuxième résultat surprenant montre que la forme des domaines supposait circulaire dans notre modèle évolue au cours du temps de BEN et semble suivre des orientations préférentielles. Au cours de leur expansion 2D, le paramètres de forme montre que les domaines s'allongent pour tendre vers une forme elliptique. De plus, l'orientation des domaines caractérisés par l'axe le plus grand de l'objet (direction de propagation supposée) se produit à 45° des directions [100] du substrat d'iridium. Ceci montre que les domaines sont influencés par des directions préférentielles induites par la maille de l'iridium correspondant aux directions [110]. Ce résultat est d'autant plus marquant que ces directions de propagation correspondent à celle de l'épitaxie du diamant après une étape de croissance CVD.

Enfin, nous avons constaté que la forme des domaines est aussi dépendante de la rugosification de l'iridium c'est-à-dire de la présence des sillons qui eux aussi peuvent avoir des orientations préférentielles induites par les paramètres plasma. Lorsque ces sillons sont en grand nombre à la surface de l'iridium, les domaines tendent vers une forme fractale qui a déjà été observée mais non discutée dans la littérature. Ici, nous pensons que les sillons favorisent l'expansion des domaines en diminuant l'énergie de surface et agissent comme des canaux pour faciliter les nucléations des *nuclei* de diamant. Ce type d'hypothèse est équivalent à celle proposée par Kawarada pour un autre hétérosubstrat qui est le carbure de silicium.

► **Afin de confirmer le rôle des sillons dans la propagation des domaines sous forme fractale, il serait intéressant de reproduire une étude statistique équivalente sachant que nos conditions plasma actuelles permettent d'obtenir ce type d'expansion des domaines. En effet, suite à la fiabilisation du procédé BEN, la température de surface de l'iridium durant le BEN est supérieure à celle que l'on a obtenue lors la quantification des domaines au cours du temps. Ceci soulève une nouvelle fois l'importance d'un paramètre qui est celui de la température. Ici, la température est imposée par le couple puissance/pression du plasma.**

À l'avenir comme le mentionnait Anthony Chavanne dans sa thèse, la mise en place d'un porte-substrat régulé en température permettrait d'étudier directement l'influence de la température sur le mécanisme de formation des domaines sans changer la composition en espèces réactives présentes dans la phase gaz imposé par le couple puissance/pression. Ceci peut être un moyen de réduire le temps de BEN (en moyenne 40 minutes) et de gagner en taux de recouvrement des domaines à la surface de l'iridium.

En ce qui concerne, le nouveau matériau poreux (mousse) qui a été longuement caractérisé et pouvant être synthétisé à partir d'une surface d'iridium ou d'un film de diamant polycristallin par polarisation semble posséder une très grande surface développée à base

de nanoparticules de diamant de 2-6nm. Les mesures de propriétés d'émission de champ ont montré que le phénomène d'hydrogénation de surface n'entraîne pas de gain comparé à n'importe quel autre matériau. Ces faibles valeurs d'émission 0.13mA/cm^2 pour 53V/μm peuvent provenir aussi du fait que cette mousse est principalement composée de diamant qui rend le matériau isolant.

► **A l'avenir, il serait intéressant de pouvoir mettre en place ce type de croissance par polarisation au sein d'un réacteur de croissance diamant fortement dopé. En effet, la très grande surface développée ainsi que le dopage du diamant peuvent apporter des résultats intéressants dans le domaine de l'électrochimie.**

Enfin, le but final de la thèse a consisté à mettre en place des solutions de croissance CVD pour l'obtention d'un film autosupporté d'environ 100μm en vue de l'application dosimétrie. Un point particulier de mon travail à la différence de celui d'Anthony Chavanne est que toutes nos croissances ont été réalisées sans ajout intensionnel d'azote dans la phase. Cette impureté chimique est néfaste pour les tester en détection car les atomes d'azote agissent comme des pièges pour les porteurs (électron-trou) au sein du matériau diamant. Deux étapes de croissance CVD ont été utilisées correspondant à : la réalisation de films de diamant dans DIADEME quasi coalescés de 50-60nm d'épaisseur correspondant à un taux de recouvrement du diamant hétéroépitaxié supérieur à 75% nommé template et la reprise de croissance longue dans un nouveau réacteur MPCVD Naboo déjà utilisé pour la synthèse de diamant scCVD à partir de HPHT au LCD. Après avoir résolu les problèmes de contrainte entrainant la délamination des films de diamant lors de la croissance CVD et de l'étape de refroidissement, trois premiers films autosupportés de damant hétéroépitaxié ont été obtenus. Après retrait par attaque acide du substrat $SrTiO_3$, ces films ont été caractérisés morphologiquement, structuralement et chimiquement.

Une nouvelle méthode d'analyse MEB a été développée couplant une courte croissance dopée et hydrogénée de la surface du diamant hétéroépitaxié Celle-ci permet à 2kV d'observer la topographie de surface (hillocks, cristaux non épitaxiés) et à 20kV, le réseau de défauts dans le film de diamant (dislocations, joints de grains). L'anlyse DRX permet de quantifier les désorientations polaire et azimutale qui sont pour le meilleur des trois échantillons de l'ordre du degré (0,95° et 1,9°). Ces résultats indiquent que les conditions de croissance CVD ne sont pas optimisés pour obtenir une bonne qualité cristalline. Néanmoins, nos films de diamant exempts d'azote ont pu être utilisés en détection sous irradiation alpha et X. A partir des premières mesures de courant induit, nous avons pu surtout à l'aide du faisceau X corréler les différents types de réponse en courant tels que le phénomène de pompage ou d'over shoot à la présence de défauts profonds et peu profonds au sein de la bande interdite du diamant. Ceci confirme que la réponse sous irradiation

est directement influencée par la qualité cristalline du matériau diamant. Pour terminer, une campagne de mesures au synchrotron Soleil dont les traitements sont en cours permet de cartographier et localiser ces zones de défauts par chute du courant avec les analyses MEB et Raman.

► **Pour améliorer la qualité cristalline du film de diamant hétéroépitaxié en vue de la dosimétrie, l'ensemble des compétences de chaque laboratoire présent dans le projet HIRIS vont permettre contrôler chaque étape du procédé pouvant être critique pour la réalisation de film de haute qualité. Les trois axes de recherche possibles sont :**

- **L'abaissement des contraintes dû au substrat de départ. L'optimisation des conditions de dépôt pour la réduction de la désorientation des films d'iridium ainsi qu'une éventuelle étape de préparation de la surface de $SrTiO_3$ avant dépôt sont envisageables (attaque chimique + ozonation, Kawasaki et al. [132]). Mais aussi, l'utilisation de substrats multicouches de type $SrTiO_3$/Si développé par l'INL est une des voies choisies pour le projet HIRIS permettant de réduire le coefficient de dilatation thermique et envisager d'aller vers de larges surfaces de quelques cm^2.**
- **Le contrôle de la formation des domaines. Différentes études peuvent être menées telles que la quantification de la qualité cristalline des *nuclei* de diamant présents à la surface par analyse XPD. De plus, l'étude de la qualité cristalline du diamant après croissance en fonction du taux de recouvrement des domaines, de la densité des sillons par analyses DRX et Raman.**
- **Les conditions de croissance CVD. Pour cela, la méthode ELO (méthodes A.Sawabe) et l'utilisation de substrats off-axis (méthodes M.Schreck) peuvent être plus favorables. Néanmoins, si l'on utilise l'ajout d'azote, une reprise intrinsèque est nécessaire ainsi que la mise en place d'une étape permettant de récupérer cette couche du diamant en vue de l'application dosimétrie (ex. découpe laser).**

Durant ce travail de thèse, j'ai donc montré la possibilité de fabriquer et de caractériser un premier détecteur à base de diamant hétéroépitaxié au LCD pouvant solutionner la reproductibilité de la synthèse du diamant pour le développement de dosimètre. A moyens termes, je conseillerai de poursuivre l'optimisation de la croissance scCVD à partir du réacteur Naboo par une étude paramétrique sur des films polycristallins comme déjà entrepris dans le chapitre 5. L'homogénéité de la température de surface ainsi que la planéarité de l'échantillon sur le porte substrat semblent être des points importants pour éviter l'apparition de points chauds et donc de cristaux non épitaxiés. Grâce à la caméra thermique et l'usinage de porte-substrats spécifiques, ces objectifs peuvent être atteints.

Afin de minimiser la création de défauts tels que des dislocations lors des reprises de croissances successives, j'éviterai l'étape de croissance du template et commencerai directement dans Naboo afin d'obtenir un film de diamant le plus épais possible. Néanmoins, une contrainte majeure va apparaître avec l'épaisseur qui est la délamination du film hétéroépitaxié.

Enfin, je mettrai en place une méthode d'analyse déjà mentionnée dans le manuscrit correspondant à des mesures de thermoluminescence pour déterminer la présence des niveaux de pièges ainsi que l'influence de chaque type de défauts. Cette analyse permettrait de corréler directement les conditions de croissance scCVD avec le nombre et le type de défauts pouvant apparaître.

Annexe A

MEB : Microscope Électronique à Balayage

A.1 Principe de Fonctionnement

L'image MEB résulte de l'interaction d'une sonde (faisceau d'électrons) balayant la surface de l'échantillon et d'un détecteur récupèrant de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image (cartographie de l'intensité de ce signal). Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles « condenseur » focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille « objectif » refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 Å). Des bobines de déflexion permettent de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ;
- émission d'électrons secondaires de faible énergie (0-30eV), provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- émission de photons UV-visible,
- écoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image. Le détecteur de base du MEB (E.T. : Everhart-Thornley) récupère un mélange en proportion variable d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés, proportion dépendant de l'énergie primaire, de la distance échantillon-objectif, de l'angle d'incidence du faisceau primaire du faisceau d'électrons, du matériau observé. D'autres détecteurs permettent de discriminer les électrons secondaires des électrons rétrodiffusés.

Au LCD, la source d'électrons du MEB Supra 40 Zeiss fonctionne suivant le principe du canon à émission de champ utilisant une cathode métallique en forme de pointe très fine. Par application d'une tension de l'ordre de 2000 à 7000 volts entre la pointe et

l'anode, on produit ainsi, par « effet de pointe », un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7V.cm^{-1}, à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Notre type de canon à émission de champ (FEG, Field Emission Gun) est assisté thermiquement. La pointe est alors portée à une température typique de 1800K.

Ce canon permet de mieux maîtriser la stabilité de l'émission. Le courant disponible est également plus élevé de l'ordre de 100nA par rapport aux autres canons de type thermoionique (filament tungstène et pointes LaB_6).

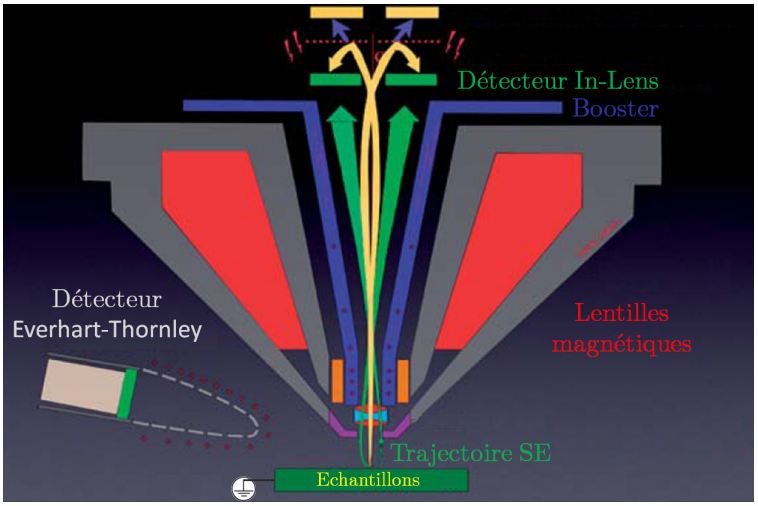


FIGURE A.1 – Illustration des détecteurs Everhart-Thornley (E.T.) et in-Lens du MEB Zeiss Supra 40 [219].

Le contraste (i.e. la variation locale de l'émission électronique) de l'image provient d'effets topographiques, chimiques et structuraux, régissant la rétrodiffusion et l'émission secondaire. L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, jusqu'à des grandissements compris entre x20000 et x50000 en conventionnel, jusqu'à >500000 en haute résolution, avec des résolutions latérales limites de 10 à 200Å, suivant l'échantillon, l'appareil et les paramètres d'observation. Un montage du détecteur dans la lentille objectif (dit « in-Lens » ou « TTL ») permet d'éliminer la plus grande part des rétrodiffusés, et d'obtenir une image mieux définie de la surface, particulièrement à basse énergie primaire (cf. Figure A.1). Ce type de détecteur est présent au sein du MEB Supra 40 Zeiss au LCD.

Comme l'indique la Figure A.2, plus la tension d'accélération des électrons primaires est grande et plus le volume concerné par l'interaction électrons/matière (« poire d'interaction ») grossit entraînant une augmentation du signal détecté associé à plus d'électrons provenant de l'échantillon sous forme rétrodifussés, secondaires, etc...

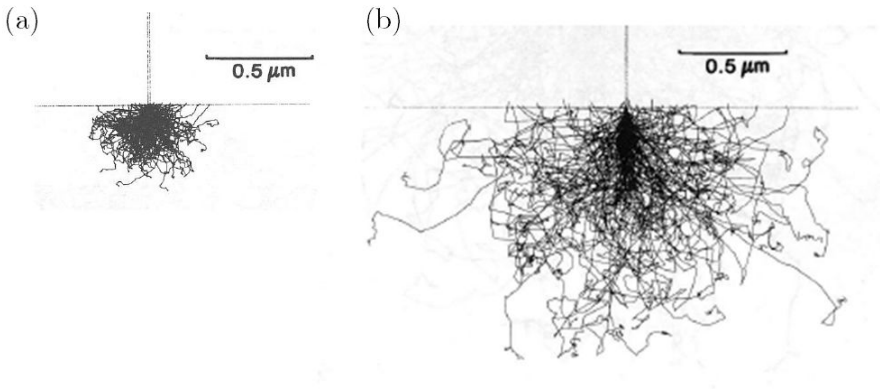


FIGURE A.2 – Simulations de Monte-Carlo des trajectoires des électrons dans une matrice de Fe à (a) 10 keV et (b) 20 keV [220].

A.2 Basse tension d'accélération permettant l'analyse de l'extrême surface

Cette étude complémentaire permet de mieux comprendre pourquoi à basse tension d'accélération il est possible de sonder l'extrême surface et de mettre en évidence les *nuclei* de diamant au sein des domaines après l'étape de BEN par simple analyse MEB (cf. § 3.1.1). Ici, j'ai réalisé un empilement correspondant à un dépôt PVD d'iridium à la surface d'un substrat de silicium. À la surface de l'iridium, des nanodiamants ont été déposés puis recouverts d'un dépôt de DLC ayant des épaisseurs différentes comme l'indique la Figure A.3. Ce type d'empilement peut être associé à des domaines en terme :

- d'épaisseur de DLC, couche équivalent au carbone amorphe des domaines
- de taille des nanodiamants, cristaux équivalents aux *nuclei* de diamant.

