



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements

Nicolas Tranchant

► **To cite this version:**

Nicolas Tranchant. Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2008. Français. NNT : 2008ISAR0001 . tel-02269323

**HAL Id: tel-02269323**

**<https://hal.science/tel-02269323>**

Submitted on 22 Aug 2019

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

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

# THÈSE

présentée

devant l'Institut National des Sciences Appliquées de  
Rennes

par Mr **Nicolas TRANCHANT**

en vue de l'obtention du

**Doctorat**

*Spécialité* : Physique et optoélectronique

## **Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements**

Directeurs de thèse :

Mr J. EVEN

Mr M. NESLADEK

Date, heure et lieu de soutenance :

31 janvier 2008, 14h00, Saclay

Membres du jury :

BARRAT, Silvère, Professeur des Universités à l'ENSMN (Rapporteur)

KLEIDER, Jean-Paul, Directeur de Recherches au CNRS (Rapporteur)

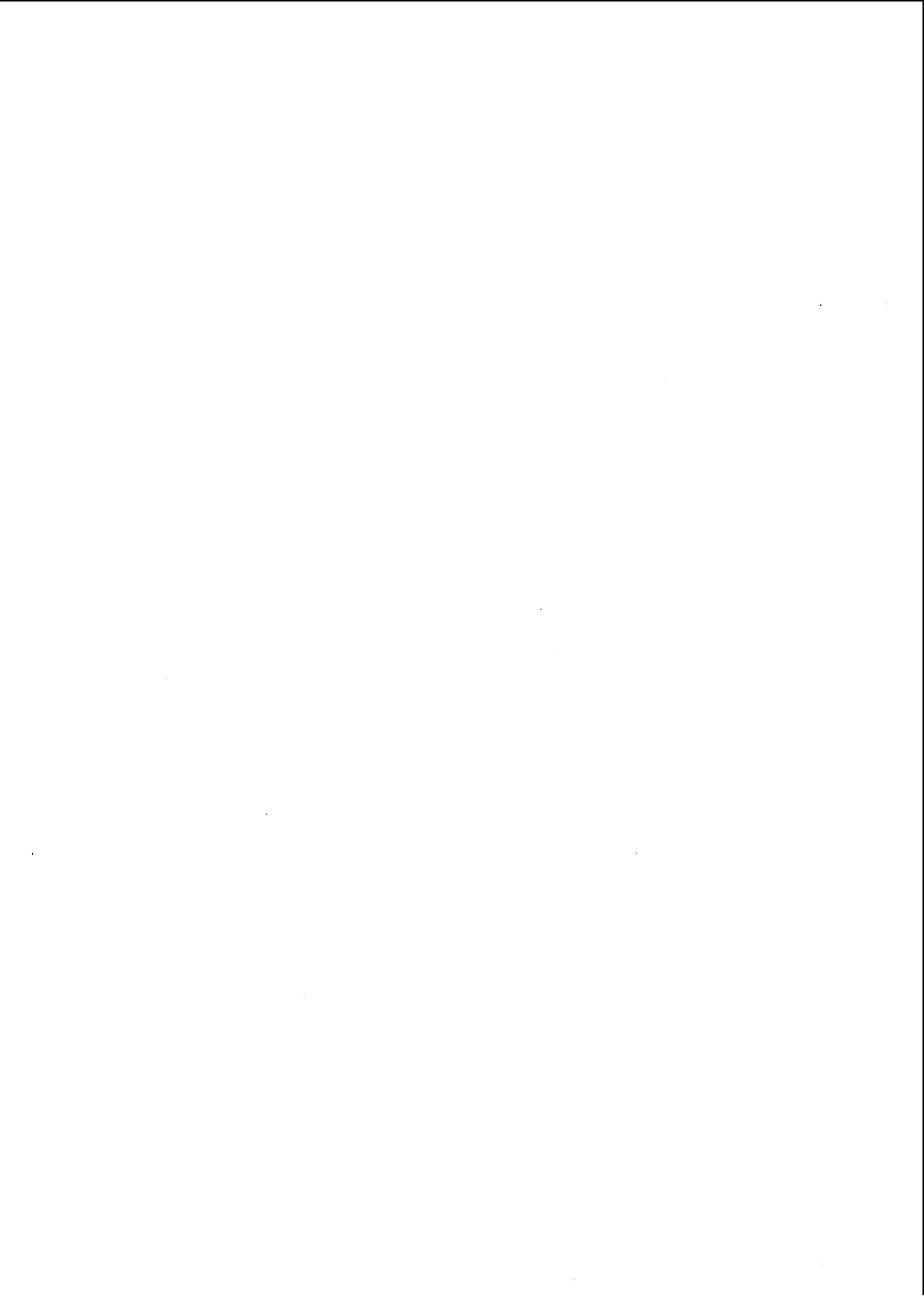
BERGONZO, Philippe, Docteur en Physique au CEA-LIST

EVEN, Jacky, Professeur des Universités à l'INSA de Rennes

NESLADEK, Milos, Professeur à l'université d'Hasselt

ROCH, Jean-François, Professeur des Universités à l'ENS Cachan

SELLIN, Paul, Reader à l'université de Surrey



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>1</b>
<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Contexte et objectifs de l'étude</b>	<b>9</b>
1.1 Présentation des propriétés du diamant . . . . .	10
1.2 Procédés de croissance . . . . .	17
1.3 Domaines d'application . . . . .	22
1.4 Contexte de l'étude . . . . .	25
1.5 Les enjeux de la croissance homoépitaxiale . . . . .	29
1.6 Conclusion . . . . .	34
<b>2 Procédé de croissance</b>	<b>35</b>
2.1 Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline . . . . .	36
2.1.1 Présentation du bâti de croissance CVD utilisé . . . . .	36
2.1.2 Optimisation géométrique du porte-substrat . . . . .	40
2.2 Caractérisation du plasma haute densité utilisé pour la croissance mono-cristalline . . . . .	46
2.2.1 Émission plasma : principe et ionisation des espèces . . . . .	46
2.2.2 Détection d'impuretés dans la phase vapeur . . . . .	48
2.2.3 Influence de la teneur en méthane . . . . .	49
2.2.4 Détermination de la température électronique du plasma . . . . .	53
2.3 Contrôle des précurseurs gazeux et de la présence d'impuretés . . . . .	57
2.3.1 Dispositif expérimental mis en place pour la détermination des temps de séjour . . . . .	57
2.3.2 Étude du comportement hydrodynamique du réacteur de croissance . . . . .	59
2.3.3 Modélisation de l'écoulement des gaz au réacteur de crois- sance de type ASTEX . . . . .	62
2.3.4 Qualité du vide et des gaz . . . . .	68
2.3.5 Mise en place d'un système de purges . . . . .	69
2.4 Conclusion . . . . .	72
<b>3 Élaboration et caractérisation de films de diamant hautement   orientés</b>	<b>73</b>
3.1 Caractérisation des substrats . . . . .	74

3.1.1	Étude de la morphologie du substrat . . . . .	74
3.1.2	Teneur en impuretés . . . . .	76
3.1.3	Étude de la surface du substrat . . . . .	85
3.2	Optimisation du substrat pour la croissance monocristalline . . .	88
3.2.1	Nettoyage chimique des substrats . . . . .	88
3.2.2	Croissance homoépitaxiale réalisée sur substrats bruts . . .	90
3.2.3	Pré-traitement des substrats avant croissance . . . . .	92
3.3	Optimisation des conditions de croissance . . . . .	99
3.3.1	Vitesse de croissance . . . . .	99
3.3.2	Qualité cristalline . . . . .	103
3.3.3	Rugosité de surface . . . . .	111
3.4	Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline . . . . .	114
3.4.1	Étude et maîtrise de la morphologie des cristaux . . . . .	114
3.4.2	Introduction à la croissance séquentielle . . . . .	122
3.5	Conclusion . . . . .	130
<b>4</b>	<b>Conception et analyse de détecteurs en diamant mono-cristallin</b>	<b>131</b>
4.1	Réalisation et réponse d'un détecteur sous rayonnement . . . . .	132
4.1.1	Dispositif de détection . . . . .	132
4.1.2	Différentes sources d'interaction rayonnement-diamant . .	134
4.1.3	Formation et collection du signal dans un détecteur . . . .	135
4.2	Incidence des électrodes sur la réponse du détecteur . . . . .	141
4.2.1	Influence de la nature des contacts sur la photo-réponse des détecteurs . . . . .	141
4.2.2	Importance de l'état de surface . . . . .	142
4.2.3	Réponse obtenue sous irradiation gamma . . . . .	144
4.3	Appréciation de la résolution en énergie des détecteurs . . . . .	149
4.3.1	Système d'acquisition . . . . .	149
4.3.2	Imagerie de l'homogénéité des propriétés de détection sous faisceau de protons . . . . .	153
4.3.3	Étude de l'influence des paramètres de croissance sur la ré- ponse . . . . .	160
4.4	Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin syn- thétisés . . . . .	165
4.4.1	Présentation des systèmes d'acquisition et de la méthode retenue . . . . .	165
4.4.2	Étude de l'influence des paramètres de croissance et de la qualité cristalline sur la réponse . . . . .	171
4.4.3	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la tem- pérature . . . . .	175
4.5	Conclusion . . . . .	180
<b>5</b>	<b>Application du diamant monocristallin aux mesures de détection</b>	<b>181</b>
5.1	Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence . . . . .	182
5.1.1	Conditions expérimentales et procédure de mesure . . . . .	182
5.1.2	Caractérisation des échantillons avant irradiation . . . . .	182

5.1.3	Étude de la tenue au rayonnement en fonction du type de convertisseur employé . . . . .	187
5.1.4	Caractérisations des échantillons après irradiation . . . . .	191
5.1.5	Caractérisations après recuit thermique . . . . .	202
5.2	Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel . . . . .	204
5.2.1	Dispositifs expérimentaux . . . . .	205
5.2.2	Détermination des conditions de fonctionnement et choix des détecteurs . . . . .	206
5.2.3	Résolution temporelle des diamants . . . . .	208
5.2.4	Sensibilité des détecteurs . . . . .	210
5.2.5	Conclusion . . . . .	212
5.3	Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie . . . . .	214
5.3.1	Étude préliminaire de la réponse des détecteurs . . . . .	214
5.3.2	Tests sous accélérateur médical . . . . .	217
5.3.3	Conclusion . . . . .	224
5.4	Conclusion . . . . .	226
	<b>Conclusion</b>	<b>227</b>
	<b>A Étude morphologique d'un cristal</b>	<b>241</b>
	<b>B Les différents types de croissance d'un cristal</b>	<b>243</b>
	<b>C Étude de la réponse d'un photo-détecteur en diamant sous irradiation</b>	<b>245</b>
	<b>D Évaporateur à bombardement électronique</b>	<b>249</b>
	<b>E Origine et formation du bruit dans les photo-détecteurs</b>	<b>251</b>



# Remerciements

Premièrement je remercie Mr Alain Pluquet pour m'avoir accueilli au sein de la Direction de la Recherche Technologique du CEA ainsi que Laurent Disdier pour son accueil dans le service (SSTM) son intérêt ainsi que son application dans mes travaux de doctorat.

Je tiens également à remercier les différentes personnes du jury qui se sont déplacées et surtout intéressées à mes travaux de thèse. Elles ont grandement contribué à améliorer la qualité de ce manuscrit de par leurs remarques.

Tout d'abord merci à Mr Jean-François Roch pour avoir présidé mon jury de thèse. Je remercie Mr Silvère Barrat et Mr Jean-Paul Kleider pour leur relecture attentive de mon manuscrit et les échanges qui s'en sont suivis. J'envoie également mes remerciements à Mr Jacky Even et Mr Nesladek pour avoir suivi mes travaux pendant ces trois années. Je remercie tout particulièrement Mr Philippe Bergonzo pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire (LCD) mais aussi pour m'avoir donné l'opportunité de participer à de nombreuses conférences et surtout pour ses coups de mains et conseils me permettant d'avancer plus efficacement dans mon travail de thèse et la rédaction de ce manuscrit. Enfin, merci à Paul Sellin pour m'avoir accueilli au sein de l'université de Surrey pour y effectuer des expérimentations et de s'être déplacé lors de ma soutenance.

Je tiens maintenant à remercier les différentes personnes permanentes du laboratoire qui ont contribué à rendre ces trois années fructueuses tant en terme de résultats qu'humainement. Tout d'abord Soline, pour sa gentillesse et son soutien lors de ma thèse. Mais aussi, Anne-Marie pour sa bonne humeur et son langage aussi subtil que raffiné. Merci à Céline pour son amitié, pour avoir été capable de supporter mon tempérament pausé et pour m'avoir fait découvrir l'équitation. Christine pour sa gentillesse ainsi que son aide et sa complicité concernant la croissance monocristalline. Je remercie Dominique pour les très bonnes heures passées à la fois en manipulations et en conférences (ainsi qu'au laboratoire bien sûr). Mais aussi Vesna pour sa gentillesse et pour m'avoir fait découvrir des liquides biologiques surprenants.

Mes remerciements vont également à Jean-Charles pour ses explications, sa patience et ses conseils précieux durant ces trois années mouvementées. A Loïc pour avoir su contenir sa co-bureau. Merci également à Bertrand bien sûr pour avoir égayé les fins de soirée au laboratoire mais aussi pour les nombreux coups de main et sa bonne humeur communicative. Jacques pour son soutien ainsi que

son exubérance et les bons moments en découlant. Thierry pour sa bonne humeur également ainsi que sa disponibilité et sa passion pour le foot. Hassen pour les heures passées en manipulations et sa disponibilité pour résoudre les difficultés techniques. Patrick pour les nombreux dépannages mécaniques et sa disponibilité. Stéphane pour ses conseils, son soutien et son dynamisme. Licinio pour sa patience malgré les nombreuses pertes que j'ai occasionnées sur ses pointes AFM ainsi que sa gentillesse. Samuel pour ses conseils avisés sur les explications scientifiques à tenir, ses conseils, son dynamisme et les bons moments passés au DRECAM. Pour terminer avec les personnes du laboratoire, Emmanuel pour sa bonne humeur ainsi que son soutien.

Je voudrais remercier maintenant les différentes personnes non permanentes que j'ai pu croiser au laboratoire et qui ont égayées ces trois années. Tout d'abord Caroline pour les bons moments passés, son soutien, ses explications ainsi que son amitié. Mais aussi Marie-Joséphine pour m'avoir fait découvrir le laboratoire et le monde du diamant. Emilie en tant que co-bureau ainsi que son soutien pendant cette dernière année.

Je voudrai remercier Olivier pour avoir été mon co-bureau pendant la première moitié de mon doctorat et avoir égayé mes journées avec ses histoires et ses coups de main lorsque le temps jouait contre nous. Matthieu pour les bons moments passés, son amitié ainsi que ses conseils et son expérience sur le déroulement d'un doctorat et le fait qu'il m'a redonné le goût de la chimie. Enfin, Thierry même s'il est arrivé tardivement au laboratoire pour ses histoires, sa bonne humeur et ses conseils. Rodolphe et Fabien pour les bons moments ainsi que leur compagnie.

Pour terminer, j'aimerais remercier Mathias pour ces presque trois années passées en sa compagnie en tant que co-bureau mais aussi en tant qu'ami. Ses nombreuses "boulettes" quasi-quotidienne me manqueront ainsi que ses nombreuses aventures impossibles pour la plupart d'entre nous. Je voudrais également le remercier pour sa générosité et sa bonne humeur qui en ont fait un excellent co-bureau, pour ses différentes passions qu'il a partagé avec moi mais aussi avec l'ensemble du laboratoire.