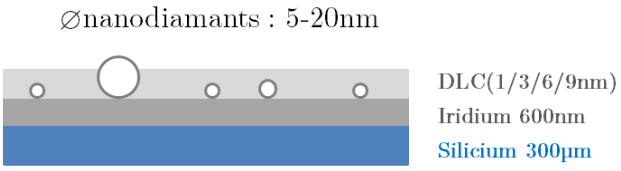


FIGURE A.3 – Schéma de l'empilement d'une couche d'iridium déposée sur silicium avec à sa surface des nanodiamants couverts de DLC.

A.2 Basse tension d'accélération permettant l'analyse de l'extrême surface

La Figure A.4 correspond aux différentes images MEB de la surface de l'empilement pour différentes épaisseurs de DLC (1/3/6/9nm) analysées à différentes tensions d'accélérations (0,5/2/20keV) et à luminosité et contraste constants. On observe :

- A haute énergie (20keV), le rendement d'émission secondaire diminue fortement, le maximun de rendement étant, tout matériaux confondus, pour une énergie primaire entre 1 et 3keV. Ce qui fait que globalement, c'est à 2keV que le contraste est le meilleur ainsi que la netteté pour l'observation de cet échantillon.
- Avec l'énergie qui augmente, la poire d'interaction augmente en profondeur (cf. commentaire ci-dessus) et comme on est en présence d'un matériau lourd (Z_{Ir}=77), s'élargit notablement, ce qui fait qu'à 20keV on perd en contraste et en définition. Les électrons secondaires sont bien émis dans tout le volume irradié, mais ne sortent que d'une profondeur de quelques nm (2-5nm selon Goldstein et al. [220]). Pour le faisceau à son point d'impact, les électrons sortent d'une surface tout autour, émis par les rétrodiffusés, en plus du point d'impact. On perd en contraste et en définition même si l'on utilise un détecteur in-Lens.
- Le film de carbone amorphe épouse la morphologie de la surface. On a donc en surface un relief qui rend compte de la présence ou non des nanodiamants.
- Le diamant a un rendement d'émission secondaire qui peut aller jusqu'à 90, alors que du carbone amorphe est dans des valeur de $\approx$ 0,3 [141]. Là où il y a des diamants, on aura statistiquement et malgré l'épaisseur (pour le DLC de 6 et 9nm en particulier) un signal d'émission secondaire plus important.

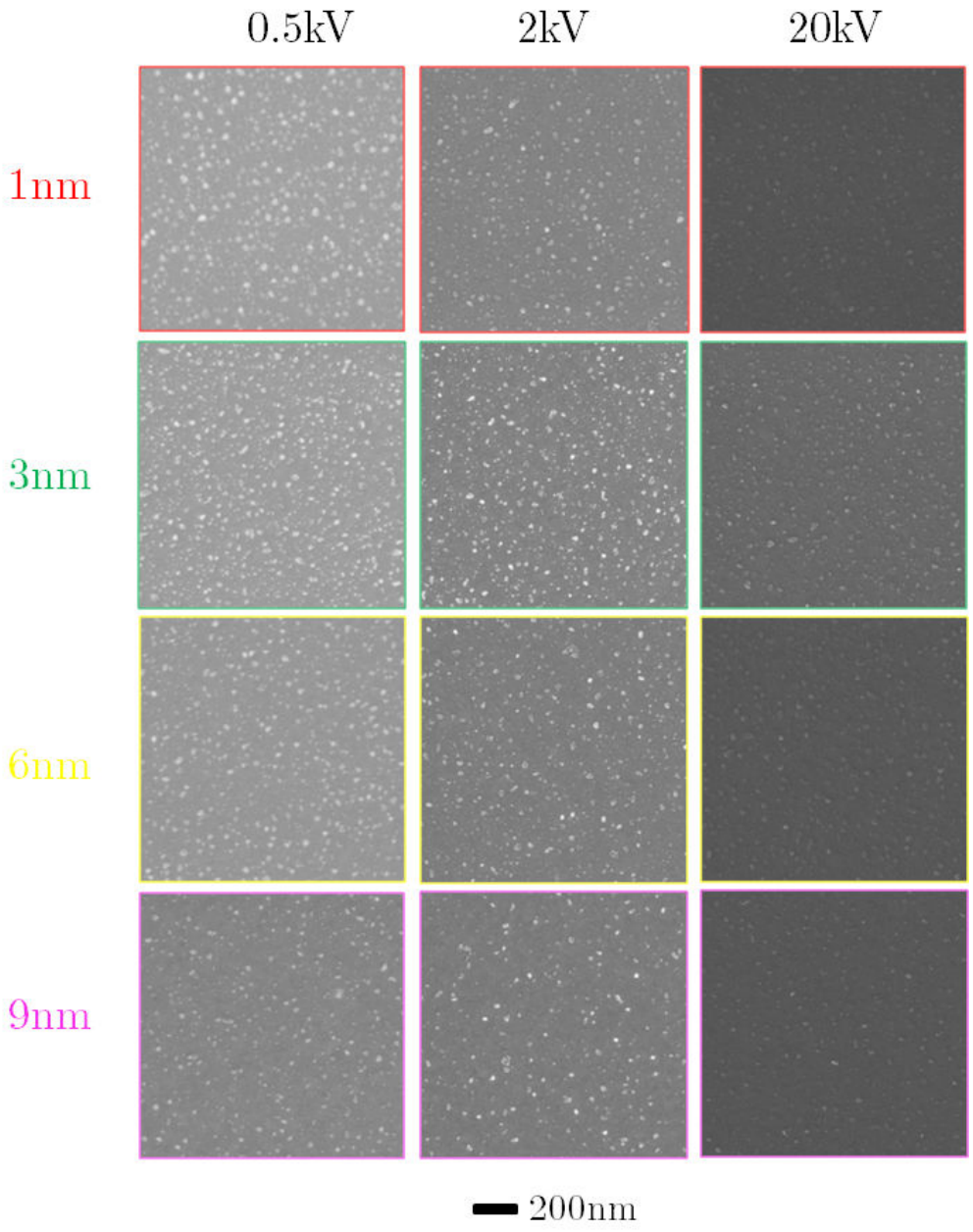


FIGURE A.4 – Images MEB de la surface de l'empilement pour différentes épaisseurs de DLC (1/3/6/9nm) analysées à différentes tensions d'accélérations (0,5/2/20keV).

C'est l'image MEB réalisée à 2keV pour une épaisseur de DLC de 3nm qui a le meilleur compromis netteté/contraste, ce qui doit correspondre à peu près à des conditions optimales d'excitation et de détection pour pouvoir sonder les nanodiamants. Dans le chapitre 3 § 3.1.1, c'est à 0,5keV que l'on arrive à imager des hétérogénéités en contraste au sein des domaines après l'étape de BEN. Ce type d'analyse favorisé par le détecteur in-Lens présent au sein du MEB du LCD permet d'imager pour la première fois les *nuclei* de diamant après l'étape de BEN [128].

Annexe B

ImageJ : Traitement et analyse d'image

ImageJ est un logiciel multi-plateforme et open source de traitement et d'analyse d'images développé par le National Institute of Health. Il est écrit en Java et permet l'ajout de nouvelles fonctionnalités via des plugins et macros. Ce type de logiciel a été utilisé de nombreuses fois lors de la thèse. Ici, le but était d'améliorer le contraste des images MEB avant présentations, de mettre en évidence des détails à la surface des échantillons, et faire des analyses quantitatives. Trois liens internet utiles pour télécharger ImageJ, obtenir des plugins et un tutorial pour apprendre la base du traitement d'images se trouvent ci-dessous :

- Site internet ImageJ : http ://rsbweb.nih.gov/ij/
- Base de donnée pour plugins ImageJ : http ://imagejdocu.tudor.lu/
- Cours d'ImageJ : http ://gabriellapointe.ca/imagej/

Une image est une répartition d'intensités lumineuses dans un plan, donc un signal à deux dimensions. Elle peut être continue (représentée par une fonction f(x,y) continue) ou discrète, c'est alors un tableau ou une matrice de nombres : c'est le cas des images numériques traitées par ordinateur. Une image numérique est représentée par une matrice rectangulaire dont les éléments correspondent à la valeur de la couleur de chaque pixel. Dans le cas des images en noir et blanc, cette valeur est alors l'intensité lumineuse des pixels.

Les parties suivantes correspondent à la description des principaux outils utilisés lors de mon travail de recherche. Avant tout traitement, les images ont été chargées en 8 bits. Le codage d'une image en 8 bits permet d'attribuer 256 valeurs (niveaux de gris) pour chaque canal RVB (rouge, vert, bleu).

B.1 Contraste et luminosité

En imagerie numérique, l'histogramme représente la distribution des intensités (ou des couleurs) de l'image (cf. fenêtre présente sur la Figure B.1). Une des premières fonctions disponible avec ImageJ correspond à l'ajustement du contraste et de la luminosité de l'image. Un exemple est donné par la Figure B.1. Les curseurs de la fenêtre permettent d'ajuster la valeur maximum et minimum des pixels et de modifier la luminosité et le contraste d'une image. Ces réglages ne modifient pas la valeur des pixels (leur intensité).

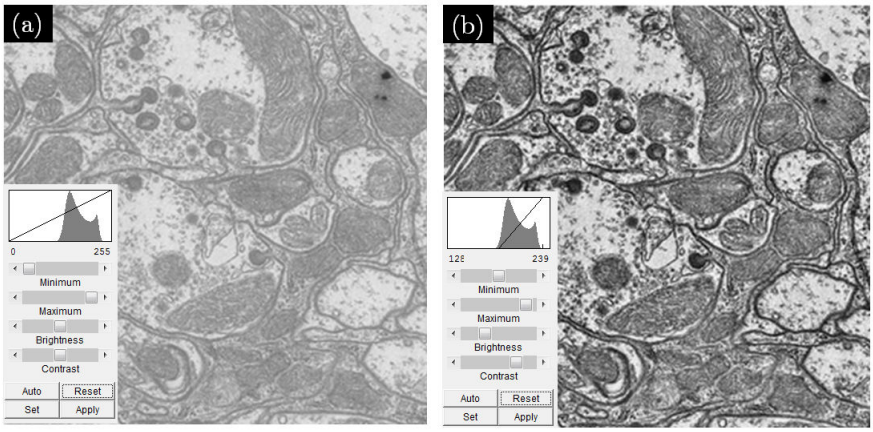


FIGURE B.1 – Ajustement du contraste et de la luminosité à partir de l'histogramme d'une image.

B.2 Filtres

Lors de l'acquisition d'une image, des variations aléatoires de l'intensité des pixels sont observables. Certaines de ces variations indésirables comme :

- Salt/pepper : Pixel noir dans une zone claire et blanc dans une zone sombre. Souvent causé par un pixel défecteux de la caméra.
- Gaussien : Variation avec une distribution gaussienne, indépendante de l'intensité des pixels. Ceci augmente généralement en fonction du voltage appliqué au détecteur.

Afin de supprimer ces défauts sur une image, des filtres pré-existants peuvent être utilisés.

Correction du bruit

La Figure B.2 indique l'influence de chaque filtre d'ImageJ à partir d'une image brute.

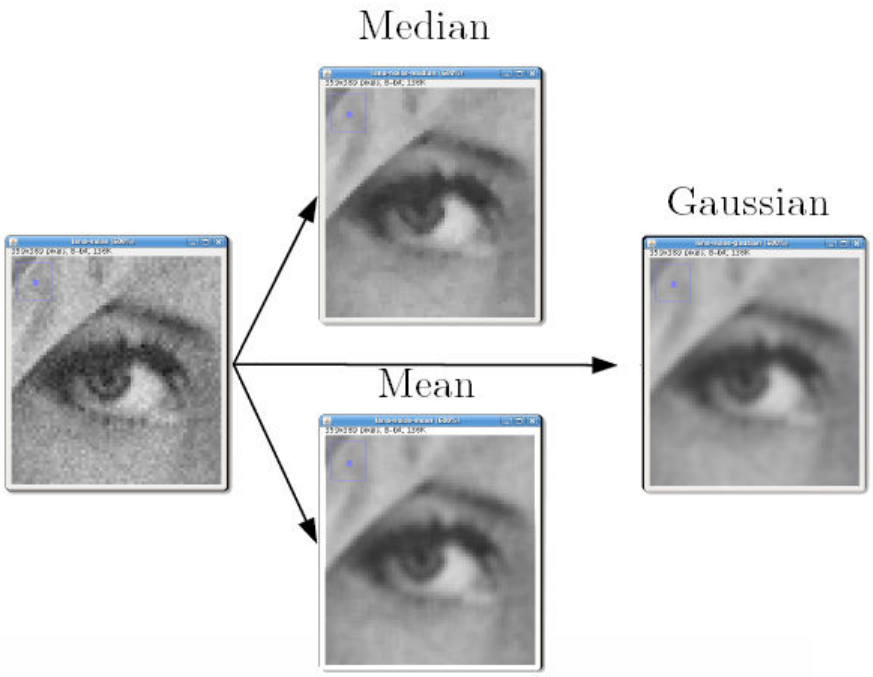


FIGURE B.2 – Correction du bruit d'une image à partir différents filtres.

FFT : transformée de Fourier

Le but de l'utilisation de la transformée de Fourier est de mettre en évidence les caractéristiques fréquentielles d'une image. Une image est composée de deux types de fréquences :

- basse fréquence = bruit de fond sur l'image
- haute fréquence = répétition d'un même défaut

La Figure B.3 montre un exemple de défauts répétitifs associés à des stries provenant d'un problème lors de l'acquisition du signal de l'image. Pour retirer ces stries, ImageJ permet de construire l'image FFT de l'image brute. Les défauts répétitifs correspondant à des spots lumineux sont ensuite masqués par des encadrés noirs. Enfin, ImageJ reconstruit l'image traitée en réalisant une transformée de Fourier inverse de l'image avec les encadrés pour obtenir une image sans défaut.

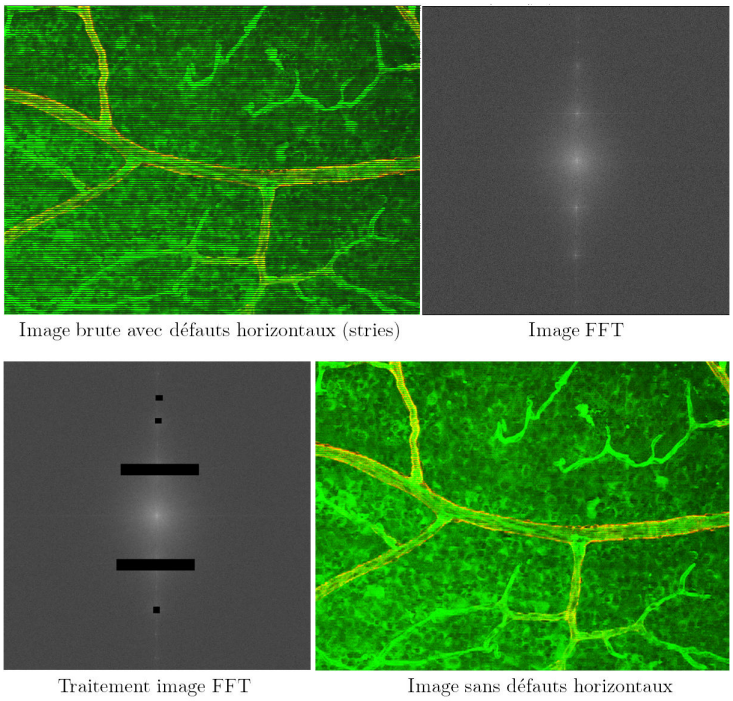


FIGURE B.3 – Traitement FFT de l'image afin de retirer les abérations (ex. stries).