Cette liste ne serait pas complète sans les personnes extérieures au laboratoire qui m'ont aidé et avec qui j'ai pu tester et améliorer les détecteurs synthétisés au cours de mon doctorat. Tout d'abord Anna Bogdan pour les discussions et les nombreux échanges que nous avons pu avoir concernant la croissance monocristalline. Merci également à Aurélie Isambert pour le temps qu'elle a consacré aux mesures du diamant monocristallin en tant que dosimètre à l'IGR. Un grand merci également à Annika Lohstroh pour sa gentillesse et son énergie lors de sa campagne de mesures réalisée à l'université de Surrey. Enfin, Monika Rebisz pour sa gentillesse, les bons moments passés ainsi que, les mesures de TSC effectuées à GSI.

Je voudrai remercier pour l'énergie ainsi que le temps consacré aux expériences de temps de vol, Andrey Bogdan ainsi que Michal Pomorski. Enfin, Fabien Moignau pour le temps consacré ainsi que les bons moments passés à tester les détecteurs en tant que dosimètre.

Pour terminer, je tiens à remercier les différentes personnes que j'ai pu côtoyer lors de mon doctorat telles que les personnes que j'ai rencontré à la section sportive. Enfin, les personnes que j'aurai pu oublier de citer dans cette liste qui est loin d'être exhaustive.



# Introduction

Le diamant du fait de ses propriétés exceptionnelles est un matériau particulièrement intéressant pour de nombreux domaines d'applications tels que l'optique, la mécanique, les télécommunications, la biologie, l'électronique ainsi que la détection de rayonnements. Devant cette étendue de domaines d'application offerts au marché du diamant et du fait de sa rareté à l'état naturel, diverses méthodes de synthèse du diamant ont été mises au point en fonction des besoins et notamment des propriétés physiques désirées.

Parmi ces propriétés, sa large bande interdite et la forte mobilité de ses porteurs font du diamant un excellent candidat en tant que détecteur de rayonnements. Ces propriétés lui confèrent un excellent rapport signal sur bruit ainsi qu'un faible temps de réponse. Son inertie chimique permet de l'utiliser dans des milieux acides sans altération de ses propriétés ; son caractère bio-inerte est également apprécié pour les applications biologiques. Sa forte tenue aux rayonnements permet son utilisation même sous fortes fluences sans qu'aucune dégradation du signal mesuré ne soit observée. Enfin son numéro atomique ( $Z=6$ ) proche des tissus humains ( $Z=7,5$ ) est une caractéristique très recherchée pour les applications de physique médicale.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet Européen NoRHDia (Novel Radiation Hard CVD Diamond Detectors for hadron physics) qui concerne l'étude et la synthèse de nouveaux détecteurs en diamants pour les expériences de physique des particules. L'intérêt tout particulier du diamant dans ce domaine est son faible temps de réponse permettant de détecter des pulses ultrarapides, ainsi que son excellente résolution spatiale. Ce projet se décompose en trois axes principaux : le premier concerne la synthèse de diamant de haute qualité cristalline afin d'obtenir un matériau aussi sensible que possible. Du fait de la haute pureté des couches synthétisées et de la forte présence de cette technique dans les laboratoires, la technique de dépôt en phase vapeur assistée par micro-onde a été retenue (MPCVD). La seconde partie consiste à étudier les propriétés de transport des échantillons synthétisés de manière à obtenir d'une part les mobilités de porteurs les plus élevées pour améliorer la réponse temporelle des détecteurs utilisés, et d'autre part les durées de vie les plus grandes possibles pour collecter l'ensemble des charges créées lors de l'interaction entre le rayonnement et le détecteur. Le dernier axe concerne la réalisation d'une électronique de détection rapide en dépit de la forte impédance d'entrée et de la grande capacité du diamant. Cette thèse s'est focalisée sur la croissance de diamant de haute pureté cristalline et l'optimisation des

conditions de croissance de manière à obtenir les propriétés de transport les plus élevées possible.

Le premier chapitre de cette étude présente brièvement les différentes propriétés ainsi que le classement des diamants en différents types suivant leur pureté. Deux méthodes de synthèses du diamant sont présentées en prenant soin notamment de détailler leurs avantages et inconvénients. Suivant la méthode de croissance employée, la qualité cristalline des diamants synthétisés diffère. Devant ce large panel de qualités, différentes applications du diamant sont présentées dans des domaines très variés. Le projet Européen concerné sera alors développé plus en détail ainsi que la principale application de cette étude à savoir la détection de rayonnements. Enfin, la croissance homoépitaxiale de diamant de haute pureté sur des substrats de diamant sera présentée. Les substrats synthétiques présentent communément un grand nombre de défauts. L'enjeu de cette étude sera ici de réaliser des diamants de haute pureté cristalline et de réduire de manière significative les concentrations de défauts présents dans le matériau.

Le second chapitre est consacré quant à lui au procédé de croissance MPCVD ainsi qu'à son optimisation. Le réacteur utilisé est un réacteur de type ASTEX semi-industriel conçu pour la croissance de diamant polycristallin. Afin de l'optimiser pour la croissance monocristalline, des ajustements ont dû être réalisés. Le premier concerne le porte-substrat dont la géométrie a été optimisée dans un premier temps à l'aide de simulations par éléments finis et dans un second temps par la réalisation de porte-substrats d'étude. La croissance du diamant monocristallin par la technique MPCVD s'effectue en présence de plasmas denses [1] [2]. Afin de concentrer ces derniers, une géométrie cylindrique a été retenue. La hauteur ainsi que le diamètre des porte-substrats ont été ajustés de manière à pouvoir accueillir le substrat et surtout à obtenir des plasmas denses et stables. Par la suite le plasma de croissance a été étudié en fonction des paramètres de croissance employés. Ainsi, la température électronique du plasma ainsi que la concentration des espèces gazeuses injectées et la présence d'impuretés ont pu être déterminées après étalonnage. La suite de cette étude porte sur l'écoulement des fluides dans le réacteur et a permis de connaître précisément lors de l'injection d'un gaz la concentration à tout instant de ce dernier. Le contrôle du vide a permis d'évaluer et de réduire la teneur en impuretés dans le bâti de croissance afin d'obtenir des couches aussi pures que possible.

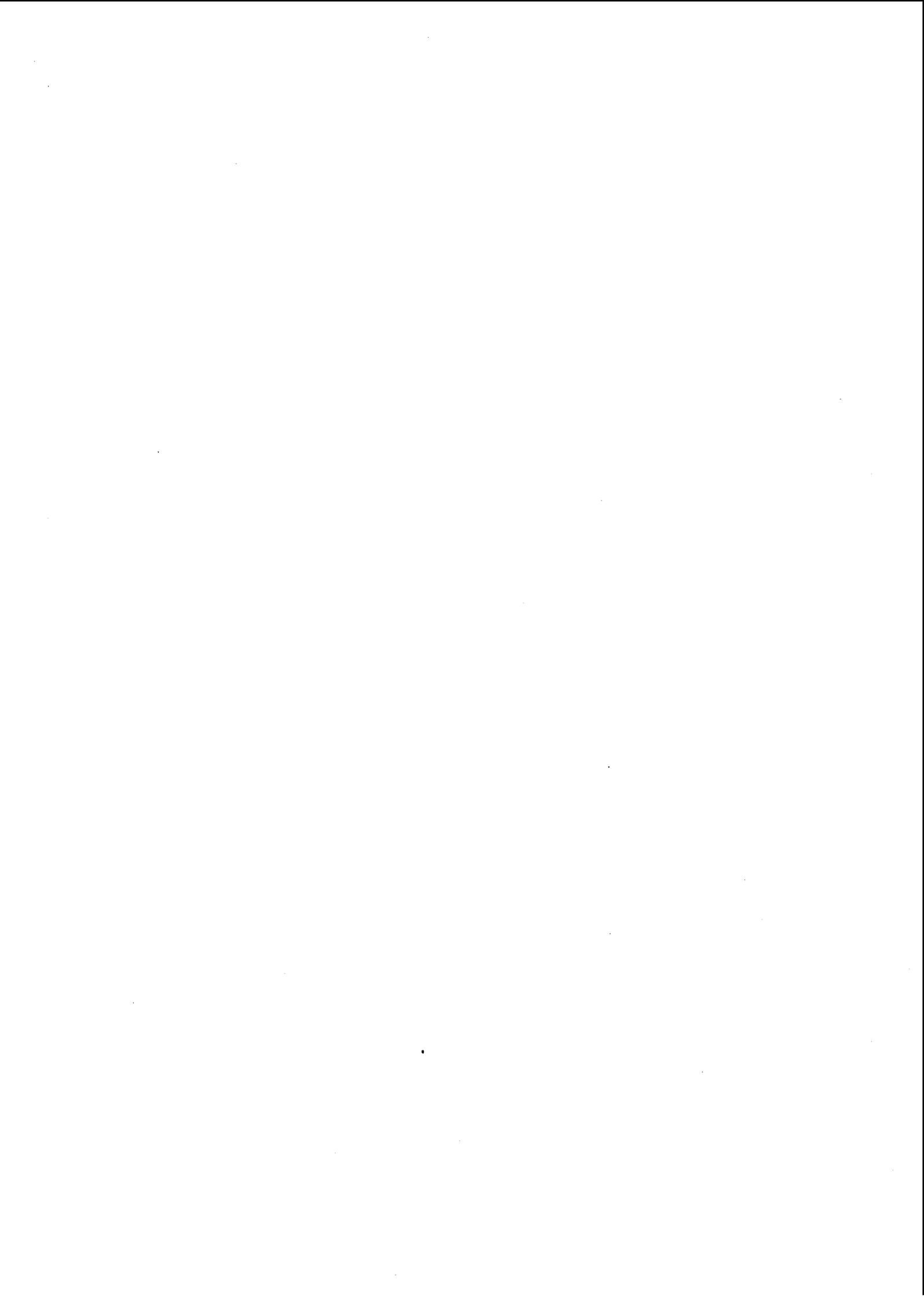
Le troisième chapitre traite de la synthèse et de la croissance monocristalline. Dans un premier temps l'étude se focalise sur les propriétés cristallines ainsi que sur les défauts présents à la surface du substrat de croissance. Par la suite, deux traitements de gravure l'un par voie chimique l'autre par voie plasma sont effectués successivement après optimisation sur les substrats HPHT de façon à réduire le nombre de défauts structuraux à leurs surface. Les conditions de croissance sont alors optimisées et notamment en terme de concentration en méthane injectée dans la phase gazeuse ainsi que de puissance micro-onde employée. Pour chacune de ces conditions, la vitesse de croissance des films, la rugosité de surface obtenue ainsi que la qualité cristalline sont mesurées. Cette dernière est mesurée

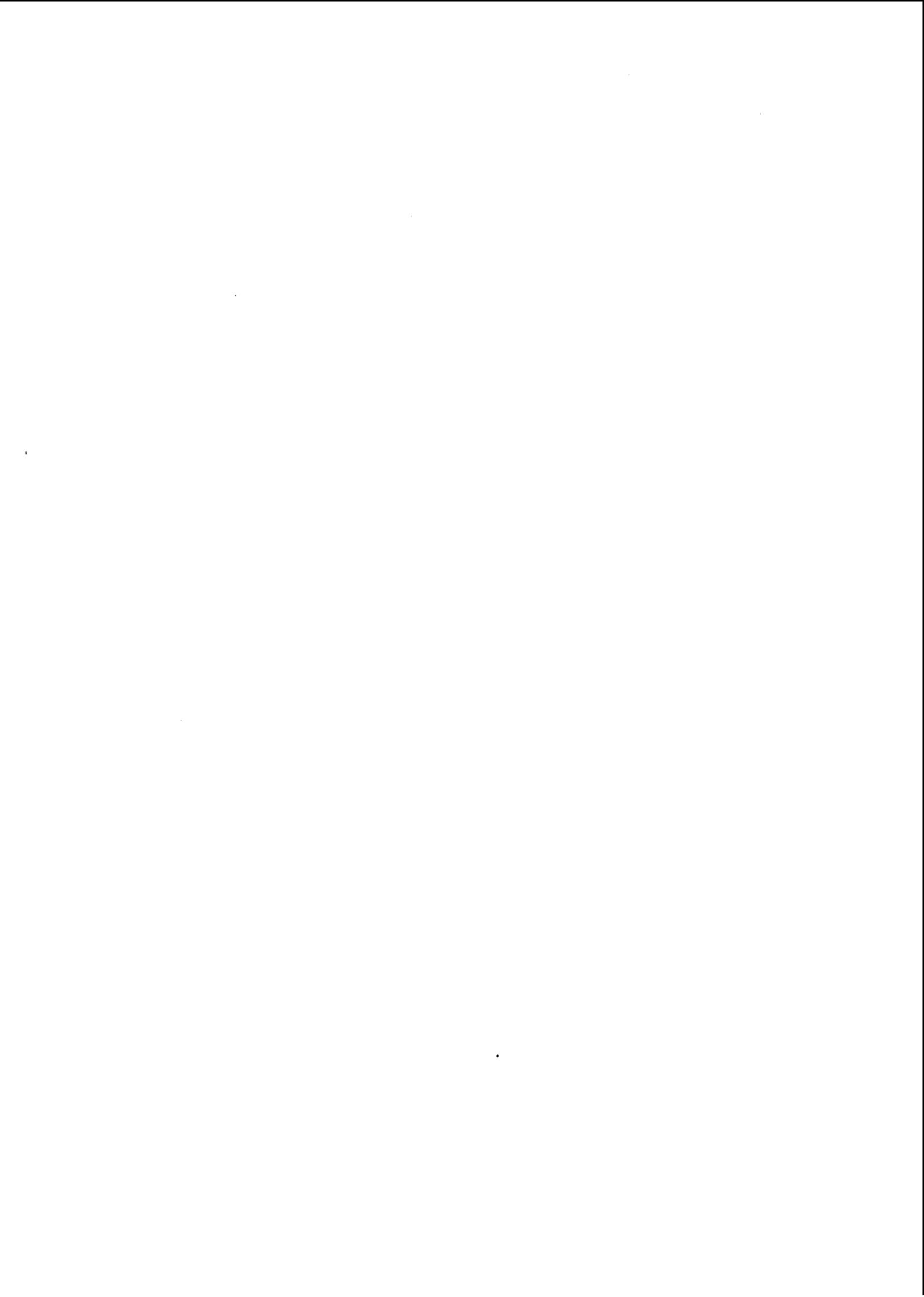
par spectroscopie Raman et par cathodoluminescence. Enfin une autre voie pour obtenir des couches de diamant de haute qualité est envisagée : la croissance hétéroépitaxiale de cristaux hautement orientés. Lors de ces dépôts, les conditions de croissance sont ajustées de façon à sélectionner dans un premier temps les cristaux parfaitement orientés puis à texturer ces derniers. Des simulations dans les différents plans de l'espace ont été réalisées et les résultats obtenus ont été confrontés à des résultats expérimentaux obtenus sur des substrats de silicium et d'iridium.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la conception ainsi qu'à la caractérisation de détecteurs en diamant. En premier lieu cette partie rappelle les différents processus d'interaction des rayonnements sur les détecteurs en diamant. Puis des rappels sont effectués sur les principes de formation du signal dans les détecteurs ainsi que le transport des charges créées sous l'effet d'un champ électrique. Différents types de contact ont été évaporés sur les détecteurs puis testés sous irradiation. Les propriétés de transport des différents échantillons ont ensuite été évaluées. Pour ce faire la technique du temps de vol (Time Of Flight) a été mise en oeuvre au laboratoire afin d'évaluer la mobilité de chaque type de porteur. Par la suite l'homogénéité des détecteurs a été évaluée par la mesure d'efficacité de collecte des charges. En recoupant ces deux informations, la durée de vie des porteurs de charge a également pu être déterminée. L'ensemble de ces propriétés de transport a été comparé aux propriétés cristallines obtenues en fonction des conditions de croissance.