Ce type de traitement a été utilisé lors des analyses des images TEM du matériau mousse de diamant pour mettre en évidence les phases sp^2 et sp^3 (cf. Chapitre 4 § 4.3.2.2).

Filtre passe-bande

Toujours en utilisant l'image en fréquence, un filtre dit passe-bande peut être souvent utilisé en première approche pour améliorer l'image. Comme l'indique la Figure B.4, ce filtre permet de garder un domaine spectral spécifique en combinant « Filter large structures » équivalent à un filtre passe-haut (les contours ressortent) et « Filter small structures » équivalent à un filtre passe-bas (l'image devient floue).

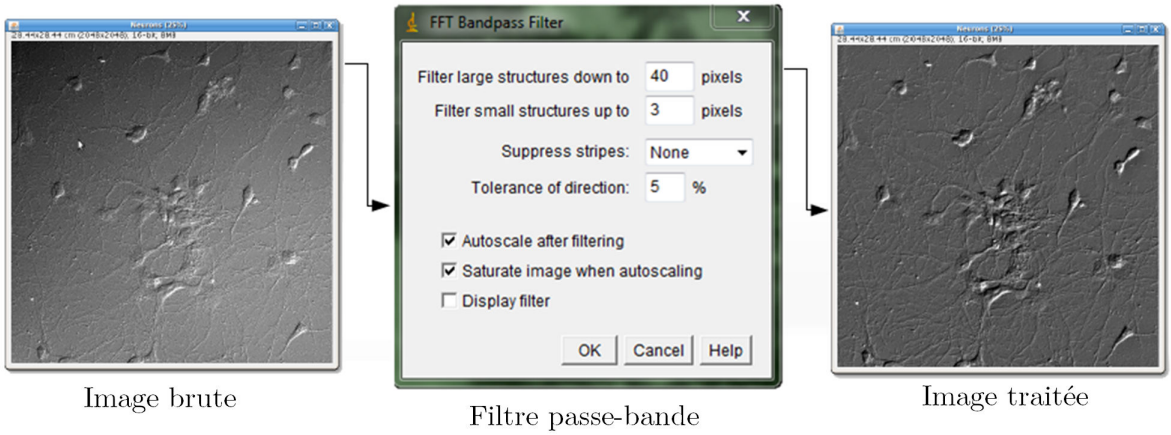


FIGURE B.4 – Filtre passe-bande permettant de retirer les pixels poivre/sel pour améliorant le contraste de l'image.

Ce type de traitement a été utilisé afin d'observer plus facilement la présence de dislocations et de joints de grains sur les images MEB de la surface de diamant dopé bore et hydrogénée (cf. Chapitre 5 § 5.2.2.1).

B.3 Seuillage et quantification

Le logiciel ImageJ ne permet pas seulement de traiter des images mais aussi de les analyser. En effet, certains modes sont utiles pour quantifier les objets présents sur une image. Pour cela, la Figure B.5 résume les différentes étapes correspondant au seuillage de l'image afin d'obtenir une image binarisée. Cette image en noir et blanc est beaucoup plus simple pour compter, mesurer et extraire des informations d'une image.

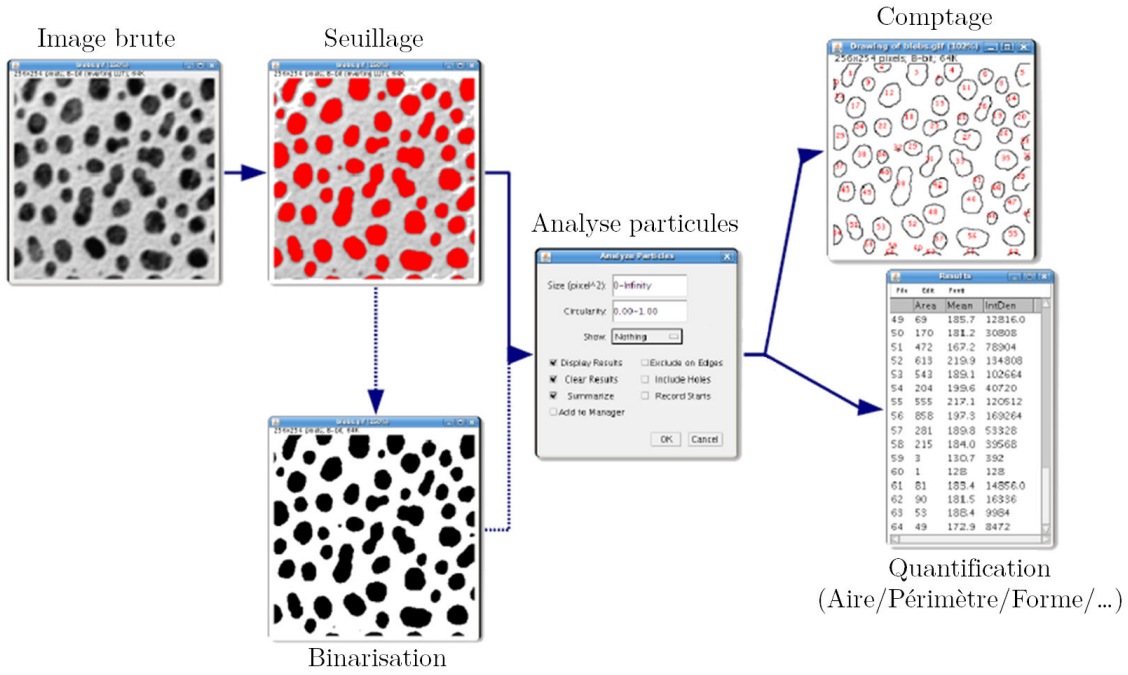


FIGURE B.5 – Etapes permettant de quantifier le nombre et certaines caractéristiques des objets sur une image (aire/forme/etc).

Ce type de traitement a été utilisé afin de quantifier l'évolution temporelle des domaines à la surface de l'iridium durant l'étape de BEN (cf. Chapitre 4 Figure 4.7).

Ci-dessous, le détail succinct de la macro utilisée pour automatiser le traitement des images MEB afin de quantifier les domaines non coalescés à la surface de l'iridium :

- stack (traitement de 200 images) > conversion 8bit
- shanbhag threshold
- fill holes > dilate > fill holes > normal threshold
- analyse particule (0-Infinity pixel^2) + Mask (Exclude on edgse)
- invert LUT > Binary close > fill holes
- analyse particule (50-Infinity pixel^2) + Mask (Exclude on edgse)
- invert LUT > dilate > fill holes
- analyse particule (0-5x10^8 pixel^2) + Mask (Exclude on edgse)

Annexe C

Méthodes d'analyse de la chimie de surface du carbone hybridé sp^2 et sp^3

C.1 XPS : spectroscopie des photoélectrons

C.1.1 Principe de Fonctionnement

En irradiant la surface avec des photons d'énergie connue, des photoélectrons vont être émis, ayant une énergie cinétique E_c caractéristique du niveau électronique de l'atome sondé (cf. Figure C.1). En XPS, l'énergie des photons incidents est choisie pour exciter les électrons de coeurs des atomes sondés. Plus précisément, l'énergie cinétique E_c des électrons analysés est définie par la relation (C.1) :

$$E_c = h\nu - E_l - \phi \tag{C.1}$$

Où h est la constante de Planck (6,626x10^{-34}J.s), ν la fréquence du photon et ϕ le travail de sortie du matériau sondé. Dans notre cas, le travail de sortie est de l'ordre de 4,9eV en prenant comme référence un diamant hydrogéné, ce qui est similaire à l'or [221]. C'est pourquoi notre appareillage est calibré avec une référence d'or, par rapport au pic $4f_{7/2}$ situé à une énergie de liaison E_l de 84,0eV [222]. L'énergie de liaison des atomes sondés est alors estimée en mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons générés par une source monochromatique de photons d'énergie connue, ici une anode d'aluminium $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6eV$). D'après cette relation, l'émission d'un photoélectron est seulement possible lorsque l'énergie du photon incident est plus importante que l'énergie de liaison des électrons sondés.

L'énergie de liaison des photoélectrons dépend du niveau électronique de l'atome sondé, mais aussi de son environnement chimique, ce qui rend l'XPS très sensible à la chimie de surface des matériaux analysés. De plus, lors de leur sortie du matériau, les électrons sont sujets à des collisions inélastiques avec les électrons environnants ce qui peut induire une diminution de leur énergie cinétique. Ces pertes induisent la présence d'un fond inélastique sur les spectres XPS obtenus, qui augmente pour de faibles énergies cinétiques.

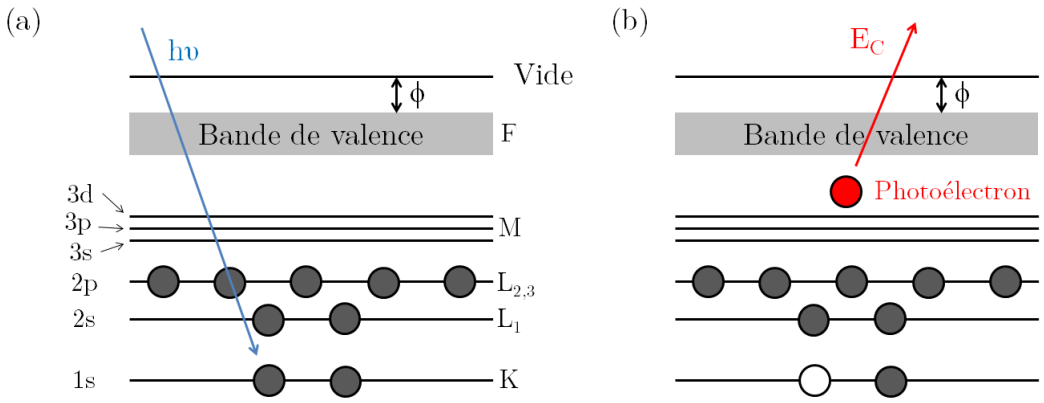


FIGURE C.1 – Principe de fonctionnement de l'XPS. Absorption d'un photon (a) et émission d'un photoélectron (b).

Expérimentalement, les photons sont générés par le bombardement électronique d'une anode d'aluminium et passent dans un monochromateur avant d'atteindre l'échantillon. Les photoélectrons émis de la surface de l'échantillon sont tout d'abord focalisés grâce à des lentilles collectrices vers un analyseur hémisphérique concentrique, qui va permettre d'isoler les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Pour cela, deux électrodes hémisphériques avec une différence de potentiel variable vont permettre de ne garder que les électrons dans une certaine gamme d'énergie, centrée sur l'énergie de passage. Le signal de ces électrons est ensuite amplifié d'un facteur 10^7 à 10^8 grâce à des multiplicateurs d'électrons, avant d'être transmis à l'interface utilisateur. Le dispositif utilisé au laboratoire est présenté sur la Figure C.2. Celui-ci possède une résolution absolue en énergie de 0,6eV et la taille de sonde est de 600μm de diamètre.

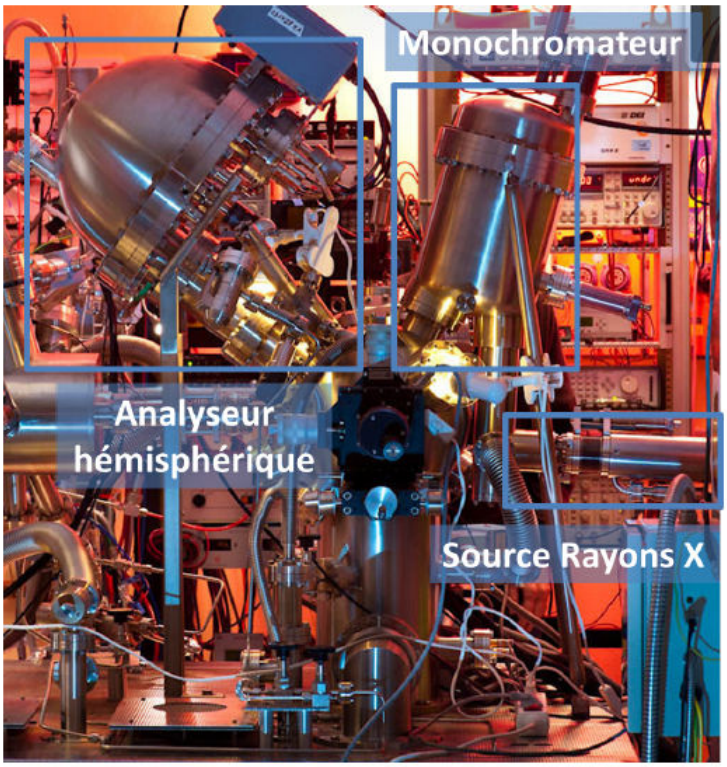


FIGURE C.2 – Appareillage XPS utilisé pour caractériser la chimie de surface.

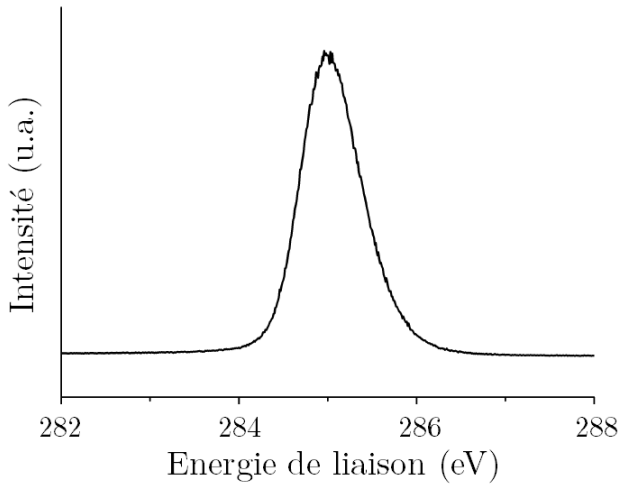


FIGURE C.3 – Spectre XPS C1s d'un diamant polycristallin hydrogéné de référence.

Référence carbone hybridé sp^3

Le spectre XPS de référence du niveau de coeur du carbone C1s d'un échantillon de diamant polycristallin hydrogéné est présenté sur la Figure C.3. Il s'agit d'un pic symétrique situé à une énergie de liaison de 285,0eV pour une largeur à mi-hauteur de 0,8eV. Ce spectre constitue la référence diamant utilisée dans cette thèse.

Référence carbone hybridé sp^2

Le spectre XPS C1s d'un échantillon de HOPG est présenté sur la Figure C.4. Ce spectre est constitué d'un pic situé à une énergie de 284,1eV ayant une largeur à mi-hauteur de 0,8eV. Contrairement au cas du diamant de référence, une asymétrie marquée du pic est observée.

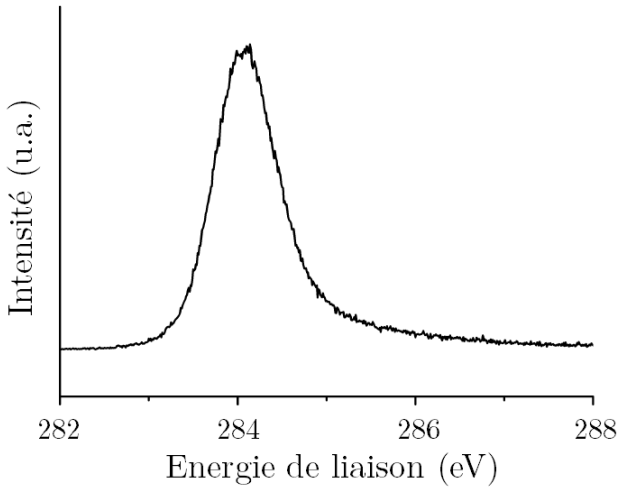


FIGURE C.4 – Spectre XPS C1s d'un échantillon HOPG référence.

Pour l'ensemble des études menées durant ce travail de recherche, chaque spectre XPS a été recalé en énergie par rapport à la référence d'or (+0,4eV) et le déplacement du pic C1s a été normalisé par rapport au doublet Ir4f situé aux énergies de liaisons 60,5 et 63,5eV [159].

C.1.2 Spectres XPS globaux du séquentiel gravure par plasma H_2

Cette partie est un complément de l'étude permettant de mettre en évidence la présence de *nuclei* de diamant après l'étape de BEN grâce à l'utilisation des propriétés de l'hydrogène atomique produit lors d'un plasma H_2. La Figure C.5 correspond au spectre global de la surface de l'échantillon $Ir/SrTiO_3$ analysée par XPS après l'étape de BEN ayant été exposé à l'air. Ce spectre XPS montre la présence des éléments suivants iridium, carbone et oxygène.

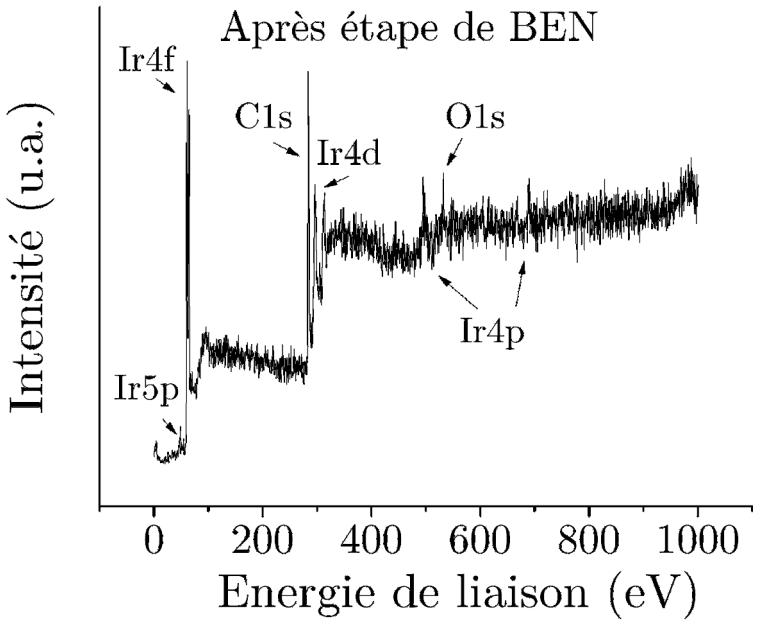


FIGURE C.5 – Spectre XPS global après étape de BEN.

La Figure C.6 rassemble l'ensemble des spectres XPS globaux correspondant à différentes étapes de gravure par plasma H_2, d'exposition à l'air et de recuit lors de l'étude de la partie § 3.4.2.

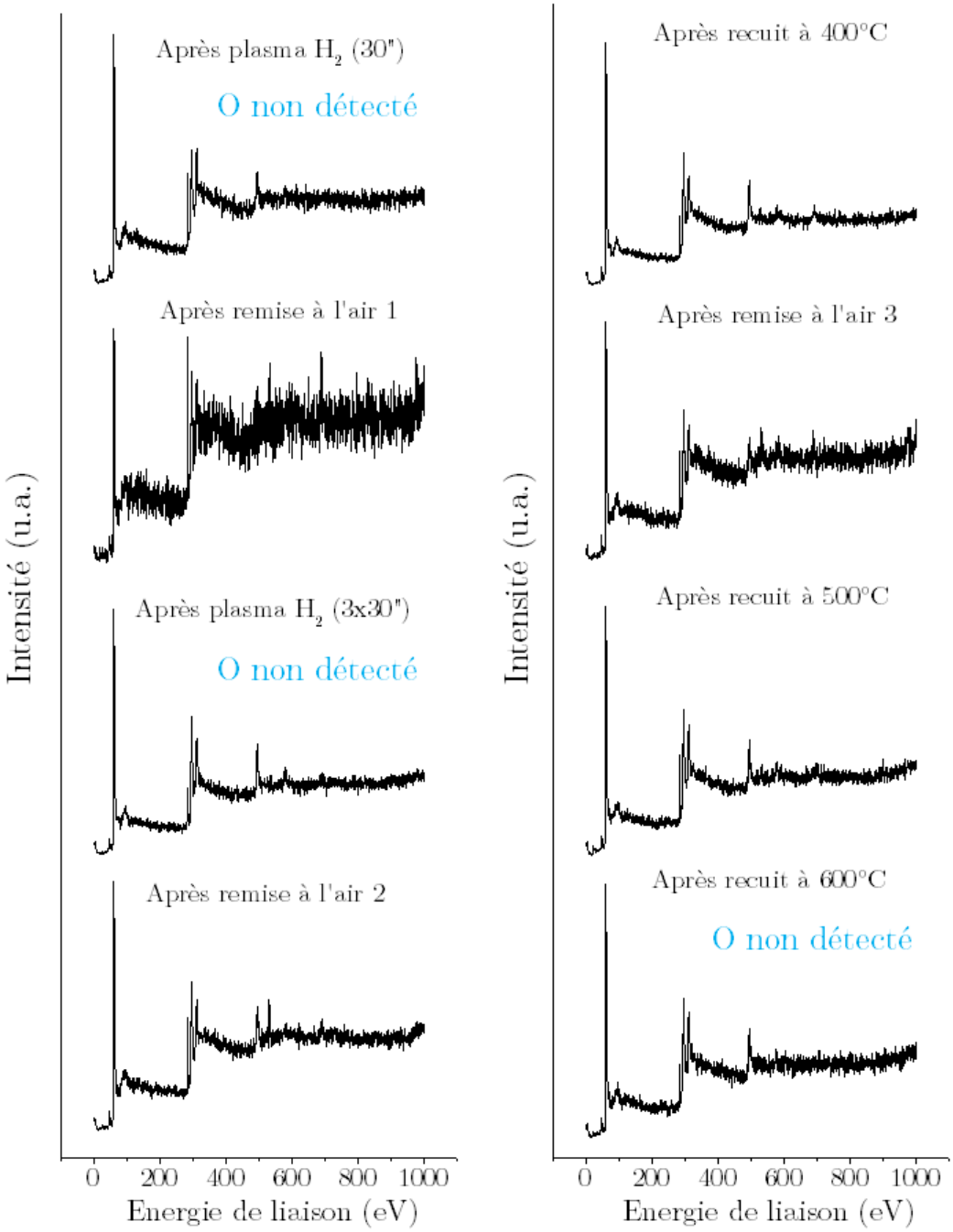


FIGURE C.6 – Spectres XPS globaux du séquentiel gravure par plasma H_2 pour la mise en évidence des *nuclei* de diamant.

C.2 AES : spectroscopie des électrons Auger

C.2.1 Principe de Fonctionnement

L'émission d'électrons Auger résulte d'un phénomène de désexcitation électronique après excitation sous irradiation par un faisceau de photons ou d'électrons de haute énergie. L'irradiation induit d'abord l'éjection d'un électron de coeur. La place vacante formée peut être remplacée par un électron venant d'une couche d'énergie supérieure, ce qui induit un dégagement d'énergie. Cette énergie est alors absorbée par un électron d'une couche électronique supérieure, qui sera à son tour éjecté de l'atome. C'est cet électron que l'on appelle électron Auger. Ce mécanisme est résumé sur la Figure C.7. Un bilan énergétique à partir de l'équation (C.2) permet de calculer l'énergie cinétique de cet électron Auger ne dépendant que des niveaux électroniques de l'atome sondé :

$$E_{c(KL_1L_{2;3})} = E_{l(K)} - E_{1(L1)} - E_{l(L2;3)} \tag{C.2}$$

Où K, L_1 et $L_{2;3}$ sont les premières couches électroniques de l'atome sondé.

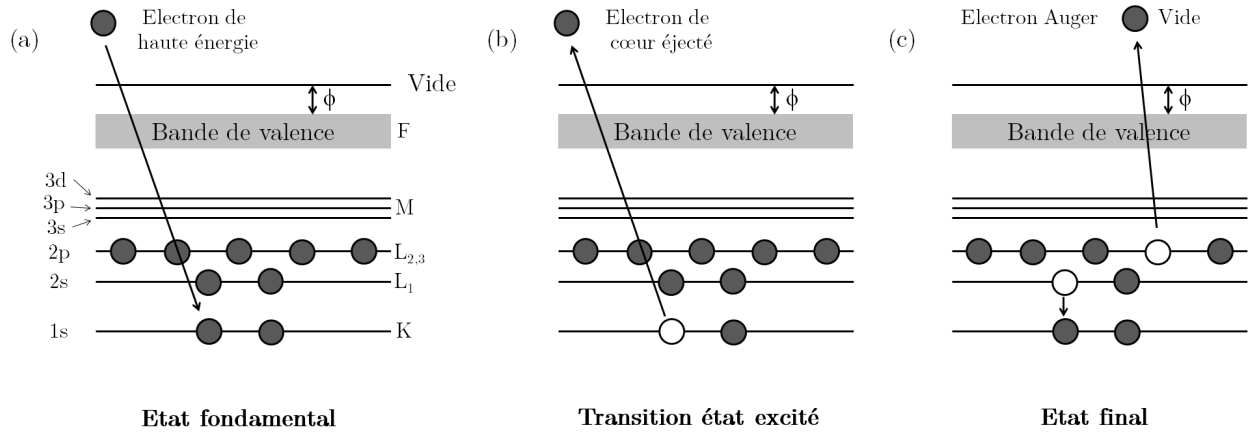


FIGURE C.7 – Principe de fonctionnement de l'émission d'électrons Auger.

Comme décrit dans le chapitre 3, le système d'analyse nano-AES du $CEFS_2$ de Versailles utilisé lors de cette thèse est un JEOL 9500F Jamp, qui est une nouvelle génération de Auger nanosonde. Les conditions optimisées suivantes ont été employées : tension d'accélération de 10kV, courant de faisceau de 5nA (résolution latérale équivalente à une taille de spot de <15nm), et l'inclinaison de 40°. La résolution en énergie était dE/E=0,5% à 2000eV. Les cartographies nano-AES ont été acquises avec un temps de séjour de 50ms et un pas en énergie de 0,25eV.

C.2.2 Validation de la phase sp^3 après 5 minutes de croissance

La Figure C.8 représente la cartographie nano-AES de la surface de l'échantillon étudié lors de la partie § 3.1.1 du chapitre 3. Cette cartographie valide la présence du diamant dans les zones domaines après une courte croissance de 5 minutes.

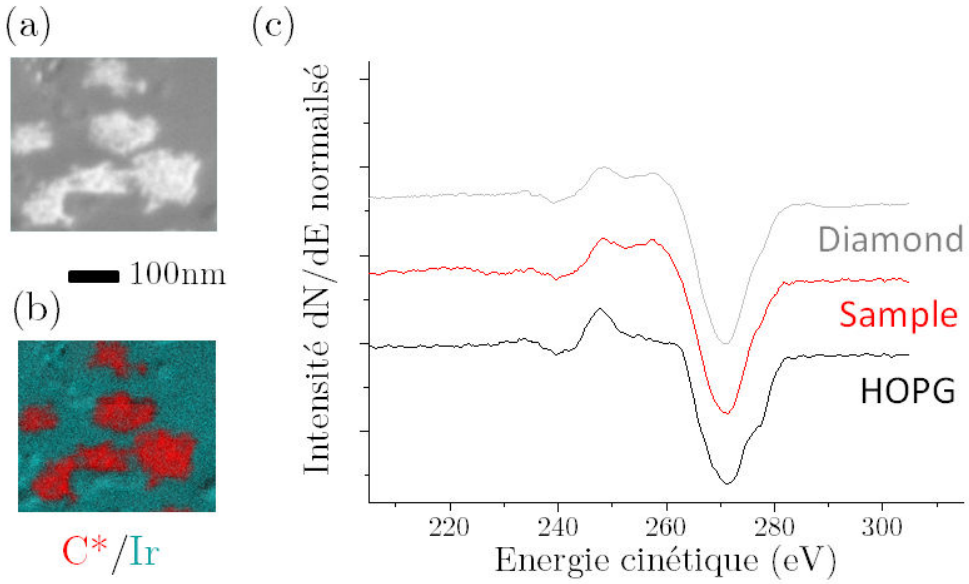


FIGURE C.8 – Nano-Auger après 5 min de croissance (a) image MEB, (b) cartographie chimique du signal C*/Ir avec C* correspondant au diamant et (c) les spectres Auger de références du diamant (gris), du HOPGraphite (noir) et de l'échantillon (rouge) [128].

Annexe D

Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique qui permet la caractérisation optique de films ultraminces (très sensible pour des épaisseurs <10nm). Cette technique est basée sur le changement de polarisation de la lumière par réflexion sur la surface de l'échantillon. Le principe de l'ellipsométrie est défini par le schéma de la Figure D.1.

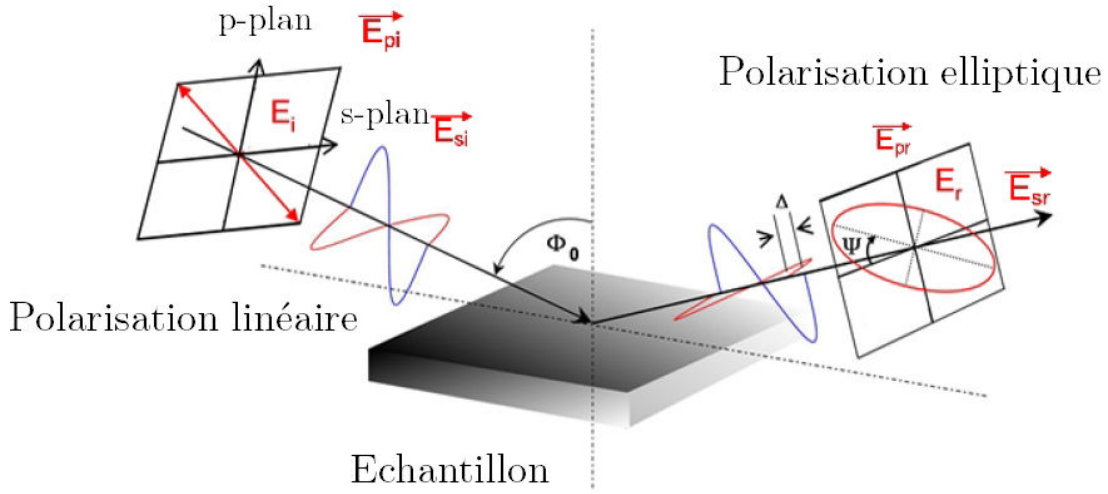


FIGURE D.1 – Principe physique de l'ellipsométrie. E_{si} : composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde incidente, E_{pi} : composante parallèle au plan d'incidence de l'onde incidente, E_{pr} : composante parallèle au plan d'incidence de l'onde réfléchie, E_{sr} : composante perpendiculaire au plan d'incidence de l'onde réfléchie.