Le cinquième et dernier chapitre concerne la finalité de cette étude : la réalisation de capteurs de rayonnement à base de diamants monocristallins. Dans un premier temps l'étude a porté sur la tenue sous un flux de neutrons de diamants monocristallins et polycristallins afin de déterminer leurs efficacités de collecte de charges et l'évolution de ces dernières au cours du temps. Afin de détecter les neutrons, les détecteurs ont été placés derrière des convertisseurs, l'un en uranium et le second en bore. Après irradiation les propriétés de transport et cristallines ont été évaluées ainsi qu'après un recuit à 1000 ° C sous ultravide. Par la suite, le temps de réponse des détecteurs ainsi que leurs sensibilités ont été testés à l'aide de pulses ultrarapides. Les essais sont ici menés sur un accélérateur d'électrons délivrant des impulsions ultrarapides. L'étude sera complétée par des essais sous flux de neutrons. Le but recherché lors de cette étude est d'avoir une gamme de capteurs permettant de mesurer très précisément le flux de neutrons émis ainsi que son élargissement. Enfin les détecteurs ont ensuite été utilisés pour des applications en dosimétrie médicale. Dans ce cas, il s'agit de développer des détecteurs solides de petite taille permettant d'atteindre une excellente résolution spatiale. Pour être utilisés en tant que dosimètres, les détecteurs synthétisés doivent répondre à des recommandations drastiques telles que la linéarité de la réponse en fonction de la dose et du débit de dose. L'ensemble de ces recommandations a été testé en milieu médical afin de vérifier leurs performances en conditions réelles de traitements en radiothérapie.







# Chapitre 1

## Contexte et objectifs de l'étude

Ce chapitre présente dans un premier temps les propriétés exceptionnelles du diamant à la fois en tant que matériau mais aussi en tant que semi-conducteur. Ces propriétés en font un excellent candidat pour de nombreuses applications. Afin de réduire les grandes disparités de performances observées pour les diamants naturels, la technique de MPCVD sera optimisée pour la synthèse de diamant monocristallin, et ici une présentation des bases de cette technique sera détaillée. À partir du moment où ces techniques permettent d'envisager la synthèse de diamant, il s'agira de l'utiliser pour cette thèse pour différentes applications dans des domaines variés qui seront détaillées ici. L'application du diamant à la détection de rayonnement sera développée notamment en détail puisqu'elle reste la finalité de cette étude. Enfin les enjeux et les spécificités de la croissance homoépitaxiale seront exposés à la fin de ce chapitre.

## 1.1 Présentation des propriétés du diamant

Dans un premier temps les caractéristiques cristallographiques du diamant vont être présentées puisque de ces dernières découlent ses propriétés physiques qui en font un matériau attractif pour un grand nombre d'applications. Son application en tant que détecteur sera l'achèvement de cette étude et nécessite auparavant d'introduire les propriétés de transport du diamant.

### Propriétés cristallographiques

Le cristal de diamant est formé d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes de type "sp<sup>3</sup>" formant la structure cristallographique type "diamant" (1.1).

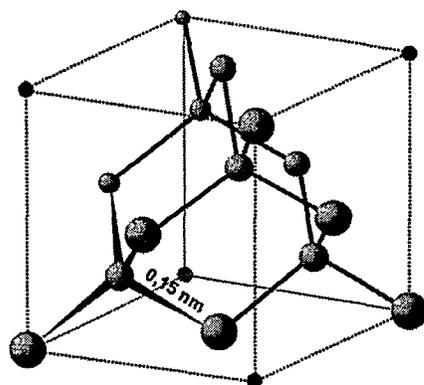


FIG. 1.1 – Structure diamant

Cette structure est constituée de deux structures cubiques à face centrées décalées d'un vecteur  $(a/4, a/4, a/4)$ . Une forme allotropique hexagonale de la maille diamant nommée lonsdaleite est connue mais est extrêmement rare. Le silicium cristallise également dans une structure de type diamant et est situé dans la même colonne de la classification de Mendeleiev. Le nombre d'électrons moindre du diamant permet d'expliquer les différences microscopiques observées entre les matériaux de la colonne IV comme la formation de liaisons simple, double ou triple bien que tous ces derniers possèdent quatre électrons de valence.

La liste des principales caractéristiques du diamant est présentée dans le tableau (1.1). La forte énergie de liaison carbone-carbone, et sa forte compacité lui confèrent sa caractéristique la plus connue à savoir sa dureté. Cette dernière dépend de l'orientation cristalline des faces et de la pureté du cristal.

À température ambiante, le diamant est une forme métastable du carbone qui peut se transformer en graphite au cours d'un recuit (environ 1850 °C sous vide primaire). Le taux de conversion de diamant en graphite est fonction de l'orientation cristalline. Il est dix fois plus faible suivant les plans 100 que les plans 110 ou

**Présentation des propriétés du diamant**

Propriétés du diamant à 300 K	
Groupe d'espace	Fd(-3)m
Paramètre de maille	0,3567 nm
Type de structure	Diamant
Dureté	$10^4$ kg/mm <sup>2</sup>
Masse volumique	3,52 g/cm <sup>3</sup>
Conductivité thermique	20 W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Constante diélectrique	5,7
Bande interdite	5,45 eV
Résistivité	$10^{13} - 10^{16}$ Ω/cm
Densité de porteurs intrinsèques (cm <sup>-3</sup> )	$\leq 10^3$
Champ de claquage (V·cm <sup>-1</sup> )	$10^7$
Mobilité électronique (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	4000
Mobilité de trou (cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	3500
Vitesse de saturation des porteurs (km·s <sup>-1</sup> )	1,2
Énergie de création de paires (eV)	13
Énergie d'extraction d'un atome (eV)	80

TAB. 1.1 – Principales propriétés du diamant

111. En dessous de 600 ° C, le diamant est inerté vis-à-vis de la plupart des composés chimiques. À température ambiante, ce dernier ne réagit ni aux attaques acides ni aux attaques basiques et est insoluble dans l'eau.

La bande interdite du diamant d'une énergie de 5.45 eV est de type indirecte ce qui signifie que les transitions optiques mettant en jeu des énergies inférieures à 7 eV vont être réalisées en faisant intervenir des phonons. Ce gap indirect est constitué par le sommet de la bande de valence en  $\Gamma$  et le bas de la bande de conduction situé entre les points  $\Delta$  et X de la zone de Brillouin. Au-delà de 7 eV, une transition directe bande à bande est possible en  $\Gamma$  comme présenté sur la figure 1.2.

L'étude des niveaux d'énergie du diamant permet de déterminer et d'expliquer en grande partie ses propriétés électroniques.

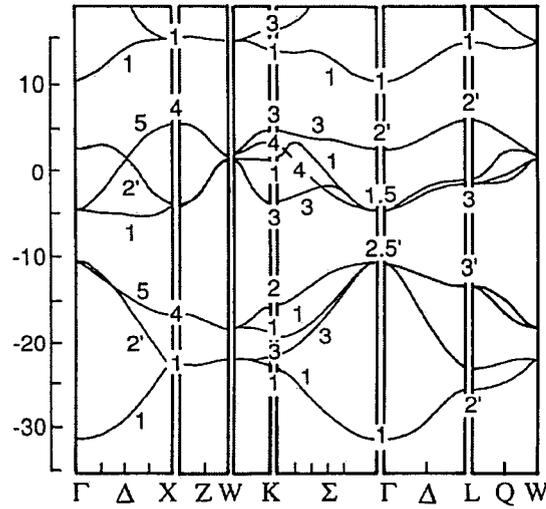


FIG. 1.2 – Structure de bande du diamant [5]

### Propriétés de transport

Les propriétés électroniques de transport dans le diamant vont nous intéresser tout particulièrement dans la suite de cette étude. Elles découlent de sa structure cristallographique. Le diamant possède une large bande interdite entraînant un taux de génération de porteurs intrinsèques à température ambiante quasi-nul pour un diamant pur (éq. 1.1). Ainsi la conduction observée dans le diamant à température ambiante est principalement due aux impuretés incorporées durant sa croissance.

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \cdot \exp\left(\frac{-E_g}{2 \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (1.1)$$

Avec  $n_i$  la concentration d'impuretés présentent dans le cristal.

En considérant les structures de bande parabolique, la concentration d'électrons ( $N_c$ ) présents dans la bande de conduction est donné par :

$$N_c = 2 \left( \frac{m_e^* \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

De même, l'équation reliant la concentration de trous ( $N_v$ ) présents dans la bande de valence est :

$$N_v = 2 \left( \frac{m_h^* \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot \hbar^2} \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

Les masses effectives des deux types de porteurs (Tab. 1.2) ont été évaluées et permettent d'approximer les valeurs de  $N_C$  et  $N_V$  à  $10^{19}$  porteurs.cm<sup>-3</sup>.

$m_e^*$ [3]	$m_h^*$ [4]
$0,83 m_e$	$0,89 m_e$

TAB. 1.2 – Estimation des masses effectives des porteurs

La connaissance de ces masses effectives permet de déduire la position du niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour un matériau intrinsèque :

$$E_{F_{intrinsic}} = E_C - \frac{E_G}{2} + \frac{3}{4} \cdot k_B \cdot T \cdot \log \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (1.4)$$

Avec  $E_c$  l'énergie d'un électron sur la bande de conduction et  $E_G$  l'énergie de la bande interdite.

Ce niveau de Fermi va bouger si des impuretés ou des défauts de croissance sont présents. Dans le calcul du niveau de Fermi le réseau cristallin est considéré comme parfait et se répétant identiquement à l'infini. La présence de défauts structuraux, ponctuels ou d'impuretés va modifier ce schéma et va distordre la maille cristalline ainsi que la périodicité du réseau. De par ce fait, les structures de bande vont être modifiées et de nouveaux états d'énergie vont apparaître dont certains dans la bande interdite du diamant. Ainsi, l'énergie d'excitation des trous ou bien des électrons va être diminuée. Ces niveaux vont permettre la conduction du diamant à température ambiante alors que ce dernier s'il était intrinsèque serait isolant. Les principaux états d'énergie créés dans la bande interdite sont présentés dans la figure (1.3).

Comme nous venons de le voir, ces niveaux présents dans la bande interdite vont modifier la structure de bande et donc le nombre de porteurs présents et par voie de conséquence, les propriétés de transport du matériau. En effet, la présence de ces niveaux de pièges va permettre sous les conditions normales de pression et de température les phénomènes de création-recombinaison des paires électron-trous dus à l'agitation thermique. Ce phénomène ainsi que l'effet d'un champ électrique appliqué et le transport des charges sous l'effet d'un gradient de concentration sont régis par la distribution de Boltzmann notée  $f(\vec{k}, \vec{r}, t)$ .

Cette distribution décrit l'état des particules situées en  $\vec{r}$  à  $d^3r$  près dans l'espace réel, en  $\vec{k}$  à  $d^3k$  près dans l'espace réciproque à l'instant  $t$  considéré.

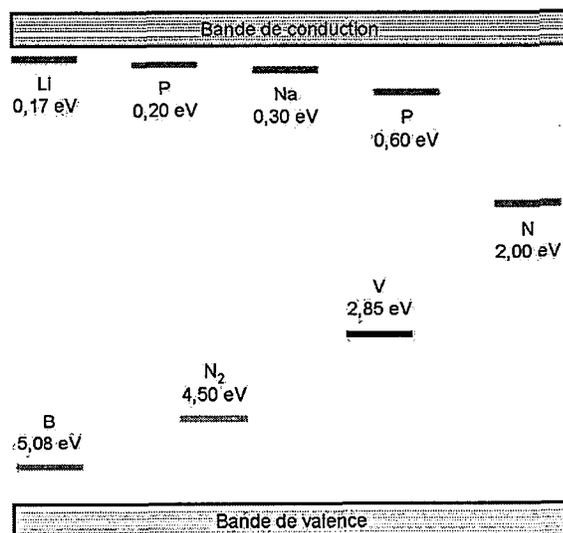


FIG. 1.3 – Diagramme des niveaux d'énergie d'une lacune notée V [5], du lithium [6], du sodium [6], de l'azote [7], du phosphore [8] [9] et du bore [10] présents dans la bande interdite

À un instant fixé, le nombre de particules dans la totalité du cristal n'a pas bougé :

$$\int f(\vec{k}, \vec{r}, t) d^3r d^3k = \text{constante} \quad (1.5)$$

Dans ce cas, la variation est uniquement due aux collisions subies par les porteurs :

$$f(\vec{k}+d\vec{k}, \vec{r}+d\vec{r}, t+dt) = f(\vec{k}, \vec{r}, t) + \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (1.6)$$

En développant cette équation au premier ordre, l'équation de Boltzmann se transforme :

$$\vec{v} \vec{\nabla}_r f + \frac{q}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \vec{\nabla}_k f + \frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (1.7)$$

Où E est le champ électrique, v la vitesse des porteurs et B le champ magnétique. Le premier terme de l'équation traduit la variation de distribution des porteurs et leurs mise en mouvement par diffusion.

Le second terme exprime les variations dues aux forces électrostatiques à grande échelle subies par les porteurs de charge.

Enfin le dernier terme exprime l'évolution de la distribution des porteurs en fonction du temps. En régime stationnaire, ce terme s'annule.

## Présentation des propriétés du diamant

---

En utilisant l'équation de Boltzmann dans un semi-conducteur homogène auquel est appliqué un champ électrique stationnaire en l'absence de gradient de température et de champ magnétique, la densité de courant s'écrit alors :

$$J_{E,x} = -n \cdot e^2 \cdot E \frac{\int \tau \cdot v_x^2 \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d^3k}{\int f_0 \cdot d^3k} \quad (1.8)$$

Avec  $e$  la charge électrique élémentaire et  $\tau$  la durée de vie du type de porteur considéré.

D'après la loi d'Ohm, la conductivité électrique est directement liée au champ électrique appliqué :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (1.9)$$

Où  $\sigma$  est la conductivité électrique du diamant.

En considérant l'équation 1.8 en présence d'un seul type de porteur et sous un champ électrique appliqué modéré, il est défini une grandeur à savoir la mobilité des porteurs ( $\mu$ ). Cette dernière peut également être trouvée en considérant un temps de collision moyen pour un semi-conducteur non dégénéré.

$$\mu_e = \frac{\int \tau \cdot v_x^2 \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \cdot d^3k}{\int f_0 \cdot d^3k} = e \frac{\langle \tau_e \rangle}{m_e} \quad (1.10)$$

$v_x$  représente la vitesse des électrons au point  $x$ .