Du schéma de la Figure D.1, nous définissons deux coefficients de réflexion :

- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence : $R_s = E_{sr}/E_{si}$.
- Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence : $R_p = E_{pr}/E_{pi}$.

Pour une onde incidente polarisée rectilignement, après réflexion la vibration est elliptique. Le changement de polarisation, qui résulte de la différence de comportement en amplitude et en phase des ondes p et s, peut être caractérisé par la réflectance complexe R, telle que l'équation (D.1) :

$$R = \frac{R_p}{R_s} = tan(\psi)e^{j\Delta} \tag{D.1}$$

avec $tan(\psi) = \frac{|R_p|}{|R_s|}$ où Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

La méthodologie de mesure par ellipsomètre UVISEL NIR/FUV/ER présent au LCD est la suivante. Dans un premier temps, la mesure expérimentale des échantillons nous permet l'obtention des angles ellipsométriques ψ et Δ. Dans un second temps, la création d'un modèle permet d'obtenir ces mêmes angles ellipsométriques, mais de façon théorique, afin de les comparer à l'expérience. Enfin, un algorithme mathématique permet d'ajuster les composants du modèle pour représenter au mieux les évolutions des angles ellipsométrique expérimentaux. La création d'un modèle ellipsométrique est la pierre angulaire de la mesure par ellipsomètre. Une fonction mathématique décrivant l'évolution des paramètres optique n et k (coeficient d'extinction) en fonction de la longueur d'onde est utilisée. Par exemple, le modèle utilisé durant la thèse correspond à un empilement d'iridium sur un substrat de SiO_2/Si décrit dans le chapitre 2 § 2.1.1.2 (logiciel DeltaPsi2).

Dans notre cas, les angles ellipsométriques mesurés sont I_s et I_c dont le lien mathématique avec ψ et Δ est donné par les équations (D.2) et (D.3) :

$$I_s = \pm sin2\psi sin\Delta \tag{D.2}$$

$$I_c = \pm sin2\psi cos\Delta \tag{D.3}$$

Bibliographie

[1] W von Bolton. The segregation of carbon in diamond form. *Elektrochemie*, 17 :971–972, 1911. *Cité page 8*

[2] Francis P. Bundy. The P and T phase and reaction diagram for elemental carbon. *Journal of Geophysical Research*, 85(B12) :6930, 1980. *Cité page 9*

[3] www.e6.com. *4 citations pages 9, 10, 11, et 16*

[4] Alexandre Bongrain, Emmanuel Scorsone, Lionel Rousseau, Gaëlle Lissorgues, Céline Gesset, Samuel Saada, and Philippe Bergonzo. Selective nucleation in silicon moulds for diamond MEMS fabrication. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19(7) :074015, July 2009. *Cité page 9*

[5] M.W. Geis. Diamond transistor performance and fabrication. *Proceedings of the IEEE*, 79(5) :669–676, May 1991. *Cité page 9*

[6] J.W. Vandersande. *Properties and Growth of Diamond*. 1994. *Cité page 9*

[7] M. Lions. *Synthèse et caractérisation de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond*. PhD thesis, Université Pierre-et-Marie-Curie, 2011. *9 citations pages 9, 31, 82, 92, 93, 95, 97, 98, et 100*

[8] R. Hessmer, M. Schreck, S. Geier, and B. Stritzker. Correlation between breakdown voltage and structural properties of polycrystalline and heteroepitaxial CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 3(4) :951–956, 1994. *Cité page 9*

[9] M. Werner, R. Locher, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, and H.J. Fecht. The diamond Irvin curve. *Diamond and Related Materials*, 6(2) :308–313, 1997. *Cité page 9*

[10] V.I. Polyakov, A.I. Rukovishnikov, N.M. Rossukanyi, A.I. Krikunov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, V.P. Varnin, and I.G. Teremetskaya. Photodetectors with CVD diamond films : Electrical and photoelectrical properties photoconductive and photodiode structures. *Diamond and Related Materials*, 7(6) :821–825, 1998. *Cité page 9*

[11] Jan Isberg, Johan Hammersberg, Erik Johansson, Tobias Wikström, Daniel J Twitchen, Andrew J Whitehead, Steven E Coe, and Geoffrey A Scarsbrook. High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond. *Science (New York, N.Y.)*, 297(5587) :1670–2, September 2002. *Cité page 9*

[12] B.R. Stoner, G.H. Ma, S.D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R.F. Davis, and J.T. Glass. Epitaxial nucleation of diamond on β-SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 2(2-4) :142–146, March 1993. *2 citations pages 9 et 21*

[13] A. Chavanne. *Hétéroépitaxie du diamant sur iridium.* PhD thesis, Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, 2011. *21 citations pages 9, 14, 20, 34, 35, 37, 39, 45, 46, 50, 54, 59, 61, 74, 84, 95, 99, 126, 133, 154, et 22*

[14] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. Man-Made Diamonds. *Nature*, 176(4471) :51–55, July 1955. *Cité page 10*

[15] http ://www.wtocd.be/en/Fundamental/fundamental_research.html. *Cité page 10*

[16] W.G. Eversole. Canadiant Patent N.628, 1961. *Cité page 11*

[17] P. W. Bridgman. An experimental contribution to the problem of diamond synthesis. *The Journal of Chemical Physics*, 15(2) :92, November 1947. *Cité page 11*

[18] P. W. Bridgman. Synthetic diamonds. *SCIENTIFIC AMERICAN*, 193(5) :42–46, 1955. *Cité page 11*

[19] F. Silva. Cours GDR Diamant (réacteur). 2010. *Cité page 12*

[20] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, and B.V. Derjaguin. Diamond and diamond-like films : Deposition from the vapour phase, structure and properties, 1988. *Cité page 12*

[21] John C. Angus. Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition. *Journal of Applied Physics*, 39(6) :2915, May 1968. *2 citations pages 12 et 129*

[22] Sumio Iijima, Yumi Aikawa, and Kazuhiro Baba. Growth of diamond particles in chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, 6(07) :1491–1497, January 2011. *Cité page 13*

[23] Shu-Cheng Yu, Hon-Sho Chun, and Fon-Shu Guo. Effects of substrate pretreatment in the growth of diamond films with CVD method. *Journal of Crystal Growth*, 99 :1196–1200, January 1990. *Cité page 13*

[24] Oliver A Williams, Olivier Douhéret, Michael Daenen, Ken Haenen, Eiji Åsawa, and Makoto Takahashi. Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, 445 :255–258, 2007. *Cité page 13*

[25] Hugues A Girard, Sandrine Perruchas, Céline Gesset, Marc Chaigneau, Laetitia Vieille, Jean-Charles Arnault, Philippe Bergonzo, Jean-Pierre Boilot, and Thierry Gacoin. Electrostatic grafting of diamond nanoparticles : a versatile route to nanocrystalline diamond thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 1(12) :2738–46, December 2009. *Cité page 13*

[26] J A Venables, G D T Spiller, and M Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4) :399–459, April 1984. *Cité page 13*

[27] Huimin Liu and David S. Dandy. Studies on nucleation process in diamond CVD : an overview of recent developments. *Diamond and Related Materials*, 4(10) :1173–1188, September 1995. *2 citations pages 13 et 20*

[28] M. Lions, S. Saada, B. Bazin, M.-a. Pinault, F. Jomard, F. Andrieu, O. Faynot, and P. Bergonzo. Extreme insulating ultrathin diamond films for SOD applications : From coalescence modelling to synthesis. *Diamond and Related Materials*, 19(5-6) :413–417, May 2010. *Cité page 13*

[29] A. van der Drift. Evolutionary selection a principle governing growth orientation in vapor deposited layers. *Philips Research Reports*, pages 267–288, 1967. *Cité page 14*

[30] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, and R. Brenn. Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. *Diamond and Related Materials*, 2(2-4) :158–168, March 1993. *Cité page 14*

[31] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, and P. Koidl. Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, 3(4-6) :373–381, April 1994. *2 citations pages 14 et 202*

[32] F. Silva, X. Bonnin, J. Achard, O. Brinza, A. Michau, and A. Gicquel. Geometric modeling of homoepitaxial CVD diamond growth : I. The {100}{111}{110}{113} system. *Journal of Crystal Growth*, 310(1) :187–203, January 2008. *Cité page 14*

[33] S Yugo, T Kimura, and T Muto. Effects of electric field on the growth of diamond by microwave plasma CVD. *Vacuum*, 41(4-6) :1364–1367, 1990. *2 citations pages 15 et 78*

[34] X. Jiang and C.-P. Klages. Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon. *Diamond and Related Materials*, 2(5) :1112–1113, 1993. *Cité page 15*

[35] http ://www.ipfran.ru/english/structure/lab122/results.html. *Cité page 16*

[36] I. Friel, S.L. Clewes, H.K. Dhillon, N. Perkins, D.J. Twitchen, and G.A. Scarsbrook. Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 18(5-8) :808–815, May 2009. *Cité page 17*

[37] J. Härtwig. http ://www.esrf.eu/UsersAndScience/Publications. *Cité page 17*

[38] Tsuyoshi Suesada, Naofumi Nakamura, and Hiroshi Kawarada. Initial Growth of Heteroepitaxial Diamond on Si(001) Substrates via β -SiC Buffer Layer. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(Part 1, No. 9A) :4898–4904, September 1995. *4 citations pages 18, 19, 120, et 176*

[39] Takeshi Tachibana, Yoshihiro Yokota, Koichi Miyata, Koji Kobashi, and Yoshihiro Shintani. Heteroepitaxial diamond growth process on platinum (111). *Diamond and Related Materials*, 6(2-4) :266–271, March 1997. *Cité page 18*

[40] Satoshi Koizumi and Tadao Inuzuka. Initial Growth Process of Epitaxial Diamond Thin Films on cBN Single Crystals. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9) :3920–3927, September 1993. *Cité page 18*

[41] D Wittorf, W Jäger, C Dieker, A Flöter, and H Güttler. Electron microscopy of interfaces in chemical vapour deposition diamond films on silicon. *Diamond and Related Materials*, 9(9) :1696–1702, 2000. *Cité page 19*

[42] C. Sarrieu, N. Barth, A. Guise, J. C. Arnault, S. Saada, S. Barrat, and E. Bauer-Grosse. Sequential analysis of diamond nucleation on silicon (001) with bias enhanced nucleation using X-ray photoelectron spectroscopy and reflection high energy electron diffraction investigations. *physica status solidi (a)*, 206(9) :1967–1971, September 2009. *Cité page 19*

[43] C. Findeling-Dufour, A. Gicquel, and R. Chiron. Growth of large single-crystal diamond layers : analysis of the junctions between adjacent diamonds. *Diamond and Related Materials*, 7(7) :986–998, 1998. *Cité page 20*

[44] Cyril Sarrieu, Elizabeth Bauer-Grosse, and Silvère Barrat. Influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates. *Diamond and Related Materials*, 20(8) :1246–1249, 2011. *Cité page 21*

[45] Kazuki Ohtsuka, Kazuhiro Suzuki, Atsuhito Sawabe, and Tadao Inuzuka. Epitaxial Growth of Diamond on Iridium. *Japanese Journal of Applied Physics*, 35(Part 2, No. 8B) :L1072–L1074, August 1996. *5 citations pages 21, 34, 38, 43, et 78*

[46] Z. Dai, C. Bednarski-Meinke, R. Loloee, and B. Golding. Epitaxial (100) iridium on A plane sapphire : A system for wafer scale diamond heteroepitaxy. *Applied Physics Letters*, 82(22) :3847, May 2003. *2 citations pages 21 et 74*

[47] M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, and B. Stritzker. Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) substrates for the large-area deposition of single-crystal diamond. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10) :1035–1038, July 2008. *4 citations pages 21, 35, 36, et 74*

[48] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak. Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition. *Advanced Materials*, 3(12) :628–629, December 1991. *Cité page 21*

[49] W.J. Arnoult and R.B. McLellan. Solubility of carbon in rhodium, ruthenium, iridium and rhenium. *Scripta Materialia*, 6(10) :1013–18, January 1972. *Cité page 21*

[50] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. K. N. Lindner, and B. Stritzker. Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth : A route for the realization of single-crystal diamond films. *Applied Physics Letters*, 78(2) :192, 2001. *2 citations pages 21 et 22*

[51] F Hörmann, M Schreck, and B Stritzker. First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers. *Diamond and Related Materials*, 10(9-10) :1617–1621, September 2001. *6 citations pages 22, 78, 84, 85, 118, et 119*

[52] M. Schreck, Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, H. Bielefeldt, and B. Stritzker. Domain formation in diamond nucleation on iridium. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7) :262–267, March 2003. *Cité page 22*

[53] F. Hörmann, H. Roll, M. Schreck, and B. Stritzker. Epitaxial Ir layers on SrTiO3 as substrates for diamond nucleation : deposition of the films and modification in the CVD environment. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6) :256–261, May 2000. *7 citations pages 23, 35, 38, 66, 68, 72, et 107*

[54] M. Fischer, A.K. Freund, S. Gsell, M. Schreck, P. Courtois, C. Stehl, G. Borchert, A. Ofner, M. Skoulatos, and K.H. Andersen. Structural analysis of diamond mosaic crystals for neutron monochromators using synchrotron radiation. *Diamond and Related Materials*, 37 :41–49, August 2013. *2 citations pages 28 et 32*

[55] M. Kubovic, A. Aleksov, M. Schreck, Th. Bauer, B. Stritzker, and E. Kohn. Field effect transistor fabricated on hydrogen-terminated diamond grown on SrTiO3 substrate and iridium buffer layer. *Diamond and Related Materials*, 12(3-7) :403–407, March 2003. *Cité page 30*

[56] A Aleksov, M Kubovic, M Kasu, P Schmid, D Grobe, S Ertl, M Schreck, B Stritzker, and E Kohn. Diamond-based electronics for RF applications. *Diamond and Related Materials*, 13(2) :233–240, February 2004. *Cité page 30*

[57] C. Stehl, M. Schreck, M. Fischer, S. Gsell, and B. Stritzker. Thermal diffusivity of heteroepitaxial diamond films : Experimental setup and measurements. *Diamond and Related Materials*, 19(7-9) :787–791, July 2010. *Cité page 31*

[58] Janine Riedrich-Möller, Laura Kipfstuhl, Christian Hepp, Elke Neu, Christoph Pauly, Frank Mücklich, Armin Baur, Michael Wandt, Sandra Wolff, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck, and Christoph Becher. One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond. *Nature nanotechnology*, 7(1) :69–74, January 2012. *Cité page 31*