Dans un modèle semi-classique, il est démontré que la vitesse de dérive des porteurs sous champ électrique s'écrit :

$$\vec{v}_e = -\mu_e \vec{E} \quad (1.11)$$

et

$$\vec{v}_h = \mu_h \vec{E} \quad (1.12)$$

Dans le cristal sous champ appliqué, les porteurs de charge vont dériver simultanément et contribuer mutuellement au courant :

$$J = J_e + J_h = e(n\mu_e + p\mu_p) E \quad (1.13)$$

Pour un champ électrique appliqué important, la mobilité des porteurs est modifiée et va devenir fonction du champ électrique suivant la loi empirique :

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \frac{\mu_0 \cdot E}{v_s}} \quad (1.14)$$

La mobilité des porteurs va également s'exprimer en fonction de la température (T) du réseau cristallin. En effet, nous avons vu que la mobilité était définie en fonction des collisions subies par les porteurs de charge. Ces collisions suivant leur nature vont soit être amplifiées en augmentant la température du réseau ou bien réduites. La somme de ces contributions va régir les modifications de mobilité des porteurs.

Dans un premier temps nous allons considérer uniquement les modes de vibration du réseau qui sont eux aussi fonction de la température. Lorsque la température va augmenter, les oscillations du réseau vont être plus importantes impliquant une augmentation du nombre de collisions des porteurs et ainsi une chute de leur mobilité.

$$\mu_{ph} \propto T^{\alpha_{ph}} \quad (1.15)$$

Dans ce cas, le coefficient réel  $\alpha_{ph}$  est obtenu de façon empirique et va dépendre de la plage de température considérée.

Les attractions entre porteurs sont de nature Coulombiennes et vont dépendre de la température comme suit :

$$\mu_{pp} \propto \frac{T^{\alpha_{pp}}}{n_i} \quad (1.16)$$

La quantité de porteurs intrinsèques dans le diamant à température ambiante est quasiment nulle ce qui implique que les fluctuations de température n'auront que très peu d'influence sur les valeurs de mobilité relevées.

Enfin le dernier type sont les interactions avec les éventuelles impuretés présente dans le réseau. Dans ce cas, la mobilité varie suivant la loi :

$$\mu_{pi} \propto \frac{T^{\alpha_{pi}}}{N_i} \quad (1.17)$$

Dans ce cas, la mobilité chute de façon drastique lorsque la concentration en impuretés présente devient importante ( $N_i$ ). Les couches de diamant qui vont être étudiées par la suite sont des couches de diamant monocristallines ayant poussé en l'absence de contaminant. Ainsi, l'influence de la teneur en impureté par exemple, de type azotée sur les fluctuations de mobilité des porteurs ne sera pas prépondérante.

La contribution globale de ces termes sur la mobilité se fait suivant la règle de Mathiessen :

$$\boxed{\mu_{tot}^{-1} = \mu_{pi}^{-1} + \mu_{pp}^{-1} + \mu_{ph}^{-1}} \quad (1.18)$$

## 1.2 Procédés de croissance

Le diamant à l'état naturel est un matériau rare et cher à extraire. De plus ses propriétés ainsi que sa pureté dépendent de son passé géologique. Afin de pallier ces défauts, des techniques de croissance ont été mises au point. Les techniques de croissance HPHT (Haute Pression Haute Température) et MEPCVD (Micro-Wave Enhanced Plasma Chemical Vapour Deposition) seront développées dans cette partie. D'autres techniques de croissance existent également mais ne seront pas présentées puisque la qualité des couches n'atteint pas celle obtenue par la technique MEPCVD.

### Le diamant naturel

Le diamant à l'état naturel est élaboré dans la couche supérieure du manteau terrestre dans des conditions extrêmes de température et de pression. Suivant les conditions de croissance subie, sa gemmologie et son lieu d'extraction, la qualité cristalline des diamants fluctue énormément ainsi que ses propriétés électronique et de détection. L'azote est la principale impureté présente dans le diamant naturel mais du soufre peut également être incorporé durant la croissance. Leur présence confère au diamant pour de fortes teneurs sa couleur jaune caractéristique et facilement observable à l'oeil nu. Une classification des diamants paraît donc nécessaire afin de choisir le diamant le mieux adapté à l'application envisagée en fonction de sa qualité et de son coût d'extraction.

Cette classification a été effectuée en fonction de la pureté des diamants. Deux catégories de diamant ont ainsi été instaurées en fonction de leur teneur en azote. Au-delà d'une concentration élevée de  $10^{20}$  *atomes · cm<sup>-3</sup>* d'azote, les diamants sont dits de type I et en deçà, ils sont classifiés de type II. Une sous catégorie a ensuite été créée en fonction de la façon dont l'azote s'incorpore au cours de la croissance. Si les impuretés d'azote sont présentes sous forme d'agrégats, les diamants sont classifiés de type a et ils sont classés de type b si ces dernières sont incorporées sous forme substitutionnelle.

- *Type Ia* : Cette catégorie regroupe la plupart des diamants naturels (environ 98%). Deux type d'agrégats sont présents : les centres A contenant deux atomes d'azote voisins en substitution et les centres B présentant quatre atomes d'azote en présence d'une lacune. La quantité totale d'azote présente dans ces couches est supérieure à 3000 ppm.
  
- *Type Ib* : Les principaux diamants rencontrés dans cette catégorie sont les diamants synthétisés par la voie HPHT, décrite dans le prochain paragraphe, et contiennent environ 800 ppm d'azote.
  
- *Type IIa* : Ce sont les diamants les plus purs présentant des quantités d'azote

non détectables par mesures d'absorption infrarouge et ultraviolet. Le taux d'azote contenu dans la couche est dans ce cas inférieur à quelques ppb.

- *Type IIb* : La présence de Bore en substitution est la caractéristique de cette catégorie qui induit une conduction de type P. Les diamants naturels appartenant à cette catégorie sont rares : moins de 0,1 % et ont une coloration bleue du à la présence de bore.

Le problème de l'utilisation du diamant naturel est tout d'abord son coût d'extraction mais surtout son coût de sélection. En effet la présence d'impuretés dans le diamant naturel ainsi que les contraintes internes varient énormément d'un diamant à l'autre modifiant drastiquement leurs propriétés électronique. Or les applications de détection nécessitent la maîtrise de ces propriétés et surtout la reproductibilité des caractéristiques des échantillons. Ces aspects ont motivé le développement des techniques de croissance.

### La technique HPHT

La première technique que nous allons décrire dans ce paragraphe est la technique dite HPHT qui autorise la cristallisation du diamant sous les conditions présentées sur la figure 1.4 en jouant sur la différence de solubilité entre le diamant et le graphite dans un métal appelé solvant contenant du carbone et sur la température de synthèse (Fig. 1.5).

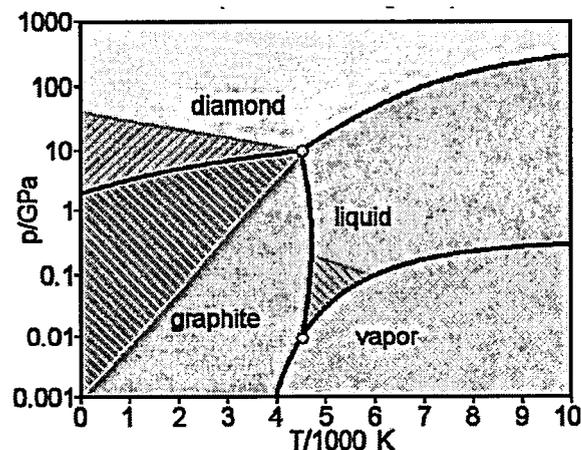


FIG. 1.4 -- Diagramme thermodynamique du carbone

Dans le but de réaliser la croissance d'un large cristal, il est généralement utilisé un précurseur de petite taille qui est typiquement un diamant réalisé lui même par la technique HPHT. La morphologie du cristal final est gouverné par l'orien-

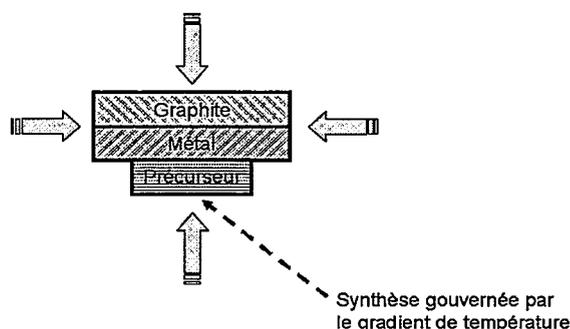


FIG. 1.5 – Principe de synthèse de la croissance HPHT

tation du précurseur utilisé et par les conditions de pression et de températures employées. La première étape de la croissance consiste à dissoudre le carbone du graphite et à le faire migrer en direction du précurseur. Aux conditions de pression (8 à 10 GPa) et de température (600 à 1800 °C) appliquées ce carbone est déjà sous forme de diamant et non plus sous forme graphitique. Le problème à ce stade est que le matériau réalisé est constitué d'une multitude de grains plutôt que d'un monocristal. Le but dès lors étant de reconstruire ce matériau de manière à synthétiser un matériau monocristallin homogène.

La reconstruction peut se faire de deux manières en fonction de la qualité et de l'usage que l'on veut faire des échantillons synthétisés. Si le but désiré est d'obtenir un matériau de faible qualité cristalline à moindre coût avec un taux de reconstruction de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{minute}$ . Il suffit de jouer entre la température des parois et du précurseur ainsi que sur la différence de solubilité entre le graphite et entre le métal et le diamant et le métal. Dans ce cas, de nombreux sites de nucléations apparaissent augmentant le taux de reconstruction mais aussi le nombre d'inclusions présentes dans le matériau final. Les cristaux ainsi synthétisés sont déposés sur le tranchant des outils de coupe ou sont utilisés sous forme de poudres abrasives. En revanche, l'obtention d'un monocristal de bonne qualité cristalline sera réalisé en faisant varier uniquement la température de l'enceinte. Cette reconstruction longue et coûteuse présente un taux de reconstruction de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{h}$ . La seule limitation à l'obtention de large cristaux est la capacité à maintenir les conditions de pression et de température constantes sur de longues périodes. Cette partie de la production est dédiée à la croissance de diamant monocristallin pouvant atteindre au maximum une taille de 8 par 8 mm.

Les monocristaux synthétisés à l'aide de cette technique sont de type Ib. Une large quantité d'azote y est incorporée lors de la croissance. Or, l'azote diminue de façon drastique les propriétés électroniques du diamant et ne permet pas l'utilisation directe de ceux-ci. L'origine de cet azote résiduel est sa dissolution dans le métal utilisé pour la synthèse principalement mais aussi dans le graphite utilisé. De plus, une partie du métal utilisé comme solvant se dissout également dans le monocristal sous forme d'inclusions et nuit aussi aux propriétés électroniques. Afin

de limiter la quantité d'azote présente dans les couches synthétisées, les fabricants utilisent des métaux formant facilement des nitrures comme l'aluminium ou bien le titane. En dépit de ces ajouts, la quantité d'azote totale restante est trop élevée pour les applications électroniques "classiques". De ce fait, les monocristaux synthétisés sont utilisés pour le refroidissement thermique des composants électroniques ou bien comme substrats de croissance pour la croissance de diamant monocristallin de plus haute pureté cristalline synthétisé par la technique dite "MEPCVD".

### La technique MEPCVD

L'avantage de cette technique sur la technique HPHT est la croissance de diamants ultra-purs contenant moins de 1 ppb d'atomes d'azote incorporés dans la couche. De plus, la haute pureté des espèces gazeuses utilisées permet de doper ou d'incorporer intentionnellement des espèces de façon contrôlée et reproductible. Il est ainsi possible de doper le diamant de type-N en incorporant de la phosphine dans la phase gazeuse ou de type-P à l'aide de tri-méthyl bore.

D'après le diagramme de phase du carbone (Fig. 1.4), la formation du diamant à des températures inférieures à 1000 K et pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique n'est pas possible. Toutefois, l'écart entre l'enthalpie libre de formation du diamant et l'enthalpie libre de formation du graphite est faible, ce qui conduit à une probabilité non nulle de former simultanément les deux phases. Les techniques de croissance CVD ou dépôt en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition) reposent sur la formation simultanée de ces deux phases et sur la gravure préférentielle de la phase graphitique favorisant ainsi la croissance du diamant. Cette gravure préférentielle est effectuée par les composés présents dans la phase gazeuse tels que l'hydrogène atomique ou bien l'oxygène. Les espèces carbonées étant principalement présentes sous forme de radicaux méthyles dans la phase gazeuse.

Le système utilisé lors de cette étude est un réacteur de croissance de type AS-TeX AX5400 (Applied Science and Technology, Inc.) permettant de coupler des puissances micro-ondes de l'ordre de 5 kW et de déposer de façon homogène sur des surfaces de l'ordre de 10 cm de diamètre. Ce type de réacteur de croissance a été développé vers le début des années 90 afin de réaliser des surfaces de dépôt plus importantes et de réduire les contaminations provenant de la fenêtre en quartz. En effet si le plasma vient à être en contact avec la fenêtre en quartz, des atomes de silicium vont être "arrachés" par le plasma puis dissous dans la phase gazeuse et vont venir s'incorporer comme impuretés dans la couche déposée. Dans cette configuration, un générateur micro-onde injecte une onde à 2,45 GHz dans le guide d'onde rectangulaire. Une antenne permet d'assurer le passage du guide d'onde rectangulaire à une cavité cylindrique. Lors de cette transition le mode fondamental  $TE_{10}$  émis par le générateur micro-onde se transforme en mode cylindrique  $TM_{01}$  (Fig. 1.6). Afin d'assurer la stabilité de la décharge plasma à long terme, des couples de pression-puissance fonction du type de porte-substrat utilisé doivent être trouvés.

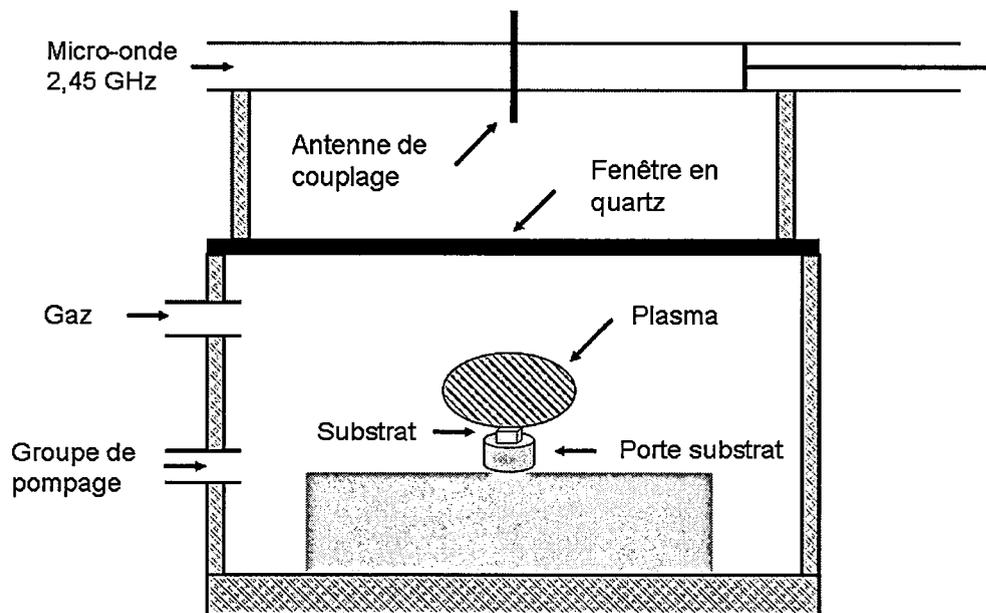


FIG. 1.6 – Schéma de principe d'un réacteur MEPCVD

## 1.3 Domaines d'application

Le diamant de par ses caractéristiques exceptionnelles trouve des applications dans de nombreux domaines tels que l'électronique, les télécommunications, la biologie, l'optique ou bien encore en tant que détecteur. Ce dernier domaine sera largement présenté par la suite puisque les diamants monocristallins synthétisés dans le cadre de cette étude sont réalisés dans ce but.