[59] Candice Blin, Xavier Checoury, Hugues A. Girard, Céline Gesset, Samuel Saada, Philippe Boucaud, and Philippe Bergonzo. Optical Analysis of p-Type Surface Conductivity in Diamond with Slotted Photonic Crystals. *Advanced Optical Materials*, pages n/a–n/a, November 2013. *Cité page 31*

[60] E. Berdermann, M. Pomorski, W. de Boer, M. Ciobanu, S. Dunst, C. Grah, M. Kiš, W. Koenig, W. Lange, W. Lohmann, R. Lovrinčić, P. Moritz, J. Morse, S. Mueller, A. Pucci, M. Schreck, S. Rahman, and M. Träger. Diamond detectors for hadron physics research. *Diamond and Related Materials*, 19(5-6) :358–367, May 2010. *Cité page 31*

[61] M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll, and B. Stritzker. Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers : Experimental results and numerical simulations. *Journal of Applied Physics*, 91(2) :676, 2002. *6 citations pages 31, 38, 46, 203, 224, et 226*

[62] P. Courtois. https ://www.researchgate.net/publication/235934716. *2 citations pages 32 et 33*

[63] A. K. Freund. Single-crystal diamond : a potential gem in neutron instrumentation. *Journal of Applied Crystallography*, 42(1) :36–42, December 2008. *Cité page 32*

[64] Elke Neu, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Fluorescence and polarization spectroscopy of single silicon vacancy centers in heteroepitaxial nanodiamonds on iridium. August 2011. *Cité page 33*

[65] Elke Neu, Roland Albrecht, Martin Fischer, Stefan Gsell, Matthias Schreck, and Christoph Becher. Electronic transitions of single silicon vacancy centers in the near-infrared spectral region. April 2012. *Cité page 33*

[66] WebElement. http ://www.webelements.com/iridium/. *Cité page 34*

[67] M. Schreck, H. Roll, and B. Stritzker. Diamond/Ir/SrTiO3 : A material combination for improved heteroepitaxial diamond films. *Applied Physics Letters*, 74(5) :650, 1999. *4 citations pages 34, 38, 74, et 203*

[68] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck, and B. Stritzker. A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers. *Applied Physics Letters*, 84(22) :4541, May 2004. *3 citations pages 35, 36, et 208*

[69] J. Lettieri. *Critical issues of complex, epitaxial oxide growth, and integration with sillicon by molecular beam epitaxy.* PhD thesis, Pennsylvania State University, 2002. *2 citations pages 35 et 37*

[70] T. Tsubota, M. Ohta, K. Kusakabe, S. Morooka, M. Watanabe, and H. Maeda. Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and related materials*, 9(7) :1380–1387, 2000. *4 citations pages 35, 38, 78, et 94*

[71] B Golding, C Bednarski-Meinke, and Z Dai. Diamond heteroepitaxy : pattern formation and mechanisms. *Diamond and Related Materials*, 13(4-8) :545–551, April 2004. *2 citations pages 35 et 38*

[72] Th. Bauer, S. Gsell, F. Hörmann, M. Schreck, and B. Stritzker. Surface modifications and first stages of heteroepitaxial diamond growth on iridium. *Diamond and Related Materials*, 13(2) :335–341, February 2004. *3 citations pages 35, 84, et 118*

[73] S T Lee and Y Lifshitz. The road to diamond wafers. *Nature*, 424(6948) :500–1, July 2003. *Cité page 36*

[74] M. Fischer, R. Brescia, S. Gsell, M. Schreck, T. Brugger, T. Greber, J. Osterwalder, and B. Stritzker. Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111). *Journal of Applied Physics*, 104(12) :123531, December 2008. *6 citations pages 36, 74, 107, 224, 225, et 226*

[75] G G Lister. Low-pressure gas discharge modelling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 25(12) :1649–1680, December 1992. *Cité page 38*

[76] Kazuhiro Suzuki, Hideo Fukuda, Takatoshi Yamada, and Atsuhito Sawabe. Epitaxially grown free-standing diamond platelet. *Diamond and Related Materials*, 10(12) :2153–2156, 2001. *Cité page 38*

[77] Takatoshi Yamada, Takayuki Yokoyama, and Atsuhito Sawabe. Electron emission from hydrogenated and oxidized heteroepitaxial diamond doped with boron. *Diamond and Related Materials*, 11(3) :780–783, 2002. *Cité page 38*

[78] S. Kono, T. Takano, T. Goto, Y. Ikejima, M. Shiraishi, T. Abukawa, T. Yamada, and A. Sawabe. Effect of bias treatment in the CVD diamond growth on Ir(001). *Diamond and Related Materials*, 13(11-12) :2081–2087, November 2004. *3 citations pages 38, 43, et 44*

[79] T. Saito, S. Tsuruga, N. Ohya, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, A. Sawaba, and K. Suzuki. Epitaxial nucleation of diamond on an iridium substrate by bias treatment, for microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and related materials*, 7(9) :1381–1384, 1998. *2 citations pages 38 et 167*

[80] John Robertson, Hiroshi Kawarada, Erhard Kohn, Zlatko Sitar, S. Gsell, M. Fischer, Th. Bauer, M. Schreck, and B. Stritzker. Yttria-stabilized zirconia films of different composition as buffer layers for the deposition of epitaxial diamond/Ir layers on Si(001). *Diamond and Related Materials*, 15(4) :479–485, 2006. *Cité page 38*

[81] C. Bednarski, Z. Dai, A.-P. Li, and B. Golding. Studies of heteroepitaxial growth of diamond. *Diamond and Related Materials*, 12(3) :241–245, 2003. *Cité page 38*

[82] Murari Regmi, Karren More, and Gyula Eres. A narrow biasing window for high density diamond nucleation on Ir/YSZ/Si(100) using microwave plasma chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 23 :28–33, March 2012. *4 citations pages 38, 41, 118, et 153*

[83] S. Barrat, S. Saada, I. Dieguez, and E. Bauer-Grosse. Diamond deposition by chemical vapor deposition process : Study of the bias enhanced nucleation step. *Journal of Applied Physics*, 84(4) :1870, August 1998. *Cité page 39*

[84] M. Bonnauron, S. Saada, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Mer, and P. Bergonzo. High aspect ratio diamond microelectrode array for neuronal activity measurements. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10) :1399–1404, July 2008. *3 citations pages 39, 40, et 105*

[85] M. Bonnauron, S. Saada, C. Mer, C. Gesset, O. A. Williams, L. Rousseau, E. Scorsone, P. Mailley, M. Nesladek, J.-C. Arnault, and P. Bergonzo. Transparent diamond-on-glass micro-electrode arrays for ex-vivo neuronal study. *physica status solidi (a)*, 205(9) :2126–2129, September 2008. *Cité page 39*

[86] Yu Zhang, Shuai Tang, Deliu Deng, Shaozhi Deng, Jun Chen, and Ningsheng Xu. Growth direction manipulation of few-layer graphene in the vertical plane with parallel arrangement. *Carbon*, 56(null) :103–108, May 2013. *2 citations pages 40 et 118*

[87] Toyokatsu Fujisaki, Minoru Tachiki, Norikazu Taniyama, Minoru Kudo, and Hiroshi Kawarada. Fabrication of heteroepitaxial diamond thin films on Ir(001)/MgO(001) substrates using antenna-edge-type microwave plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 11(3-6) :478–481, March 2002. *Cité page 40*

[88] R. Brescia, M. Schreck, J. Michler, S. Gsell, and B. Stritzker. Interaction of small diamond islands on iridium : A finite element simulation study. *Diamond and related materials*, 16(4-7) :705–710, 2007. *5 citations pages 41, 42, 104, 108, et 175*

[89] S. Gsell, M. Schreck, G. Benstetter, E. Lodermeier, and B. Stritzker. Combined AFM/SEM study of the diamond nucleation layer on Ir(001). *Diamond and Related Materials*, 16(4-7) :665–670, April 2007. *2 citations pages 42 et 127*

[90] F. Hörmann, Th. Bauer, M. Schreck, S. Gsell, and B. Stritzker. Tem analysis of nanometer size surface structures formed by bias enhanced nucleation of diamond on iridium. *Diamond and related materials*, 12(3-7) :350–355, 2003. *4 citations pages 42, 43, 85, et 128*

[91] R. Brescia, M. Schreck, S. Gsell, M. Fischer, and B. Stritzker. Transmission electron microscopy study of the very early stages of diamond growth on iridium. *Diamond and Related Materials*, 17(7-10) :1045–1050, July 2008. *4 citations pages 42, 43, 44, et 113*

[92] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, M. Fischer, P. Bernhard, P. Prunici, P. Hess, and B. Stritzker. Diamond nucleation on iridium : Local variations of structure and density within the BEN layer. *Diamond and Related Materials*, 18(2-3) :107–112, February 2009. *Cité page 43*

[93] Pasqual Bernhard, Christian Ziethen, Gerd Schoenhense, Matthias Schreck, Thomas Bauer, Stefan Gsell, and Bernd Stritzker. Structural Properties of the Diamond Nucleation Layer on Iridium Analyzed by Laterally Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(No. 36) :L984–L986, September 2006. *Cité page 43*

[94] A. Hoffman, Sh. Michaelson, R. Akhvlediani, N. K. Hangaly, S. Gsell, R. Brescia, M. Schreck, B. Stritzker, J.-C. Arnault, and S. Saada. Comparison of diamond bias enhanced nucleation on Ir and 3C-SiC : A high resolution electron energy loss spectroscopy study. *Physica Status Solidi (a)*, 206(9) :1972–1977, September 2009. *3 citations pages 43, 44, et 128*

[95] S. Gsell, S. Berner, T. Brugger, M. Schreck, R. Brescia, M. Fischer, T. Greber, J. Osterwalder, and B. Stritzker. Comparative electron diffraction study of the diamond nucleation layer on Ir(001). *Diamond and Related Materials*, 17(7-10) :1029–1034, July 2008. *2 citations pages 43 et 44*

[96] C Wild, R Locher, and P Koidl. Homoepitaxial growth of CVD diamond : Effect of nitrogen contaminations on growth rates. *Materials research society symposium proceedings*, 416 :75–80, 1996. *Cité page 46*

[97] S. Dunst, H. Sternschulte, and M. Schreck. Growth rate enhancement by nitrogen in diamond chemical vapor deposition a catalytic effect. *Applied Physics Letters*, 94(22) :224101, June 2009. *2 citations pages 46 et 47*

[98] J. Michler, Y. von Kaenel, J. Stiegler, and E. Blank. Complementary application of electron microscopy and micro Raman spectroscopy for microstructure, stress, and bonding defect investigation of heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films. *Journal of Applied Physics*, 83(1) :187, January 1998. *2 citations pages 46 et 203*

[99] X. Jiang, K. Schiffmann, C. P. Klages, D. Wittorf, C. L. Jia, K. Urban, and W. JaÌger. Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001). *Journal of Applied Physics*, 83(5) :2511, 1998. *2 citations pages 46 et 47*

[100] Mihoko Maruyama, Mamoru Imade Ã, Masashi Yoshimura, and Yusuke Mori. Coalescence Growth of Dislocation-Free GaN Crystals by the Na-Flux Method. *Applied Physics Express*, 5 :1–3, 2012. *Cité page 47*

[101] J. A. Powell, P. Pirouz, and W. J. Choyke. *Growth and Characterization of Silicon Carbide Polytypes for Electronic Applications, Semiconductor Interfaces, Microstructures, and Devices : Properties and Applications.* 1993. *Cité page 47*

[102] S. Gsell, M. Schreck, and B. Stritzker. Crystal tilting of diamond heteroepitaxially grown on vicinal Ir SrTiO(001). *Journal of Applied Physics*, 96(3) :1413, 2004. *Cité page 47*

[103] Junichi H. Kaneko, Fumiyuki Fujita, Yuta Konno, Takuto Gotoh, Norihiko Nishi, Hideyuki Watanabe, Akiyoshi Chayahara, Hitoshi Umezawa, Nobuteru Tsubouchi, Shinichi Shikata, and Mitsutaka Isobe. Growth and evaluation of self-standing CVD diamond single crystals on off-axis (001) surface of HP/HT type IIa substrates. *Diamond and Related Materials*, 26(null) :45–49, June 2012. *Cité page 47*

[104] André F. Sartori, Martin Fischer, Stefan Gsell, and Matthias Schreck. In situ boron doping during heteroepitaxial growth of diamond on Ir/YSZ/Si. *Physica Status Solidi (a)*, 209(9) :1643–1650, September 2012. *Cité page 47*

[105] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. S. Rahman, M. Traeger, O. Klein, and M. Schreck. Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications. *Applied Physics Letters*, 103(15) :151905, October 2013. *3 citations pages 48, 227, et 249*

[106] Y. Ando, J. Kuwabara, K. Suzuki, and A. Sawabe. Patterned growth of heteroepitaxial diamond. *Diamond and related materials*, 13(11-12) :1975–1979, November 2004. *Cité page 48*

[107] A Y Ando, Takashi Kamano, Kazuhiro Suzuki, and Atsuhito Sawabe. Epitaxial Lateral Overgrowth of Diamonds on Iridium by Patterned Nucleation and Growth Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 :1–5, 2012. *3 citations pages 48, 49, et 208*

[108] Shun Washiyama, Seiji Mita, Kazuhiro Suzuki, and Atsuhito Sawabe. Coalescence of Epitaxial Lateral Overgrowth-Diamond on Stripe-Patterned Nucleation on Ir/MgO(001). *Applied Physics Express*, 4(9) :095502, August 2011. *Cité page 49*

[109] S. Koizumi, C.E. Nebel, and M. Nesladek. *Physics and Applications of CVD Diamond*. 2007. *Cité page 49*

[110] F. Marsolat, D. Tromson, N. Tranchant, M. Pomorski, D. Lazaro-Ponthus, C. Bassinet, C. Huet, S. Derreumaux, M. Chea, G. Boisserie, J. Alvarez, and P. Bergonzo. Diamond dosimeter for small beam stereotactic radiotherapy. *Diamond and Related Materials*, 33(null) :63–70, March 2013. *3 citations pages 51, 53, et 54*

[111] G. Palissier. Traitements thermiques : de la conception d'un four à l'étude de nanoparticules de diamant. Technical report, EiCnam, 2010. *Cité page 60*

[112] D. L. Smith and Mc Graw. *Thin film Deposition : Principles and Practice*. Hill inter edition, 1995. *Cité page 62*

[113] Bruno Chéron. *Transferts Thermiques*. Ellipses edition, 1999. *Cité page 66*

[114] F. Benedic, P. Bruno, and Ph. Pigeat. Real time optical monitoring of thin film growth by in situ pyrometry through multiple layers and effective media approximation modeling. *Applied Physics Letters*, 90(13) :134104, March 2007. *Cité page 68*

[115] S. Saada, S. Pochet, L. Rocha, J. C. Arnault, and P. Bergonzo. Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering. *Diamond and related materials*, 18(5-8) :707–712, 2009. *4 citations pages 69, 94, 95, et 176*