### Électronique

Le diamant possède une conductivité thermique cinq fois plus élevée que le cuivre et est un isolant électrique à température ambiante. Ce qui en fait un parfait candidat pour la fabrication des circuits électroniques de puissance du futur. L'intégration du diamant dans les puces électroniques permettra aussi une nouvelle appréhension du refroidissement des circuits. En effet, la technologie actuelle insère le dissipateur thermique en dessous des circuits. Les dissipateurs thermiques en diamant pourront pour leur part s'insérer sur les côtés des circuits du fait de sa forte résistivité et ainsi réduire la taille des circuits d'un facteur six, diminuer le poids d'un facteur quatre et surtout, améliorer la dissipation thermique d'un facteur trois.

Le diamant permet également d'accroître la puissance des diodes LASER [11] en améliorant l'évacuation de la chaleur engendrée par l'émission. Cette amélioration a permis de simplifier l'encapsulation complexe due aux contraintes thermiques posées par les matériaux utilisés précédemment. Il permet de limiter les points chauds d'un système et ainsi de diminuer le risque de panne en évacuant rapidement la quantité de chaleur excédentaire.

Le diamant est également intéressant du fait de sa tension de claquage supérieure à celle du silicium et du carbure de silicium et de sa constante diélectrique assez élevée. De plus, son faible coefficient de dilatation thermique et sa capacité à opérer même sous hautes températures permettent d'envisager son utilisation pour le stockage d'énergie électrique.

### Télécommunications

Une vaste application du diamant est celle de la fabrication de filtres à onde de surface ou SAW (Surface Acoustic Wave). La vitesse élevée de propagation du son dans le diamant ( $1,8 \text{ km.s}^{-1}$ ) permet son application dans le cadre des télécommunications, et de la téléphonie haute fréquence [12] [13] [14]. Le principe est de créer une onde en surface à l'aide d'un actionneur piézoélectrique de type AlN. Cette onde se propage ensuite à la surface du diamant pour être convertie en signal électrique à l'aide d'un récepteur piézoélectrique. La fréquence d'utilisation du filtre est proportionnelle à la vitesse du son dans le diamant et inversement proportionnelle à la distance inter-électrode. La vitesse du son dans le diamant est cinq fois plus importante que dans les autres matériaux utilisés de manière conventionnelle pour ce type d'application ce qui permet d'atteindre des fréquences de

## ***Domaines d'application***

---

2 à 3 GHz sans avoir recours à des technologies onéreuses de lithographie à haute résolution.

### **Biologie**

Le diamant peut également être employé dans le domaine médical. En effet, l'électro-stimulation des neurones est une des techniques thérapeutique utilisée dans le cadre des maladies de déficiences neuronales telles que la maladie de Parkinson ou dans le cas de dégénérescence des photo-récepteurs conduisant à la perte de la vision. Dans ce cas, une partie des photorécepteurs sont toujours aptes à fonctionner mais les informations sont coupées au niveau des neurones devant conduire l'information. L'électro-stimulation de ces cellules après implantation de neuro-stimulateurs et éventuellement d'un photo-récepteur peuvent donner l'impression de vision au patient [15] [16]. Toutefois, les matériaux semi-conducteurs utilisés couramment comme le silicium ou l'arséniure de gallium ne sont pas bio-inertes. De plus, l'interface entre les matériaux bio-inertes utilisés et les cellules humaines peut se dégrader dans le temps. Le diamant de par sa composition chimique (carbone) est tout d'abord bio-inerte [17] mais permet également un greffage aisé et durable de molécules. Il assure la liaison entre les capteurs et les cellules déficientes. Il peut également être utilisé simultanément en tant que détecteur optique [18].

### **Optique**

Le diamant est un des rares cristal totalement transparent aux longueurs d'onde allant du visible à l'infrarouge. De plus, sa dureté exceptionnelle autorise son utilisation comme fenêtre de transmission entre deux milieux pressurisés différemment. Enfin, le diamant peut être utilisé pour recouvrir des fenêtres existantes permettant d'améliorer la tenue mécanique de celles-ci mais aussi de dissiper facilement la chaleur grâce à sa forte conductivité thermique (Tab. 1.1). Le diamant présente une forte transparence aux photons X de basse énergie autorisant son utilisation pour des dispositifs de métrologie des faisceaux synchrotrons [19]. Le principal frein à l'utilisation du diamant en tant que fenêtre est la capacité à faire croître le diamant sous forme parabolique.

### **Détection**

Le diamant présente une mobilité de porteurs de charges plus élevée que le silicium permettant une collecte de charges plus rapide mais aussi, des temps de réponse inférieurs. Les détecteurs en diamant peuvent être utilisés pour toutes les applications nécessitant des temps de réponse faibles. C'est le cas des détecteurs utilisés typiquement dans le cadre des accélérateurs de particules ou en optronique. La faible capacité du diamant introduit un faible bruit électronique et donc une meilleure discrimination du signal par rapport au bruit de fond du détecteur ainsi qu'une bonne résolution en énergie. Sa large bande interdite induit une faible conductivité électrique et permet au diamant d'avoir un courant d'obscurité, ou de fuite, très faible améliorant ainsi sa capacité de détection et l'utilisation de fort champs électriques. Elle lui permet aussi d'être insensible à la lumière visible

ainsi qu'aux températures supérieures à la température ambiante sans augmentation du courant d'obscurité. Contrairement aux détecteurs de la filière silicium, il n'est plus nécessaire de refroidir le détecteur afin d'obtenir de faibles courants d'obscurité.

De plus l'énergie d'extraction d'un atome est 2,5 fois plus importante dans le diamant que dans le silicium. Autrement dit, le diamant présente une meilleure tenue sous irradiation que le silicium et ne présentera un vieillissement qu'après des temps d'exposition beaucoup plus longs. Cet avantage est particulièrement intéressant pour les applications utilisant des particules chargées ou sous de fortes fluences [20] [21]. Les diamants utilisés dans ce cadre sont de type II présentant le moins de défauts possibles afin d'obtenir la meilleure réponse et la meilleure tenue aux irradiations possibles [22]. L'irradiation sous des électrons de 2 MeV montre une création de défauts non mobiles 10 fois plus faible que dans le silicium [31]. L'irradiation sous neutrons de 1 MeV et sous pions de 300 MeV jusqu'à des valeurs de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup> ne dégradent en rien les propriétés de détection du diamant. Au contraire, la résolution spatiale ainsi que le courant de fuite sont diminués alors que l'efficacité de collecte de charges augmente. Cette tendance s'explique par la création de niveaux profonds dans le matériau compensant les niveaux peu profonds préexistant dans le matériau [32]. En revanche, en irradiant sous particules alpha avec des fluences de l'ordre de  $10^{15}$  ions.cm<sup>-2</sup>, il a été observé une diminution de l'efficacité de collecte des charges [33].

Le domaine de la détection dans l'UV [23] [26] est aussi intéressant par exemple pour la photolithographie [24] ou la détection de flamme [25]. Les détecteurs diamant permettent de mesurer les particules alpha-beta, de contrôler le cycle de retraitement des déchets nucléaires ainsi que d'être utilisés pour les applications militaires [27]. Il peut également être utilisé en tant que détecteur de neutrons pour la commande des réacteurs nucléaires et en dosimétrie militaire. La radiothérapie les utilise en tant que détecteur de rayon X [28] et gamma [29]. Enfin les détecteurs en diamant peuvent être utilisés pour détecter les ions dans les expériences de physique de haute énergie tel que proposé dans le projet Européen NoRDHia [30].

## 1.4 Contexte de l'étude

Les détecteurs en diamant de par leur résistance présentent un grand intérêt dans le domaine des particules de haute énergie. En effet les détecteurs issus de la filière silicium doivent être vérifiés périodiquement et changés fréquemment. De plus leur rendement chute à mesure de leur utilisation. Une application de ces accélérateurs est la hadronthérapie qui permet de soigner les patients atteints de cancers difficiles à traiter par les techniques de radiothérapie conventionnelle. Il se trouve que ces deux techniques utilisent des chambres à ionisation pour mesurer la dose et le débit de dose reçus par les patients. Ces dernières ont une résolution spatiale limitée. Les détecteurs solides comme le diamant permettent d'augmenter la résolution spatiale. Ces deux applications ont suscité le lancement d'un projet Européen concernant la croissance, l'évaluation des propriétés de transport du diamant ainsi que l'électronique associée et intitulé NoRDHia dont il sera l'objet plus loin.

### La hadronthérapie

La hadronthérapie est une technique de traitement des cellules cancéreuses. Des protons ou des ions lourds sont accélérés par un synchrotron (dans le cas des ions) ou un cyclotron et sont projetés au niveau des cellules cancéreuses provoquant leur mort cellulaire. Les traitements de radiothérapie classique utilisent des faisceaux de photons (X ou gamma) ou d'électrons dont le profil de dose délivré au patient diminue avec la profondeur traversée endommageant les tissus sains. En revanche les protons vont eux déposer leur énergie suivant une courbe de Bragg. Son intérêt est de confiner la dose à l'endroit précis des cellules cancéreuses tout en épargnant les cellules saines (Fig. 1.7). La profondeur de ce pic est gouvernée par l'énergie des ions ou des protons incidents. Le choix entre les protons ou les ions légers s'est porté sur ces derniers puisque leur taux de transfert d'énergie linéique (TEL) est supérieur, créant ainsi d'avantage de radiolésions cellulaires. Ces radiolésions créées par les ions légers sont plus difficilement réparables car elles causent une cassure des doubles brins de l'ADN alors que les radiolésions créées par les protons ne causent que des cassures d'un seul brin d'ADN.

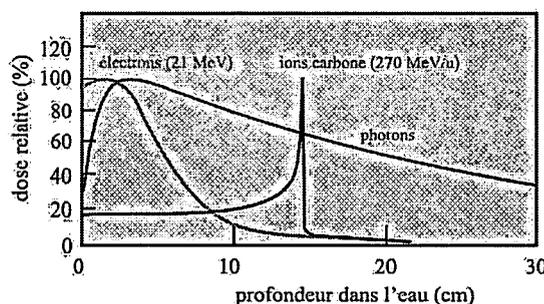


FIG. 1.7 – Comparaison de dépôts de dose

Les radiobiologistes ont étudié les avantages des différents ions pour le traitement et ont conclu que les ions possédant les meilleures caractéristiques pour être utilisés en hadronthérapie doivent posséder un  $Z$  compris entre 3 et 6. Le compromis fait sur le choix du numéro atomique des ions a été motivé par l'obtention d'un transfert d'énergie linéique important (dans ce cas supérieur à  $20 \text{ keV}/\mu\text{m}$ ) et une distance d'arrêt raisonnable des fragments des ions incidents. Cette distance est supérieure à celle des ions parents, puisque les fragments possèdent une charge électronique plus faible, agrandissant ainsi le pic de Bragg et pouvant alors endommager les tissus sains.

L'hadronthérapie se révèle efficace dans le cas de tumeurs résistantes aux traitements classiques, dans le cas où les tumeurs évoluent lentement et dans le cas de tumeurs profondes (risque d'endommagement des cellules saines) et inopérables. Depuis 1998, plus de 70 patients ont été traités par faisceau d'ions carbone à l'institut GSI partenaire du projet NoRDHia dans lequel a été menée une partie de ces travaux (Fig 1.8).

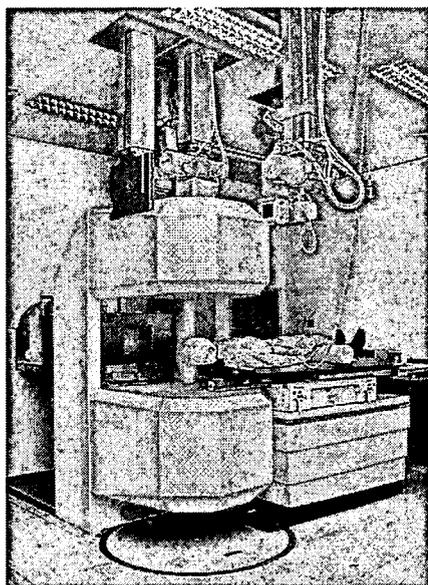


FIG. 1.8 – Salle de traitement par hadronthérapie montrant la disposition des détecteurs TEP autour du patient pendant l'irradiation par faisceau d'ions carbone. (photographie : A. Zschau, GSI Darmstadt)

### Les différents types de détecteurs utilisés

Afin de connaître la dose délivrée au patient en temps réel et contrôler la dose totale délivrée au patient, des détecteurs issus de la technologie silicium tels que des diodes bipolaires ou des MOSFET sont utilisés [61] [62] [63]. Ces détecteurs doivent répondre de façon linéaire avec la dose et être équivalents tissu, c'est-à-dire que le matériau doit se comporter comme le font les tissus humains sous rayonnement. La réponse d'un détecteur équivalent tissus permet ainsi la lecture directe

## Contexte de l'étude

---

de la dose. La réponse obtenue doit notamment être stable et indépendante du débit de dose. Des diodes en silicium de type P ont été testées sous irradiation de protons de 60 MeV et montrent des variations de sensibilité au cours de la même journée d'irradiation [65]. Cette étude a de plus montré que la sensibilité de détection de ces diodes a diminué de 24 % pour des doses de 300 Gy. De tels écarts ne permettent pas leur utilisation dans des faisceaux de hadronthérapie puisqu'il faudrait contrôler après chaque irradiation la réponse de chaque détecteur et les changer fréquemment.

L'excellente sensibilité spatiale du diamant permet de l'utiliser dans des régions où le gradient de dose est important. Du fait de son grand gap, le diamant est insensible à la lumière ambiante et présente donc un fort rapport signal sur bruit. L'interaction et l'absorption du diamant sont très proches de celles des tissus humains puisque son numéro atomique est de 6 contre 7,4 pour celui des tissus humains (contre 14 pour le silicium). La réponse de diamants naturels sélectionnés puis montés en chambre à ionisation a été testée [64] et a montré que le diamant répondait aux critères attendus. Une filière industrielle existe notamment avec la société PTW qui commercialise des dosimètres en diamant naturel depuis plusieurs années.

Il a notamment été montré que les diamants testés sous-estimaient les doses mais qu'en améliorant leur qualité, il était possible d'améliorer leur réponse. Après irradiation, les diamants n'ont pas vu leur signal fluctuer [66] et peuvent donc être utilisés plusieurs fois d'affilée sans avoir besoin d'être ré-étalonnés. La tenue sous irradiation du diamant par rapport à celle de la technologie silicium est facilement mise en évidence par simulation grâce au logiciel SRIM qui permet l'appréciation du nombre de dislocations générées par un faisceau d'ions carbone incident (Tab. 1.3).

Énergie des ions carbone incidents	Détecteur en Silicium	Détecteur en diamant
50 MeV	1700 lacunes / ion	60 lacunes / ion
400 MeV	3550 lacunes / ion	1300 lacunes / ion

TAB. 1.3 – Nombre de lacunes créées par les ions de carbone incident en fonction de la nature du détecteur employé

La résolution spatiale des diamants est légèrement inférieure à celle des diodes en silicium. En revanche sa sensibilité est, quant à elle, légèrement supérieure à celle des diodes en silicium [67]. Ces premiers tests sont encourageants quant à l'utilisation du diamant pour de la dosimétrie passive (Thermo-luminescence) ou active (chambre à ionisation).