[116] Tranchant Nicolas, Dominique Tromson, Philippe Bergonzo, and Milos Nesladek. Single Crystal CVD Diamond Growth for Detection Device Fabrication. *MRS Proceedings*, 1039 :1039–P10–03, February 2011. *Cité page 77*

[117] S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura, and T. Muto. Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 58(10) :1036, 1991. *Cité page 78*

[118] Brian W. Sheldon, Roseann Csencsits, Janet Rankin, Rachel E. Boekenhauer, and Yuzo Shigesato. Bias-enhanced nucleation of diamond during microwave-assisted chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 75(10) :5001, May 1994. *Cité page 78*

[119] S. Pecoraro, J.C. Arnault, and J. Werckmann. BEN-HFCVD diamond nucleation on Si(111) investigated by HRTEM and nanodiffraction. *Diamond and Related Materials*, 14(2) :137–143, February 2005. *Cité page 78*

[120] Jhih-Kun Yan and Li Chang. Chemical vapour deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias-enhanced nucleation method. *Nanotechnology*, 17(22) :5544–8, November 2006. *Cité page 78*

[121] M. Schreck, T. Baur, and B. Stritzker. Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon. *Diamond and Related Materials*, 4(5-6) :553–558, May 1995. *Cité page 78*

[122] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl, and H. Nagasawa. Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 81(8) :3490, April 1997. *2 citations pages 78 et 104*

[123] A. Chavanne, J. Barjon, B. Vilquin, J. Arabski, and J.C. Arnault. Surface investigations on different nucleation pathways for diamond heteroepitaxial growth on iridium. *Diamond and Related Materials*, 22(null) :52–58, February 2012. *5 citations pages 78, 95, 118, 125, et 203*

[124] S. Gsell, M. Schreck, T. Bauer, H. Karl, G. Thorwarth, A. Bergmaier, G. Dollinger, and B. Stritzker. The nucleation centers formed during bias-enhanced nucleation of diamond on iridium : structure and stability. *Diamond and Related Materials*, 14(3-7) :328–334, March 2005. *2 citations pages 78 et 120*

[125] A. Chavanne, J.-C. Arnault, J. Barjon, and J. Arabski. Bias-enhanced nucleation of diamond on iridium : A comprehensive study of the first stages by sequential surface analysis. *Surface Science*, 605(5-6) :564–569, March 2011. *9 citations pages 78, 79, 82, 83, 125, 127, 133, 145, et 146*

[126] T Bauer. Analysis of the total carbon deposition during the bias enhanced nucleation of diamond on Ir/SrTiO3 (001) using 13C-methane. *Diamond and Related Materials*, 11(3-6) :493–498, June 2002. *3 citations pages 82, 83, et 146*

[127] L.-H. Chen, J. F. AuBuchon, A. Gapin, C. Daraio, P. Bandaru, S. Jin, D. W. Kim, I. K. Yoo, and C. M. Wang. Control of carbon nanotube morphology by change of applied bias field during growth. *Applied Physics Letters*, 85(22) :5373, November 2004. *Cité page 86*

[128] N Vaissiere, S Saada, M Bouttemy, A Etcheberry, P Bergonzo, and J C Arnault. Heteroepitaxial diamond on iridium : New insights on domain formation. *Diamond and Related Materials*, 36 :16–25, 2013. *3 citations pages 88, 263, et 278*

[129] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, and Th. Chauveau. Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis : role of microwave power density. *Diamond and Related Materials*, 5(3) :338–344, 1996. *Cité page 93*

[130] F. Schulze, O. Kisel, A. Dadgar, A. Krtschil, J. Bläsing, M. Kunze, I. Daumiller, T. Hempel, A. Diez, R. Clos, J. Christen, and A. Krost. Crystallographic and electric properties of MOVPE-grown AlGaN/GaN-based FETs on Si(001) substrates. *Journal of Crystal Growth*, 299(2) :399–403, February 2007. *Cité page 105*

[131] Wolfgang Wisniewski, Carlos André Baptista, and Christian Rüssel. Orientational changes during the surface crystallisation of cordierite from a B2O3/Al2O3/MgO/SiO2 glass. *CrystEngComm*, 14(17) :5434, July 2012. *Cité page 105*

[132] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma. Atomic control of the SrTiO3 crystal surface. *Science*, 266(5190) :1540–1542, 1994. *2 citations pages 107 et 257*

[133] Thèse de G. Niu. *Epitaxy of crystalline oxides for functional materials integration on silicon.* PhD thesis, ÉCOLE CENTRALE DE LYON, 2010. *Cité page 107*

[134] U Valbusa, C Boragno, and F Buatier de Mongeot. Nanostructuring surfaces by ion sputtering. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(35) :8153–8175, September 2002. *Cité page 116*

[135] J. Naumann, J. Osing, A.J. Quinn, and I.V. Shvets. Morphology of sputtering damage on Cu(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 388(1) :212–219, 1997. *Cité page 117*

[136] Carsten Busse, Cemal Engin, Henri Hansen, Udo Linke, Thomas Michely, and Herbert M. Urbassek. Adatom formation and atomic layer growth on Al(111) by ion bombardment : experiments and molecular dynamics simulations. *Surface Science*, 488(3) :346–366, 2001. *Cité page 117*

[137] M. Kalff, P. Šmilauer, G. Comsa, and T. Michely. No coarsening in Pt(111) homoepitaxy. 1999. *Cité page 117*

[138] Peter Sigmund. A mechanism of surface micro-roughening by ion bombardment. *Journal of Materials Science*, 8(11) :1545–1553, November 1973. *Cité page 117*

[139] E Chason and W L Chan. Kinetic Monte Carlo simulations compared with continuum models and experimental properties of pattern formation during ion beam sputtering. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21(22) :224016, June 2009. *Cité page 117*

[140] S. Rusponi, G. Costantini, C. Boragno, and U. Valbusa. Scaling Laws of the Ripple Morphology on Cu(110). *Physical Review Letters*, 81(19) :4184–4187, November 1998. *Cité page 117*

[141] DC Joy. A database on electronic solid interactionc. 2001. *2 citations pages 120 et 262*

[142] Tristan Petit, Jean-Charles Arnault, Hugues A Girard, Mohamed Sennour, Tsai-Yang Kang, Chia-Liang Cheng, and Philippe Bergonzo. Oxygen hole doping of nanodiamond. *Nanoscale*, 4(21) :6792–9, November 2012. *3 citations pages 121, 130, et 187*

[143] Tristan Petit, Jean-Charles Arnault, Hugues A. Girard, Mohamed Sennour, and Philippe Bergonzo. Early stages of surface graphitization on nanodiamond probed by x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*, 84(23) :3407, December 2011. *4 citations pages 121, 145, 147, et 148*

[144] Constant L., Speisser C., and Le Normand F. HFCVD diamond growth on Cu(1 1 1). Evidence for carbon phase transformations by in situ AES and XPS. *Surface Science*, 387(1) :16, 1997. *5 citations pages 123, 124, 127, 141, et 194*

[145] J.C. Lascovich, R. Giorgi, and S. Scaglione. Evaluation of the sp2/sp3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. *Applied Surface Science*, 47(1) :17–21, January 1991. *Cité page 124*

[146] M. Schreck. http ://www-norhdia.gsi.de/talks/4th/M_Schreck.pdf, 2008. *Cité page 127*

[147] Ricardo S. Sussmann. *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. 2009. *2 citations pages 128 et 149*

[148] Atsuhito Sawabe, Hideo Fukuda, Tosiyuki Suzuki, Yuichi Ikuhara, and Tetsuya Suzuki. Interface between CVD diamond and iridium films. *Surface Science*, 467(1-3) :L845–L849, November 2000. *Cité page 128*

[149] Wayne S. Stanko and John C. Angus. Reaction rate of hydrogen with diamond powder. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 14(2) :223–224, April 1969. *Cité page 129*

[150] Seiichiro Matsumoto, Yoichiro Sato, Masayuki Tsutsumi, and Nobuo Setaka. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *Journal of Materials Science*, 17(11) :3106–3112, November 1982. *Cité page 129*

[151] H A Girard, J C Arnault, S Perruchas, S Saada, T Gacoin, J P Boilot, and P Bergonzo. Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD : A new route toward organic functionalization. *Diamond and Related Materials*, 19(7-9) :1117–1123, 2010. *Cité page 130*

[152] Charles Agnès, Sébastien Ruffinatto, Emma Delbarre, André Roget, Jean-Charles Arnault, Franck Omnès, and Pascal Mailley. New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 16 :012001, November 2010. *Cité page 130*

[153] E. Vanhove, J. de Sanoit, J. C. Arnault, S. Saada, C. Mer, P. Mailley, P. Bergonzo, and M. Nesladek. Stability of H-terminated BDD electrodes : an insight into the influence of the surface preparation. *physica status solidi (a)*, 204(9) :2931–2939, September 2007. *Cité page 130*

[154] F. Maier, M. Riedel, B. Mantel, J. Ristein, and L. Ley. Origin of Surface Conductivity in Diamond. *Physical Review Letters*, 85(16) :3472–3475, October 2000. *Cité page 130*

[155] J. van der Weide, Z. Zhang, P. Baumann, M. Wensell, J. Bernholc, and R. Nemanich. Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface. *Physical Review B*, 50(8) :5803–5806, August 1994. *Cité page 130*

[156] M. Itoh and H. Kawarada. Fabrication and characterization of metal-semiconductor field-effect transistor utilizing diamond surface-conductive layer. *Japanese journal of applied physics*, 34(9A) :4677–4681. *Cité page 130*

[157] Jose a Garrido, Andreas Härtl, Markus Dankerl, Andreas Reitinger, Martin Eickhoff, Andreas Helwig, Gerhard Müller, and Martin Stutzmann. The surface conductivity at the diamond/aqueous electrolyte interface. *Journal of the American Chemical Society*, 130(12) :4177–81, March 2008. *Cité page 130*

[158] D. Ballutaud, N. Simon, H. Girard, E. Rzepka, and B. Bouchet-Fabre. Photoelectron spectroscopy of hydrogen at the polycrystalline diamond surface. *Diamond and Related Materials*, 15(4-8) :716–719, April 2006. *Cité page 130*

[159] Fundamentals XPS data from pure elements. *XPS International*, 1999. *2 citations pages 132 et 274*

[160] H A Girard, T Petit, S Perruchas, T Gacoin, C Gesset, J C Arnault, and P Bergonzo. Surface properties of hydrogenated nanodiamonds : a chemical investigation. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(24) :11517–23, June 2011. *Cité page 132*

[161] J D Rogers, V S Sundaram, G G Kleiman, S G C Castro, R A Douglas, and A C Peterlevitz. High resolution study of the M 45 N 67 N 67 and M 45 N 45 N 67 Auger transitions in the 5d series. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 12(9) :2097–2102, September 1982. *Cité page 140*

[162] A. Laikhtman, A. Lafosse, Y. Le Coat, R. Azria, and A. Hoffman. Interaction of water vapor with bare and hydrogenated diamond film surfaces. *Surface Science*, 551(1) :99–105, 2004. *Cité page 145*

[163] Iva Šrut, Vesna Mikšić Trontl, Petar Pervan, and Marko Kralj. Temperature dependence of graphene growth on a stepped iridium surface. *Carbon*, 56 :193–200, 2013. *Cité page 147*

[164] R. van Gastel, A. T. N'Diaye, D. Wall, J. Coraux, C. Busse, F. J. Meyer zu Heringdorf, N. Buckanie, M. Horn von Hoegen, T. Michely, and B. Poelsema. Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets. July 2009. *Cité page 147*

[165] Jonathan Cebik, John K McDonough, Filipe Peerally, Rene Medrano, Ioannis Neitzel, Yury Gogotsi, and Sebastian Osswald. Raman spectroscopy study of the nanodiamond to carbon onion transformation. *Nanotechnology*, 24(20) :205703, May 2013. *2 citations pages 147 et 148*

[166] A M Panich, A I Shames, N A Sergeev, M Olszewski, J K Mcdonough, V N Mochalin, and Y Gogotsi. Nanodiamond graphitization : a magnetic resonance study. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 25(24) :245303, June 2013. *Cité page 147*

[167] Yuejiang Liang, Thomas Meinhardt, Gerald Jarre, Masaki Ozawa, Pavo Vrdoljak, Achim Scholl, Friedrich Reinert, and Anke Krueger. Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1) :23–30, 2011. *2 citations pages 147 et 148*

[168] A.M. Panich. Properties of Bulk and Nanomaterials as Seen by Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing*, 2(2) :6, 2012. *Cité page 148*

[169] C. Sarrieu. *Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades et optimisation de l'interface.* PhD thesis, Institut national polytechnique de Lorraine, 2011. *Cité page 154*

[170] Cyril Sarrieu, Elizabeth Bauer-Grosse, and Silvère Barrat. Influence of silicon carbide interlayer evolution on diamond heteroepitaxy during bias enhanced nucleation on silicon substrates. *Diamond and Related Materials*, 20(8) :1246–1249, 2011. *Cité page 154*

[171] Samuel Saada, Jean-Charles Arnault, Licinio Rocha, and Philippe Bergonzo. Synthesis of sub-micron diamond films on Si(100) for thermal applications by BEN-MPCVD. *MRS Proceedings*, 956 :0956–J08–02, February 2011. *Cité page 154*

[172] M. Tomellini, R. Polini, and V. Sessa. A model kinetics for nucleation at a solid surface with application to diamond deposition from the gas phase. *Journal of applied physics*, 70(12) :7573–7578, 1991. *Cité page 158*

[173] R Polini. Analysis of size distribution functions of diamond crystallites formed in the early stages of chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, 4(12) :1311–1316, November 1995. *Cité page 159*

[174] X. Jiang, W. Zhang, and C.P. Klages. Effects of ion bombardment on the nucleation and growth of diamond films. *Physical Review B*, 58(11) :7064, September 1998. *2 citations pages 159 et 183*

[175] R. Stockel, K. Janischowsky, S. Rohmfeld, J. Ristein, M. Hundhausen, and L. Ley. Growth of diamond on silicon during the bias pretreatment in chemical vapor deposition of polycrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 79(2) :768, 1996. *Cité page 168*

[176] http ://rsbweb.nih.gov/ij/docs/menus/analyze.html. *2 citations pages 171 et 172*

[177] Y. C. Chen, X. Y. Zhong, A. R. Konicek, D. S. Grierson, N. H. Tai, I. N. Lin, B. Kabius, J. M. Hiller, A. V. Sumant, R. W. Carpick, and O. Auciello. Synthesis and characterization of smooth ultrananocrystalline diamond films via low pressure bias-enhanced nucleation and growth. *Applied Physics Letters*, 92(13) :133113, 2008. *Cité page 183*

[178] T. D. Corrigan, A. R. Krauss, D. M. Gruen, O. Auciello, and R. P. H. Chang. Low Temperature Growth of Ultra-Nanocrystalline Diamond on Glass Substrates for Field Emission Applications. *MRS Proceedings*, 593 :233, February 2011. *Cité page 183*

[179] Debabrata Pradhan and I Nan Lin. Grain-size-dependent diamond-nondiamond composite films : characterization and field-emission properties. *ACS applied materials & interfaces*, 1(7) :1444–50, July 2009. *3 citations pages 183, 184, et 194*

[180] Andrea Carlo Ferrari and John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 362(1824) :2477–512, November 2004. *Cité page 184*

[181] Diane S. Knight and William B. White. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4(02) :385–393, April 1989. *Cité page 184*

[182] Marc Chaigneau, Gennaro Picardi, Hugues a. Girard, Jean-Charles Arnault, and Razvigor Ossikovski. Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6) :955, June 2012. *Cité page 184*

[183] M. Mermoux. Poster Hasselt SBDD XVIII. 2013. *Cité page 185*

[184] Stuart Turner, Oleg I. Lebedev, Olga Shenderova, Igor I. Vlasov, Jo Verbeeck, and Gustaaf Van Tendeloo. Determination of Size, Morphology, and Nitrogen Impurity Location in Treated Detonation Nanodiamond by Transmission Electron Microscopy. *Advanced Functional Materials*, 19(13) :2116–2124, July 2009. *Cité page 187*

[185] Kuang-Yau Teng, Huang-Chin Chen, Gaung-Chin Tzeng, Chen-Yau Tang, Hsiu-Fung Cheng, and I-Nan Lin. Bias-enhanced nucleation and growth processes for improving the electron field emission properties of diamond films. *Journal of Applied Physics*, 111(5) :053701, March 2012. *3 citations pages 187, 189, et 194*

[186] Kehui Wu, E. G. Wang, Z. X. Cao, Z. L. Wang, and X. Jiang. Microstructure and its effect on field electron emission of grain-size-controlled nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, 88(5) :2967, September 2000. *Cité page 188*

[187] X. Y. Zhong, Y. C. Chen, N. H. Tai, I. N. Lin, J. M. Hiller, and O. Auciello. Effect of pretreatment bias on the nucleation and growth mechanisms of ultrananocrystalline diamond films via bias-enhanced nucleation and growth : An approach to interfacial chemistry analysis via chemical bonding mapping. *Journal of Applied Physics*, 105(3) :034311, February 2009. *Cité page 188*

[188] A. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20) :14095–14107, May 2000. *Cité page 188*

[189] M S Jung, Y K Ko, D H Jung, D H Choi, H T Jung, J N Heo, B H Sohn, Y W Jin, and J Kim. Electrical and field-emission properties of chemically anchored single-walled carbon nanotube patterns. *Appl. Phys. Lett.*, 87(1) :13114, 2005. *Cité page 188*

[190] M. Tordjman, A. Bolker, C. Saguy, E. Baskin, P. Bruno, DM. Gruen, and R. Kalish. Reversible Switch Memory Effect in Hydrogen-Terminated Ultrananocrystalline Diamond, 2012. *2 citations pages 189 et 195*

[191] T. Petit. *Modifications de surface des nanodiamants : compréhension des mécanismes dâéchanges électroniques et mise en évidence dâun effet thérapeutique*. PhD thesis, 2012. *Cité page 190*

[192] E. Minoux. *Etude et développement de sources électroniques à émission de champ à base de nanotubes de carbone. Application aux tubes hyperfréquences.* PhD thesis, Ecole Polytechnique, 2006. *2 citations pages 191 et 192*

[193] Kehui Wu, E. G. Wang, and Z. X. Cao. Microstructure and its effect on field electron emission of grain-size-controlled nanocrystalline diamond films. *Journal of applied physics*, 88(5) :2967–2974, 2000. *Cité page 194*

[194] P.T. Joseph, N.H. Tai, Y.F. Cheng, C.Y. Lee, H.F. Cheng, and I.N. Lin. Growth and electron field emission properties of ultrananocrystalline diamond on silicon nanostructures. *Diamond and Related Materials*, 18(2-3) :169–172, February 2009. *Cité page 194*

[195] A. Tallaire, A. T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M. E. Newton, A. M. Edmonds, and R. J. Cruddace. Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition, October 2006. *Cité page 202*

[196] C. Descamps, D. Tromson, M.J. Guerrero, C. Mer, E. Rzepka, M. Nesladek, and P. Bergonzo. Nitrogen-doped diamond : Thermoluminescence and dosimetric applications. *Diamond and Related Materials*, 15(4) :833–837, 2006. *Cité page 202*

[197] A M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond - A Data Handbook*. Springer edition, 2000. *Cité page 203*

[198] I. Kiflawi and A. R. Lang. Linearly polarized luminescence from linear defects in natural and synthetic diamond. *Philosophical Magazine*, 30(1) :219–223, July 1974. *Cité page 203*

[199] D. Takeuchi, H. Watanabe, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, T. Sekiguchi, and K. Kajimura. Origin of band-A emission in diamond thin films. *Physical Review B*, 63(24) :245328, June 2001. *Cité page 203*

[200] A M. Zaitsev. *Optical properties of diamond A data handbook.* 2000. *2 citations pages 209 et 228*

[201] R.M. Erasmus, J.D. Comins, V. Mofokeng, and Z. Martin. Application of Raman spectroscopy to determine stress in polycrystalline diamond tools as a function of tool geometry and temperature. *Diamond and Related Materials*, 20(7) :907–911, 2011. *Cité page 209*

[202] N. Habka, J. Barjon, A. Lazea, and K. Haenen. Stress in (110)-textured phosphorus-doped polycrystalline diamond studied by Raman and cathodoluminescence spectroscopies. *Journal of Applied Physics*, 107(10) :103531, May 2010. *Cité page 209*

[203] G. Bogdan, M. Nesládek, J. D'Haen, K. Haenen, and M. D'Olieslaeger. Freestanding (100) homoepitaxial CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 15(4) :508–512, 2006. *Cité page 219*

[204] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, and A. Gicquel. Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films : effect of growth parameters. *Diamond and Related Materials*, 14(3) :249–254, 2005. *2 citations pages 219 et 220*

[205] a. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor, and R. Abrams. Secondary electron emission from diamond surfaces. *Journal of Applied Physics*, 82(4) :1860, 1997. *Cité page 221*

[206] S.J. Charles, J.W. Steeds, D.J.F. Evans, and J.E. Butler. Real and apparent grain sizes in chemical vapor deposited diamond. 2003. *Cité page 221*

[207] A. Tallaire, J. Barjon, O. Brinza, J. Achard, F. Silva, V. Mille, R. Issaoui, A. Tardieu, and A. Gicquel. Dislocations and impurities introduced from etch-pits at the epitaxial growth resumption of diamond. *Diamond and Related Materials*, 20(7) :875–881, 2011. *Cité page 221*

[208] A. Tallaire, M. Kasu, K. Ueda, and T. Makimoto. Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films. *Diamond and Related Materials*, 17(1) :60–65, 2008. *Cité page 221*

[209] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt, and A. Gicquel. Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H2 / O2 plasma etching treatment. *physica status solidi (a)*, 209(9) :1715–1720, September 2012. *Cité page 222*

[210] N.Tranchant. *Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements.* PhD thesis, INSA de Rennes, 2008. *4 citations pages 222, 223, 231, et 232*

[211] A. Haouni, M. Mermoux, M. Marcus, L. Abello, and G. Lucazeau. Confocal Raman imaging for the analysis of CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 8 :657–662, 1999. *Cité page 228*

[212] J. Michler, M. Mermou, Y. von Kanenel, A. Haouni, G. Lukazeau, and E. Blank. Residual stress in diamond films : origins and modelling. *Thin Solid Films*, 357 :189–201, 1999. *Cité page 228*

[213] W. Shockley. Currents to Conductors Induced by a Moving Point Charge. *Journal of Applied Physics*, 9(10) :635, October 1938. *Cité page 231*

[214] Simon Ramo. Currents induced by electron motion. *Proceedings of the IEEE*, 27 :584–585, 1939. *Cité page 231*

[215] M.J. Guerrero Waryn. *Evaluation des performances du diamant syntheetique pour la realisation de chambres a ionisation en vue d'une utilisation en radiotherapie.* PhD thesis, Universite Toulouse III, 2005. *2 citations pages 236 et 239*

[216] Dominique Tromson. *Etude de l'influence des defauts sur les proprietes de detection du diamant.* PhD thesis, Université Paris 7, 2000. *3 citations pages 236, 239, et 241*

[217] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Descamps, H. Hamrita, C. Mer, N. Tranchant, and M. Nesladek. Improving diamond detectors : A device case. *Diamond and Related Materials*, 16(4) :1038–1043, 2007. *2 citations pages 236 et 241*

[218] C. Manfredotti. CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications. *Diamond and Related Materials*, 14(3) :531–540, 2005. *Cité page 237*

[219] Zeiss. http ://www.optronik.com/usrfile/products/1289214348s.pdf. *Cité page 260*

[220] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J.R. Michael. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York, kluwer aca edition, 2003. *2 citations pages 261 et 262*

[221] B. Rezek, C. Sauerer, C. E. Nebel, M. Stutzmann, J. Ristein, L. Ley, E. Snidero, and P. Bergonzo. Fermi level on hydrogen terminated diamond surfaces. *Applied Physics Letters*, 82(14) :2266, April 2003. *Cité page 271*

[222] M. P. Seah. Scattering in electron spectrometers, diagnosis and avoidance. I. Concentric hemispherical analysers. *Surface and Interface Analysis*, 20(11) :865–875, October 1993. *Cité page 271*

Communications personnelles

Publications

– **N. Vaissiere**, S. Saada, M. Bouttemy, A. Etcheberry, P. Bergonzo, J.C. Arnault : « Heteroepitaxial diamond on iridium : New insights on domain formation », *Diamond and Related Materials*, 36 (2013) 1625.

– Quatre articles en préparation :
-Etude séquentielle par analyse XPS et exposition plasma de l'iridium pour la mise en évidence de nuclei de diamant stable après l'étape BEN ;
-Etude de l'évolution des domaines au cours du temps de BEN par analyses d'images ;
-Analyses simultanées de la topographie et les défauts structuraux par variations de contraste au MEB d'un cristal de diamant ;
-Mousse de diamant : nouveau matériau carboné synthétisé sous polarisation.

Communications orales

Communications internationales

– **N. Vaissiere**, S. Saada, P. Bergonzo, J-C. Arnault, « 2D Expansion of Domains on the Iridium Surface », *Materials Research Society 2013* à Boston, USA.

– **N. Vaissiere**, S. Saada, J-C. Arnault, M. Bouttemy, A. Etcheberry, P. Bergonzo, « How hydrogen plasma can reveal diamond nuclei on iridium ? », *International Conference on Diamond and Carbon Materials 2013* au Lac de Garde, Italie.

– **N. Vaissiere**, S. Saada, J-C. Arnault, M. Bouttemy, A. Etcheberry, P. Bergonzo, « Heteroepitaxial diamond on iridium : new experimental results on domains formation », *International Conference on Diamond and Carbon Materials 2012* à Grenade, Espagne.

Communications nationales

– **N. Vaissiere**, Présentation du sujet de thèse « Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie », *GDR 2011* à Autrans, France.

Posters

– **N. Vaissiere**, S. Saada, J-C. Arnault, P. Bergonzo, « Nucléation du diamant hétéroépitaxié sur iridium », *Les journées Surfaces Interfaces 2013* à Orléans, France.

– **N. Vaissiere**, S. Saada, J-C. Arnault, P. Bergonzo, « Heteroepitaxial diamond nucleation on iridium : sequential investigation of domains formation », *The 17th International Hasselt Diamond Workshop on CVD diamond 2012* à Hasselt, Belgique.

Proposals

– Campagne de mesure au synchrotron Soleil, Saint-Aubin, France : « Heteroepitaxial diamond homogeneity investigations with correlated XBIC and XRD measurements : application to detection » réalisée du 8 au 13 Octobre 2013 sur la ligne de lumière DiffAbs.

Résumé

Cette thèse vise à maitriser la synthèse MPCVD de films hétéroépitaxiés de diamant de haute qualité cristalline sur substrat d'iridium pour la réalisation de dosimètres en radiothérapie. Cet objectif nous a conduits à élaborer la couche d'iridium épitaxiée sur des substrats $SrtiO_3$ (001). Un bâti sous vide équipé d'un canon à électrons a donc été développé et calibré. Les couches obtenues ont été caractérisées par DRX et présentent une qualité structurale équivalente à l'état de l'art. Le procédé de nucléation (BEN) - MPCVD induit sur la surface de l'iridium des « domaines » spécifiques à la nucléation du diamant sur iridium. Un travail important a été mené sur l'optimisation du (BEN) - MPCVD de façon à obtenir un procédé fiable et reproductible pour obtenir des « domaines » homogènes sur une surface de 5x5mm^2 d'Ir/$SrtiO_3$. Des études de caractérisation de surface (MEB, XPS, AES) des « domaines » nous ont permis de dresser leur carte d'identité chimique et morphologique. Nous démontrons ainsi qu'ils contiennent des nuclei de diamant. De plus, la propagation de ces « domaines » semble suivre des directions préférentielles [110] induites par l'épitaxie de l'iridium au cours du temps durant l'étape de (BEN)-MPCVD. A partir de ces résultats, des films de diamant hétéroépitaxiés autosupportés de 100μm ont été élaborés. La corrélation entre la qualité cristalline du diamant hétéroépitaxié et sa réponse en détection a été menée avec l'équipe dosimétrie du LCD. Des inhomogénéités de la structure cristalline due à la présence de défauts structuraux ont été mises en évidence. Afin d'étudier localement ces échantillons, une campagne de mesure par microfaisceau X a été réalisée sur la ligne Diffabs du Synchrotron Soleil. L'assemblage des différentes connaissances acquises lors de cette thèse a permis de fabriquer et de caractériser un premier détecteur à base de diamant hétéroépitaxié au LCD.

Mots clefs : Diamant, Hétéroépitaxie, CVD, Surface, Iridium, XPS, XRD, MEB, Détection.

Abstract

This thesis aims to master the MPCVD synthesis of heteroepitaxial diamond films of high crystalline quality on iridium substrate for radiotherapy dosimeters. This objective has led us to develop the epitaxial iridium layer grown on $SrtiO_3$ substrates (001). A vacuum frame equipped with an electron gun has been developed and calibrated. The obtained layers characterized by XRD, possess a structural quality equivalent to the state of the art/in literature. Bias Enhanced Nucleation (BEN)-MPCVD induces nucleation of « domains » on the iridium surface, according a unique nucleation pathway. Significant work has been conducted on (BEN)-MPCVD optimization to obtain a reliable and reproducible method for generating homogeneous « domains » on a surface of 5x5mm^2. Combined characterizations (SEM, XPS, AES) of « domains » surface enabled us to establish the identity card of their chemical and morphological properties. We demonstrate that they contain diamond nuclei. In addition, the temporal expansion of these « domains » seems to follow preferential directions <110> of iridium lattice during the (BEN)-MPCVD stage. From these results, self-supported heteroepitaxial diamond films 100μm thick have been grown. The correlation between their crystalline quality and their detection response was conducted with the LCD dosimeter team. The inhomogeneities in the crystal structure due to structural defects have been identified. To study more locally these samples, a measurement campaign was carried out by microbeam X on the DIFFABS line at Soleil Synchrotron. The combination of the different knowledges acquired during this thesis has allowed the fabrication and characterization of the first detector based on heteropitaxial diamond at the LCD laboratory.

Keywords : Diamond, Heteroepitaxy, CVD, Surface, Iridium, XPS, XRD, SEM, detection.