## Le projet Européen NoRDHia

Le projet NoRDHia acronyme de Novel Radiation Hard CVD Diamond Detectors for Hadron Physics cité précédemment est un projet Européen d'une durée de quatre ans intégré dans l'infrastructure I3HP (Integrated Infrastructure Initiative on hadron Physics). Son but est de développer des détecteurs solides ayant un faible temps de réponse et une bonne résolution spatiale afin d'être utilisés pour les expériences de physique nucléaire, de physique des particules au LHC (Large Hadron Collider) et au CERN (Centre Européen pour la Recherche Nucléaire) ainsi que pour les traitements d'hadron-thérapie. Les détecteurs solides utilisés pour ce projet seront exclusivement à base de diamant monocristallin. Du fait de la rareté de ces derniers, une large partie de ce projet consiste à faire croître des diamants monocristallins et à optimiser le procédé de croissance.

Dans le cadre de ce projet, l'optimisation du procédé de croissance en vue d'améliorer la qualité cristalline des monocristaux synthétisés, la réduction de la densité de défauts et des contaminants ainsi que l'amélioration des propriétés de transport telles la mobilité des porteurs de charge ou bien encore leur durée de vie ont été étudiées au sein de cette thèse, dans le laboratoire LUC en Belgique ainsi qu'à l'université d'Augsburg en Allemagne.

Un autre problème soulevé par l'utilisation de diamant monocristallin est la réalisation des contacts métalliques sur les échantillons. En effet comme nous le verrons dans le troisième chapitre, la réalisation de contacts bloquants ou ohmiques n'est pas triviale sur le diamant monocristallin. Cette partie de l'étude a été réalisée au cours de cette thèse et en Allemagne au laboratoire GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung).

Le développement de l'électronique rapide et bas bruit associée à la détection a été réalisé à l'institut INFN à Milan et à l'IFIN à Bucharest. Enfin les tests de détection ont été réalisés à GSI à Darmstadt, à l'ESRF de Grenoble ainsi qu'à l'université de Karlsruhe.

L'ensemble des partenaires impliqués dans ce projet sont présentés sur la figure 1.9.

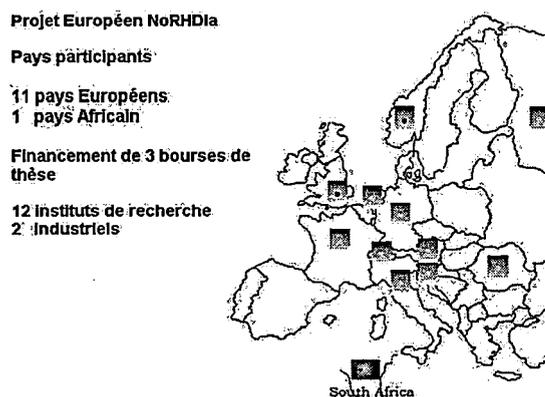


FIG. 1.9 – Présentation du projet NoRDHia et de ses partenaires

## 1.5 Les enjeux de la croissance homoépitaxiale

Dans cette partie le choix du substrat de croissance ainsi que la spécificité de la croissance de diamant sous plasma sera développée. Cette technique de synthèse s'effectuant hors équilibre thermodynamique diffère de la croissance "usuelle" des cristaux. Par la suite les mécanismes régissant cette croissance seront développés. Le choix du substrat permet, il est vrai, d'augmenter la qualité cristalline des couches synthétisées. Toutefois les conditions de croissance employées seront quant à elles déterminantes pour les mécanismes de croissance mis en jeu mais aussi sur la nature et le nombre de défauts créés.

### Choix d'un substrat de croissance

Dans la partie précédente, nous avons vu que l'étude de futurs détecteurs en diamant doit porter sur les diamants contenant le moins de défauts cristallins possible et possédant les meilleures propriétés de transport dans le but d'obtenir une réponse aussi rapide que possible et surtout le rapport signal sur bruit le plus élevé possible. Les diamants synthétiques présentant le moins de défauts cristallins sont ceux réalisés en homoépitaxie puisqu'aucun désaccord sur le paramètre de maille n'intervient. Deux types de substrats en diamant sont envisageables : le diamant naturel ou ceux synthétisés par la technique HPHT. La qualité des diamants naturels fluctue énormément d'un échantillon à l'autre [117] et leur coût est rédhibitoire en comparaison des diamants synthétisés par la technique HPHT. C'est la raison pour laquelle la croissance réalisée lors de cette étude a été entièrement réalisée sur des substrats HPHT achetés dans le commerce. Le tableau 1.4 présente les différentes orientations possibles des substrats. Afin d'obtenir des détecteurs le plus rapidement possible et possédant la meilleure qualité cristalline, le choix du substrat s'est tourné vers les substrats orientés suivant la direction  $\langle 100 \rangle$ .

Orientation	Vitesse de croissance obtenue	Qualité cristalline	Dopage possible
$\langle 100 \rangle$	Élevée	Meilleure obtenue	Type P
$\langle 110 \rangle$	La plus élevée	Élevée	Aucun
$\langle 111 \rangle$	Faible	Fortes contraintes internes	Types P et N

TAB. 1.4 – Effet de l'orientation cristalline du substrat sur la croissance homoépitaxiale

### Croissance d'un monocristal sous plasma

La technique de croissance retenue dans la partie précédente est la technique MEPCVD. Celle-ci se déroule sous plasma ce qui modifie radicalement les méca-

nismes de croissance par rapport à une croissance réalisée à l'équilibre thermodynamique. L'application de la théorie BCF au diamant (Annexe A) conduirait à l'observation, après croissance à la prédominance en surface du cristal des faces 111 et à l'absence des faces 100 à cause de leurs vitesses de croissance plus élevées. Les observations effectuées sur les cristaux CVD synthétisés présentent à la fois des faces 100 et 111. La raison de cette différence est le fait que la croissance se fait dans un milieu métastable en présence d'hydrogène atomique qui va favoriser les reconstructions de surface afin de minimiser l'énergie libre du cristal. Ces reconstructions interviennent lors de la croissance par adsorption d'atomes d'hydrogène ou par réarrangement des atomes en surface. Ceux-ci dépendront fortement de la teneur en hydrogène atomique présent dans la phase gazeuse, de la température du substrat ou bien encore de la présence éventuelle d'impuretés dans la phase gazeuse.

La reconstruction de surface des faces 100 de type K nous intéressant particulièrement dans le cadre de cette étude (Fig. 1.10) puisque celles-ci vont obtenir un caractère F après reconstruction. Les espèces carbonées déposées vont s'incorporer dans le réseau et former des liaisons avec trois atomes de carbone du réseau. La liaison pendante va être saturée par un atome d'hydrogène provenant de la phase gazeuse [37]. Le caractère F obtenu par ces faces va lui permettre de croître plus lentement et ainsi expliquer leur présence à la surface des couches de diamant synthétisées. Sur ces faces reconstruites, des marches apparaissent le long du cristal après adsorption des atomes en surface. Les zones planes plus ou moins grande situées en haut et en bas de chaque marche sont appelées terrasses et sont délimitées par des marches. Celles-ci sont des sites de nucléation privilégiés pour les atomes incidents.

Les faces F 111 vont aussi subir une reconstruction de surface en adsorbant un atome d'hydrogène sur chaque atome de carbone mais sans changer le type de face. Les faces S 110 quant à elles ne subissent aucune reconstruction de surface leur permettant de croître de 2 à 5 fois plus rapidement que les autres types de faces et ne sont donc pas observables à la surface des cristaux de diamant.

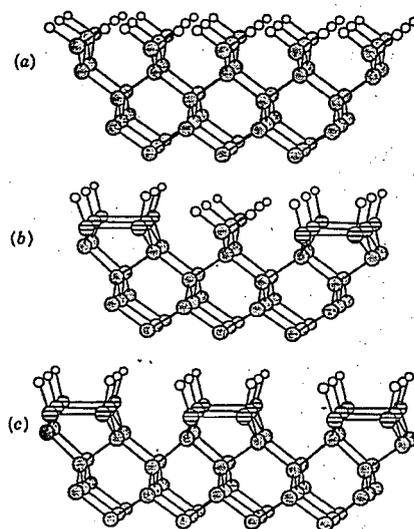


FIG. 1.10 – Reconstruction d’une face de diamant 100 : (a) surface non reconstruite ; (b) reconstruite, 50% monohydrogénée et 50% dihydrogénée ; (c) reconstruite monohydrogénée

### Mécanisme de croissance par marches ou step flow

Deux mécanismes de croissance ont été observés et vont faire intervenir des sites de germination différents. Le choix du mécanisme va se faire en fonction de l’espacement entre les terrasses, de l’énergie de surface et de la vitesse de nucléation. Pour des valeurs de sursaturation élevées la germination bidimensionnelle va être favorisée. Les unités de croissance sont incorporées en grand nombre mais ne sont pas assez mobiles pour atteindre les marches du cristal. Les atomes s’agglomèrent et vont former des sites de nucléation préférentiels pour les atomes en provenance de la phase gazeuse [44]. Ce type de mécanisme est celui rencontré lors de la croissance de diamant en hétéroépitaxie sur silicium. Le nombre de défauts engendrés par ce type de mécanisme est important lorsque les sites ne sont pas parfaitement alignés les uns par rapport aux autres. C’est la raison pour laquelle ce mécanisme de croissance a été évité lors de la croissance homoépitaxiale.

Le second mécanisme retenu pour la croissance des diamants monocristallins met en jeu une faible valeur de sursaturation. Dans ce cas le nombre d’atomes arrivant à la surface du cristal est faible et ils diffusent facilement sur les terrasses jusqu’au niveau d’une marche où ils s’y incorporent. Lors de leur incorporation le long des marches, ces dernières vont avancer de façon régulière et continue le long du cristal. Ce modèle de croissance par marches a été conçu par Burton Cabrera et Frank [38] et est souvent référencé en tant que théorie BCF. La probabilité d’incorporation d’un adatome sur un gradin (haut de marche) n’est pas toujours égal à la probabilité d’incorporation de ce même adatome en bas de marche. Une telle dissymétrie peut être introduite par la présence d’une barrière d’activation en bord de marche nommée barrière d’Elrhlich-Schwoebel [39] [40]. Cette barrière

apparaît lorsqu'un atome pour se lier en haut d'une terrasse doit casser une liaison. Il n'est pas nécessaire de la briser si ce dernier s'incorpore en bas de marche (Fig. 1.11).

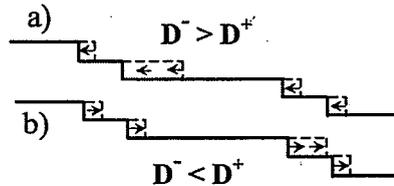


FIG. 1.11 – Effet de la probabilité d'attachement d'un adatome sur un gradin. Dans le cas a, la probabilité d'incorporation est plus grande sur une marche montante ( $D^-$ ) alors que dans le cas b, la probabilité d'incorporation est plus grande sur une marche descendante ( $D^+$ )

Suivant la probabilité d'attachement des adatoms trois scénari sont envisageables (Fig. 1.11). Si les probabilité sont identiques, les gradins avancent de façon régulière et continue comme décrit par le modèle BCF. Si la probabilité d'incorporation est plus grande sur une marche montante que sur une marche descendante (cas a), la vitesse de croissance d'une marche possédant un large gradin va diminuer. Ainsi, la périodicité des marches entre elles est respectée et un effet stabilisant apparaît. Ce mode est celui recherché car la rugosité obtenue est la plus faible possible et évite un polissage ultérieure de la face de croissance. L'optimisation des conditions de croissance de manière à se situer dans ce mode de croissance sera décrit dans le chapitre 3.

En revanche, si la probabilité d'incorporation d'un adatome sur une marche descendante est supérieure à celle d'une marche montante (cas b), la vitesse de croissance d'une marche présentant un large gradin sera d'autant plus importante que le gradin sera grand. Dans ce cas une instabilité de croissance apparaît et cette fois, le regroupement des marches en paquet ne s'effectue plus.

### Formation de défauts

La croissance d'un cristal parfait [47] est extrêmement lente et en général un cristal possède néanmoins une grande quantité de défauts. Une dislocation vis va générer lors de sa croissance des marches [49] qui vont localement accélérer la vitesse de croissance du cristal et donner naissance à un "hillock" (Fig. 1.12). Un hillock est un défaut structural possédant une symétrie d'ordre 4 à base carré et suit l'épitaxie du substrat.

En considérant un cristal de Kossel orienté suivant la face (100), Cuppen et al. [48] ont étudié par simulation Monte Carlo, la croissance en îlots par germination 2D d'un cristal en présence d'une dislocation vis. Lorsque les espèces diffusent difficilement à la surface du cristal, la croissance du cristal est régie par une croissance en spirale au niveau de la dislocation vis. En revanche, lorsque les espèces

### Les enjeux de la croissance homoépitaxiale

peuvent facilement migrer à la surface du cristal, la structure en spirale disparaît et la surface obtenue est rugueuse. Entre ces deux régimes, il est difficile de prédire quel type de croissance va se faire préférentiellement. Toutefois, pour une faible désorientation des marches de croissance, la croissance en spirale va être prépondérante tandis que pour une forte désorientation, la croissance par marches va dominer. La transition entre ces deux modes de croissance va se faire lorsque la désorientation entre les marches et la dislocation coin va égaler la désorientation entre les hillocks et la dislocation vis. Dans l'objectif de réduire ces défauts un pré-traitement du substrat est effectué et sera présenté dans le chapitre 3 ainsi que l'optimisation des conditions de croissance permettant de réduire les contraintes internes des couches synthétisées.

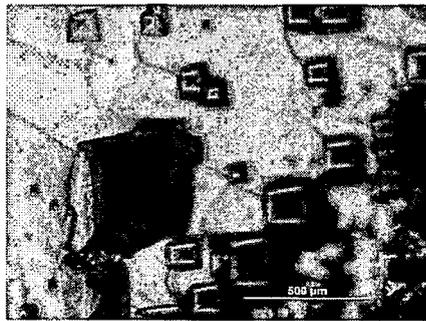


FIG. 1.12 – Présence d'hillocks en noir sur une face de diamant monocristallin orienté (100)

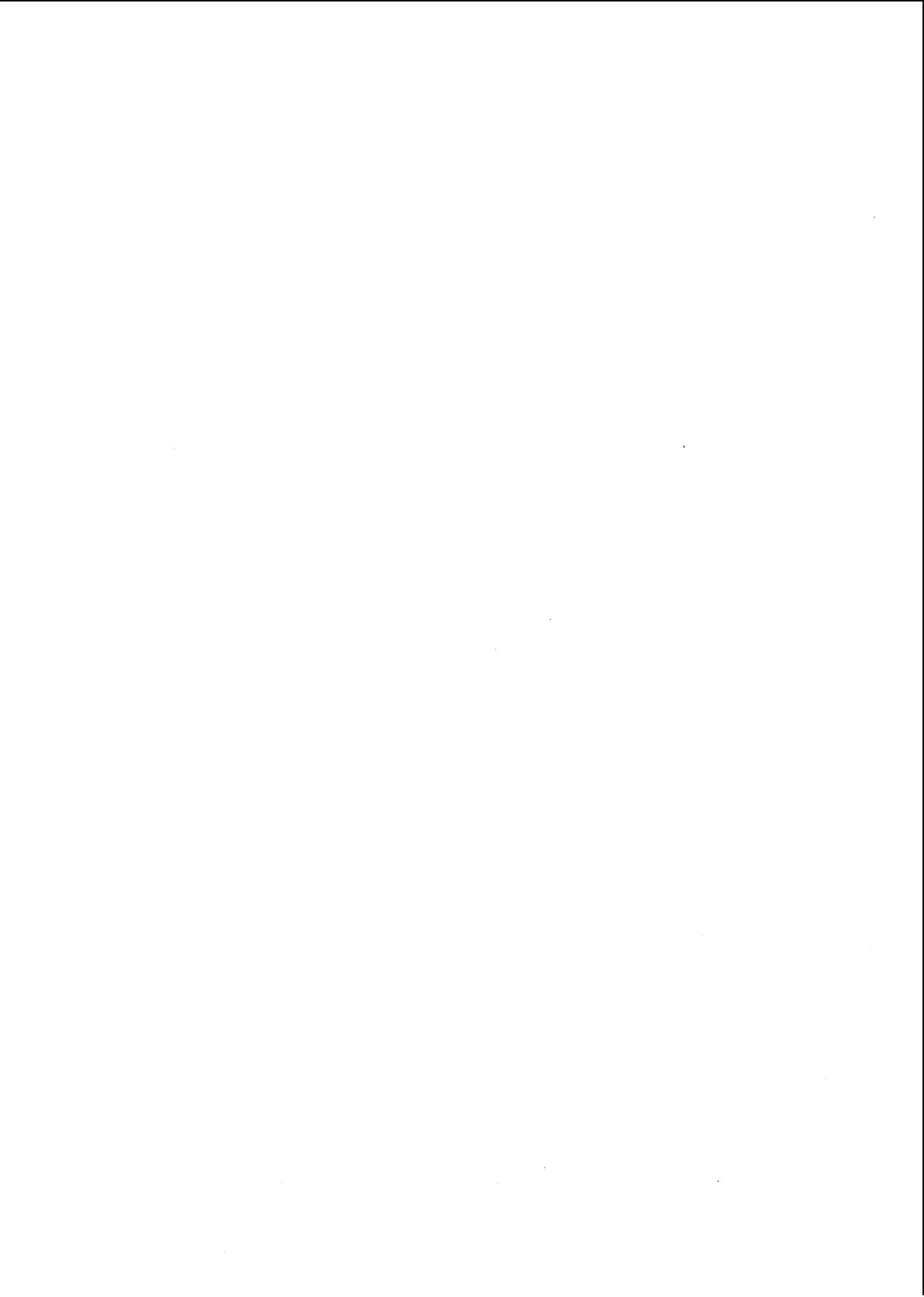
Une autre source d'écart entre la croissance d'un cristal parfait et la croissance observée est la présence d'impuretés lors de la croissance. Par exemple, la présence d'azote dans la phase gazeuse altère la morphologie et la qualité des films synthétisés. L'azote a pour effet de bloquer le déplacement des marches lors de la croissance et ainsi donner lieu à un phénomène dit de "step bunching" [45] [46]. La croissance est alors accélérée suivant les directions (100) du cristal [41] [42] [43]. Ceci favorise l'apparition en surface du cristal des plans (111) au détriment des plans (100) et change la morphologie de surface des couches. Le contrôle du procédé et des étapes de la croissance de manière précise permet de limiter au maximum la contamination des couches lors de la croissance. L'optimisation de l'ensemble du procédé ainsi que son contrôle a été réalisé et est présenté dans le chapitre suivant.

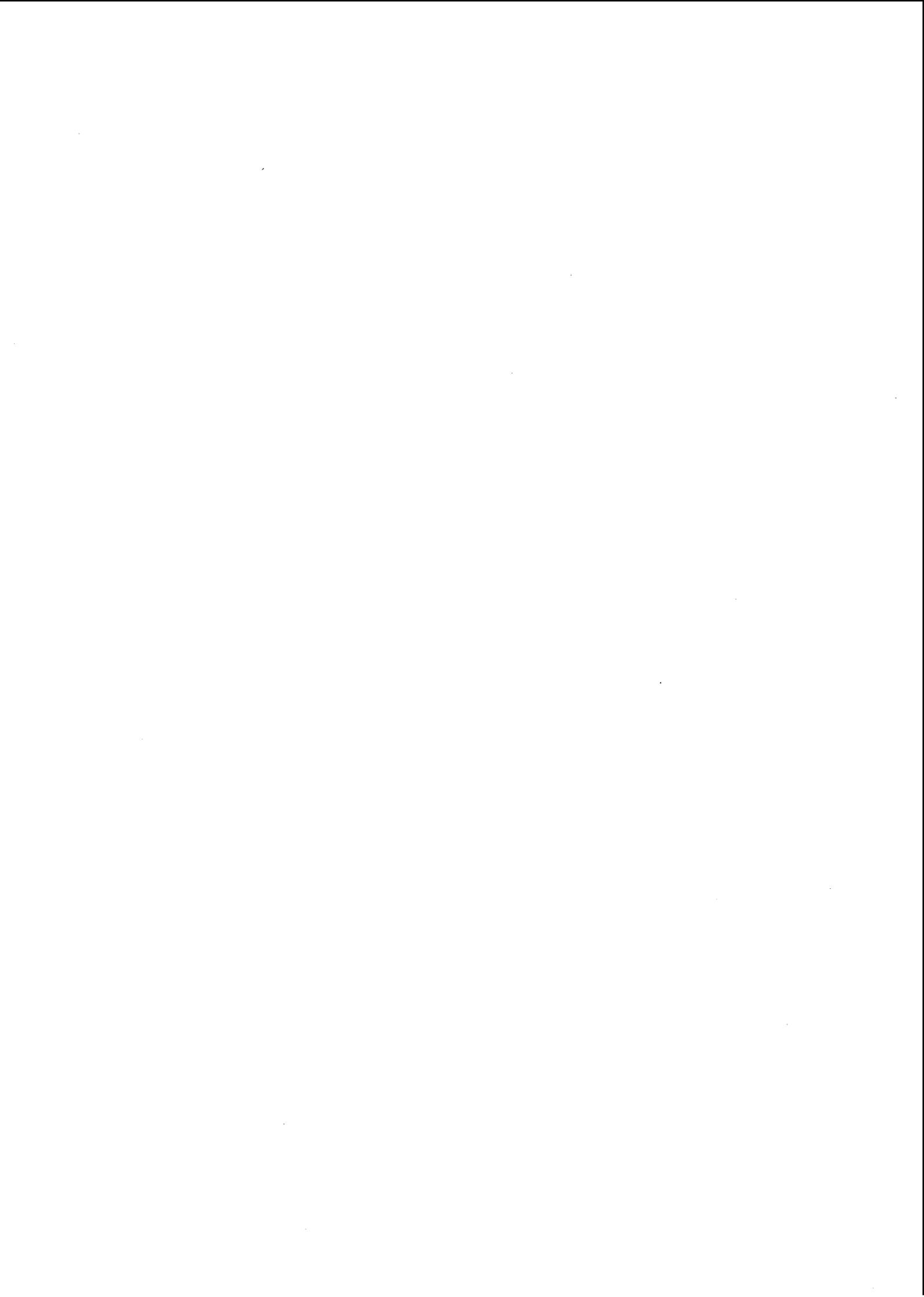
## 1.6 Conclusion

La présentation des propriétés exceptionnelles du diamant a mis en évidence son intérêt pour de nombreuses applications :

- le champ de claquage élevé permet d'aborder les domaines d'applications haute puissance,
- la forte conductivité thermique et son grand gap en font un excellent candidat pour les applications de dissipateur thermique dans les circuits électroniques,
- la vitesse de propagation élevée du son permet la réalisation de systèmes à ondes de surface fonctionnant à hautes fréquences,
- en biologie, le caractère bio-inerte du diamant et sa terminaison carbone permettent le greffage et la survie de systèmes biologiques à sa surface.
- et notamment les intérêts du diamant pour la détection seront développés au cours de cette thèse. Ces principaux atouts ici sont la forte mobilité des porteurs, la forte tenue sous rayonnements ainsi que le faible courant d'obscurité permettant la détection de signaux très rapides ainsi une bonne discrimination du signal.

Afin d'obtenir les performances les plus élevées possibles pour la détection de rayonnements, les travaux se sont progressivement focalisés vers les techniques de croissance homoépitaxiale par la voie de la MPCVD.





## Chapitre 2

### Procédé de croissance

Dans un premier temps le bâti de croissance employé pour la croissance homoépitaxiale sera présenté dans sa globalité ainsi que ses différents éléments. Par la suite, le développement d'un porte-substrat spécifique à la croissance monocristalline sera exposé. Ce dernier a été optimisé de manière à concentrer le plasma et à obtenir des vitesses de croissance aussi élevées que possible. La composition du plasma obtenu a été étudiée à l'aide d'un spectromètre optique commercial. Le but de cette étude est d'étudier l'influence des conditions de pression sur la température électronique du plasma mais surtout de contrôler la teneur des espèces carbonées dans le plasma ainsi que l'absence de contaminants. Enfin, l'étude a porté sur l'écoulement des gaz réactionnels dans le réacteur de manière à contrôler à tout instant la composition chimique du mélange réactionnel.

## **2.1 Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline**

Le réacteur utilisé pour la croissance du diamant monocristallin est un réacteur industriel de type ASTEX (Applied Science and Technology, inc.) permettant d'injecter une puissance micro-onde à 2,45 GHz allant de 0,5 à 5 kW. Ce réacteur a été modifié en vue des applications visées : un groupe de pompage secondaire a été monté, la géométrie des porte-substrats a également été dessinée puis optimisée ainsi que la mesure de la température du dépôt.

### **2.1.1 Présentation du bâti de croissance CVD utilisé**

Le bâti de croissance ASTEX (Fig. 2.1) peut se décomposer en trois grandes parties :

1. La première concerne les micro-ondes, leur couplage ainsi que l'obtention d'un mode résonant.
2. La seconde traite du vide avec entre autre l'injection des gaz et la régulation de la pression dans l'enceinte.
3. Enfin, la dernière partie concerne la mesure des paramètres expérimentaux lors de la croissance tels que la température.

Les différents éléments composant le réacteur de croissance sont (Fig. 2.1) :

1. Tête magnétron micro-onde (2,45 GHz) alimentée par un générateur (0,5 - 5 kW).
2. Adapteurs d'impédance ou "stubs" permettant l'accord de la cavité.
3. Antenne refroidie par circulation d'eau.
4. Sas permettant l'introduction des échantillons.
5. Enceinte en inox à double paroi refroidie par circulation d'eau.
6. Débitmètres massiques.
7. Vannes d'isolement des débitmètres massiques.
8. Contrôleur des débitmètres massiques.
9. Régulateur de pression.
10. Vanne de régulation de la pression.
11. Vanne d'isolement entre l'enceinte et la pompe primaire.
12. Pompe primaire.
13. Vanne pneumatique d'isolement.
14. Pompe turbomoléculaire.
15. Jauges de vide primaire de type Baratron et secondaire de type Penning.
16. Pyromètre à disparition de filament.
17. Spectromètre d'émission optique (OES).

#### **Micro-ondes**

Les micro-ondes sont générées par un magnétron refroidi par eau. Les ondes sont guidées à travers un guide d'onde métallique accordé de façon à ce qu'un des ventres de l'onde incidente coïncide avec l'antenne cylindrique de couplage. Cette antenne guide les micro-ondes dans la cavité résonante cylindrique constituée par

*Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline*

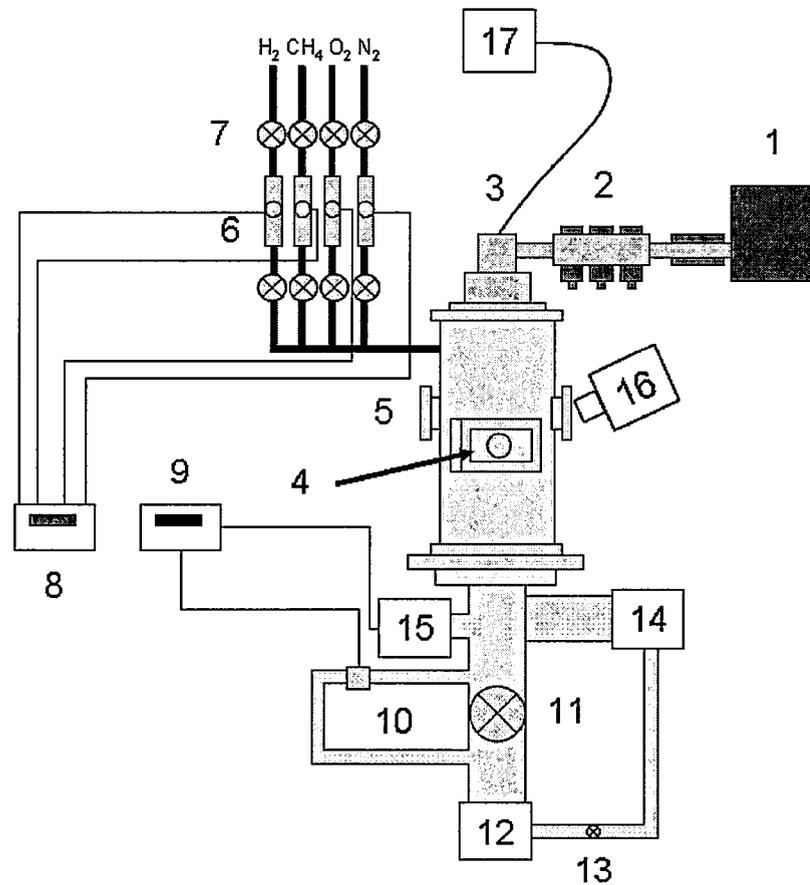


FIG. 2.1 – Schéma du réacteur MEPCVD utilisé pour la croissance monocristalline

le corps du réacteur. Les ondes ainsi générées sont multi-modes ce qui présente l'avantage de pouvoir travailler avec des cavités de grande dimension donc de pouvoir traiter des échantillons de plus grande taille qu'avec un système mono-mode. Cela permet également de se dispenser d'un dispositif de couplage et de pouvoir injecter de fortes puissances. Un régime d'ondes stationnaires est atteint en réglant les stubs. Dans ce cas le mode résonant obtenu correspond à la recherche du minimum de puissance réfléchi possible. La fenêtre en quartz permet d'assurer l'étanchéité entre une enceinte où règne un vide secondaire, et le guide d'onde qui est à la pression atmosphérique tout en minimisant les pertes électromagnétiques.

### **Injection des gaz dans l'enceinte**

L'injection des différents gaz se fait via des débitmètres massiques dont l'échelle de débit a été ajustée en fonction des teneurs employées pour la croissance. Les débits fournis par les débitmètres sont vérifiés périodiquement de manière à s'assurer qu'il n'y a pas d'écart entre les valeurs consignées et les teneurs des différentes

## Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline

espèces présentes effectivement dans le réacteur. La vérification des débits injectés se fait en partant d'une pression initiale connue dans l'enceinte et en imposant un débit donné à un des gaz. Lors de cette injection, le temps est chronométré jusqu'à l'obtention d'une valeur de pression fixée. Connaissant la durée nécessaire pour atteindre cette différence de pression et le volume du réacteur utilisé ( $V_{\text{reacteur}} = 10,46 \text{ L}$ ) il est possible de remonter au débit réel par la formule 2.1.

$$Q_{\text{sccm}} = \frac{\Delta P \cdot V_{\text{reacteur}} \cdot V_{\text{gaz}}^{\text{CNTP}}}{R \cdot T \cdot \Delta t} \quad (2.1)$$

Avec  $Q_{\text{sccm}}$  le débit volumique mesuré,  $V_{\text{gaz}}^{\text{CNTP}}$  le volume occupé par une mole de gaz parfait aux conditions normales de température et de pression, et  $R$  la constante des gaz parfaits.

L'incertitude de mesure provient principalement du temps de mesure et de la mesure de la pression. Ces données sont présentées ici pour la vérification du débitmètre d'hydrogène (Fig 2.2).

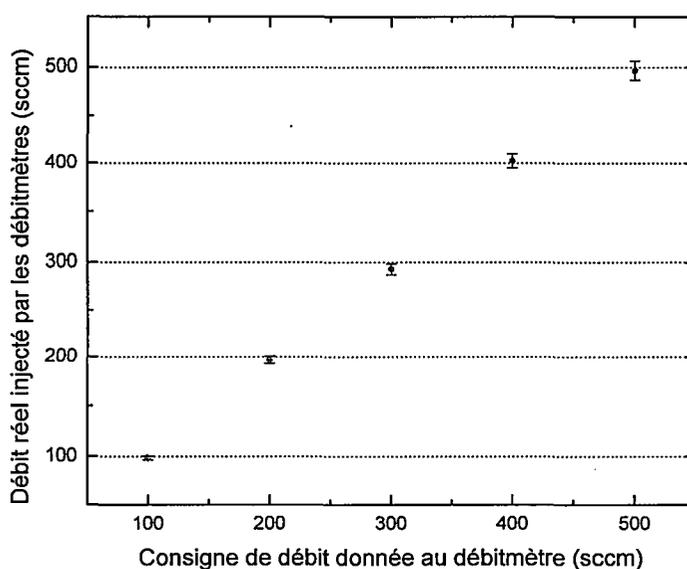


FIG. 2.2 – Vérification du débitmètre d'hydrogène

### Pompage et régulation de la pression

Le vide est assuré dans l'enceinte par une pompe primaire (allant de la pression atmosphérique à un vide limite de  $10^{-3}$  mBar) couplée à une pompe turbo-moléculaire permettant l'obtention d'un vide limite de  $10^{-8}$  mBar. Une vanne tiroir isole la pompe turbo-moléculaire de l'enceinte. La vanne primaire fermée lors des dépôts permet d'éviter la rétro-diffusion des vapeurs d'huile de la

## *Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline*

---

pompe primaire vers l'enceinte. Lors des dépôts, la pression est contrôlée par une vanne de régulation. Le régulateur ajuste son ouverture en utilisant une régulation PID et permet ainsi d'ajuster la valeur de pression dans l'enceinte à la valeur consigne.

### **Mesure de la température**

La mesure de la température des échantillons est cruciale puisque la température de dépôt influe fortement sur la croissance cristalline. Cette mesure effectuée via des capteurs de contact n'est pas aisée puisque dans ce cas, le capteur doit être placé à la proximité de la surface du dépôt pour être la plus précise possible. Or la présence de capteurs à la surface de la couche n'est pas souhaitable puisque la croissance ainsi que le plasma seraient modifiés. De plus, il faudrait assurer un excellent contact thermique entre l'échantillon et le capteur ainsi qu'un montage reproductible d'une croissance à l'autre.

Notre choix s'est alors tourné vers les pyromètres optiques bichromatiques qui mesurent le rayonnement thermique d'un corps ou émittance. Ces derniers sont couramment utilisés lors la croissance de diamant polycristallin sur silicium. Ils présentent l'avantage de ne perturber ni la croissance cristalline ni le plasma de dépôt. En revanche, la faible taille des substrats utilisés lors de la croissance homoépitaxiale ( $3 \times 3 \times 0.5$  mm) réduit les possibilités d'utilisation de ces pyromètres. En effet, ces derniers intègrent au niveau de leur point focal la température sur un cercle d'environ 3 mm de diamètre. Cela signifie que même en se plaçant exactement au niveau du point focal, la mesure intègre l'émittance du substrat mais également du porte-substrat. Au cours de chaque croissance et dans un but d'optimisation, la hauteur du substrat utilisé varie. Ainsi, la distance focale entre l'échantillon et le capteur du pyromètre change et ne permet pas d'utiliser ces pyromètres pour la mesure de température dans le cadre de la croissance mono-cristalline.

La solution retenue pour la mesure de la température est un pyromètre à disparition de filament. Ce pyromètre monochromatique compare l'émittance de l'échantillon à celle d'un corps de référence : dans notre cas, un filament de tungstène chauffé. La focalisation se fait à l'aide de lentilles interchangeable et est gérée par l'utilisateur. Le courant de chauffage du filament est ajusté par l'utilisateur de façon à ce que sa brillance soit équivalente à celle de l'échantillon. Un étalonnage préalable de l'appareil a permis de relier le courant passant dans le filament à la température du substrat. Les mesures de températures effectuées par ce pyromètre à disparition de filament seront reproductibles mais ne permettront pas de déterminer de façon absolue la température du substrat de croissance.

### 2.1.2 Optimisation géométrique du porte-substrat

Les supports utilisés classiquement dans le laboratoire pour la croissance de diamant polycristallin sur substrat de silicium sont de forme cylindriques et possédant un diamètre de 2 pouces afin de contenir les "wafers" de silicium. Lors de l'utilisation d'un porte-substrat dédié à la croissance de diamant polycristallin, le plasma se situe trop haut par rapport à l'échantillon. Aucune croissance n'est observée par pesée différentielle sur un substrat de croissance HPHT après une journée de dépôt et ce quels que soient les paramètres de croissance. C'est la raison pour laquelle, il a fallu développer de nouveaux porte-substrats. Le choix du molybdène comme matériau a été conservé car ce dernier présente le meilleur compromis entre une bonne conductivité thermique et une très lente germination du diamant sur celui-ci. La géométrie du porte-substrat retenue (Fig. 2.3) est de type cylindrique afin d'éviter des effets de pointe trop importants qui créeraient localement des points d'accroche préférentiels pour le plasma et qui constitueraient des points chauds en faisant office d'antenne.

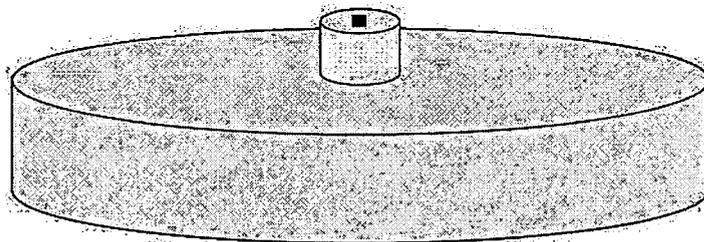


FIG. 2.3 – Géométrie du porte substrat utilisé pour la croissance de diamant monocristallin

Les plasmas créés lors de l'utilisation de porte-substrats de 2 pouces dédiés à l'hétéroépitaxie du diamant sur silicium ne sont pas assez denses et ne permettent pas la croissance du diamant monocristallin. À la suite de cette constatation, le champ électro-magnétique dans le réacteur a été simulé par éléments finis à l'aide du logiciel Matlab en utilisant le module électrostatique. Lors de ces simulations, l'intensité du champ électrique a été considéré à l'instant initial c'est à dire avant l'accroche du plasma. Lors de son accroche, les charges électriques créées ne sont pas prises en compte par la simulation et il sera supposé que celles-ci ne modifient pas de façon trop importante le gradient du champ électrique. Les valeurs propres des modes de résonance ont été évaluées : treize modes propres de résonance propre de la cavité ont été déterminés avec cette géométrie dont un mode à 2,44 GHz correspondant le mieux à la fréquence d'excitation des micro-ondes. Sur la figure 2.4 en unités arbitraires est tracé en valeur absolue le gradient de l'intensité du champ électrique. Cette dernière est plus importante au niveau du porte-substrat ce qui est cohérent avec les observations de croissance réalisées lors de la croissance du diamant polycristallin sur silicium.

Pour cette simulation les conditions aux limites utilisées sont celles de Neumann.

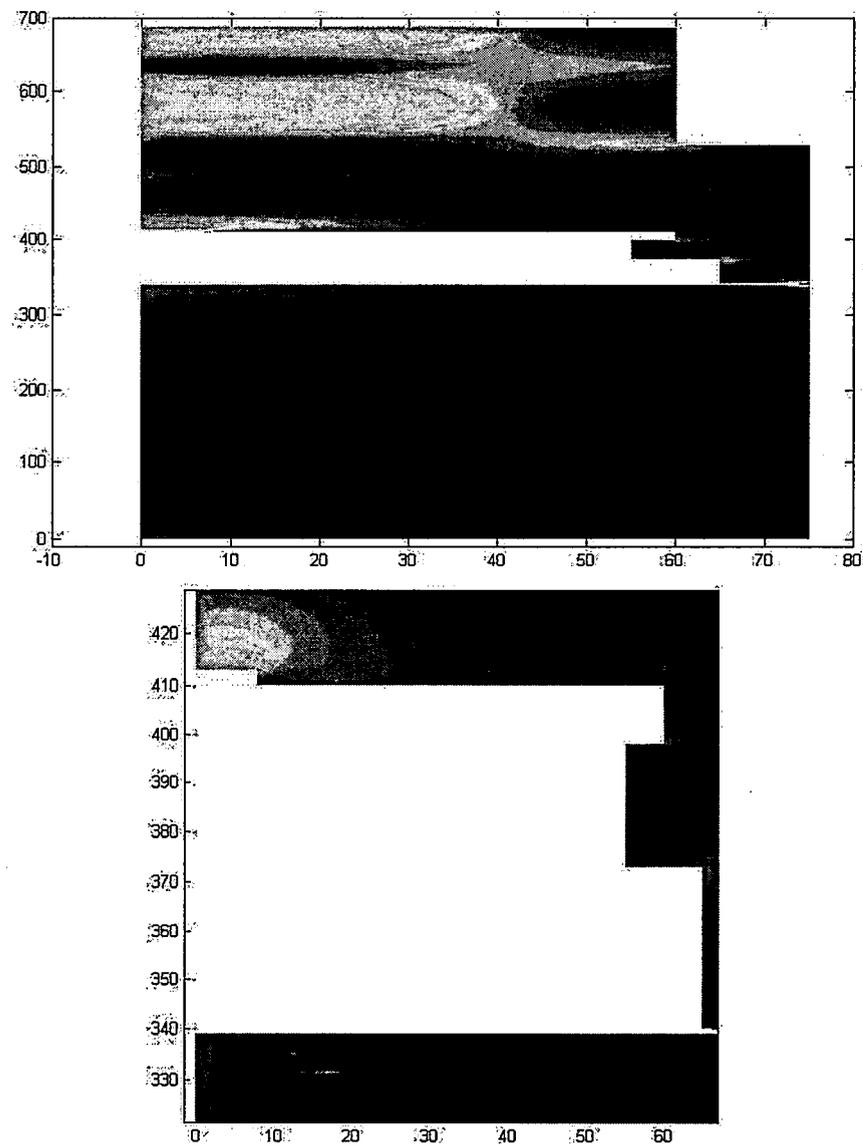


FIG. 2.4 – Simulation du champ électrique dans la cavité suivant un mode de résonance à 2,45 GHz

Elles spécifient un champ électrique nul (condition sur la dérivée du potentiel électrique) pour la partie centrale sur laquelle repose les porte-échantillons. Cette partie n'est pas reliée à la masse; elle possède donc un potentiel flottant. En revanche cette partie est constituée de métal (inox et molybdène) qui ont été assimilés à des métaux parfaits et pour lesquels l'épaisseur de peau a été négligée. La seconde condition aux limites imposée au système concerne les parois de l'enceinte. Ces dernières sont reliées à la masse ce qui signifie que leur potentiel est nul et par conséquent non flottant. Dans ce cas les conditions aux limites appliquées sont celles de Dirichlet sur le potentiel électrique.

L'esquisse du porte-substrat réalisée, il a ensuite fallu déterminer les cotes exactes utilisées pour celui-ci de façon à obtenir une bonne accroche du plasma mais aussi une bonne dissipation thermique. Pour jouer sur l'accroche du plasma, la hauteur du porte échantillon a tout d'abord été simulée dans une gamme allant de 2 à 12 mm. Cette valeur tient compte des contraintes de tenue mécanique de la pièce et de la taille minimum nécessaire pour accueillir le substrat de croissance HPHT de taille  $3 \times 3 \times 0,5$  mm. Concernant la dissipation thermique, nous avons décidé de jouer sur l'enfoncement du substrat dans le porte-échantillon afin de réduire ou d'augmenter la température du substrat tout en conservant les autres paramètres de dépôt constants.

Dans un premier temps, nous avons de nouveau tracé le champ électrique dans la cavité en étudiant ses modes propres et en ne conservant que ceux proches de la fréquence d'excitation des micro-ondes. La simulation pour des hauteurs de porte-substrat de 2 à 12 mm a permis de montrer que pour une hauteur de porte-substrat trop faible de 2 mm, le gradient du champ électrique se concentre sur une surface légèrement inférieure à celle du substrat (Fig. 2.5). Dans ce cas, le risque est de ne pas obtenir un dépôt homogène puisque l'intensité du champs électrique simulée n'est pas homogène sur l'ensemble du substrat. En pratique, les plasmas obtenus pour ces hauteurs ne s'accrochent pas au niveau du porte-substrat et se rapprochent de ceux obtenus avec les porte-substrats utilisés pour la croissance du diamant sur silicium.

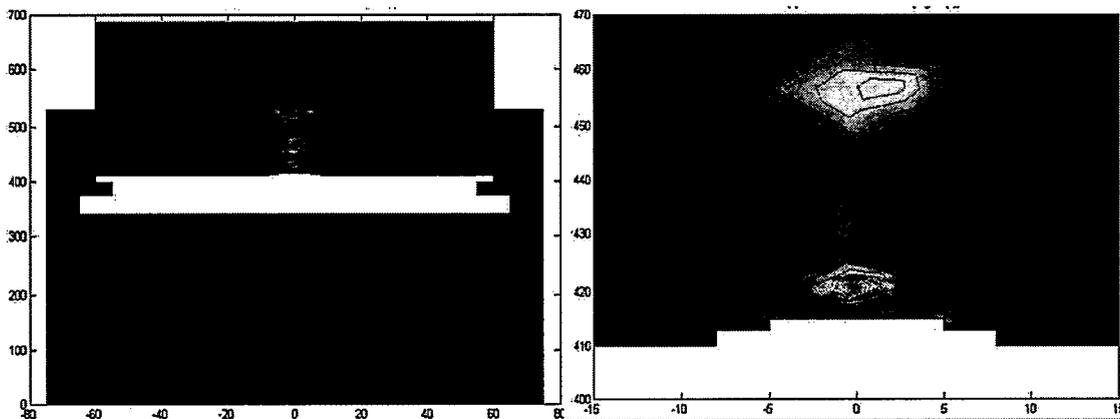


FIG. 2.5 – Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité pour un porte-substrat de hauteur 2 mm

Lorsque le porte-substrat a une hauteur comprise entre 4 et 8 mm, la répartition de l'intensité du champ électrique, donnée par la simulation, à proximité du substrat est élevée. En pratique pour ces hauteurs de porte-substrat, une accroche aisée du plasma et l'obtention d'un plasma dense sont observées.

*Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline*

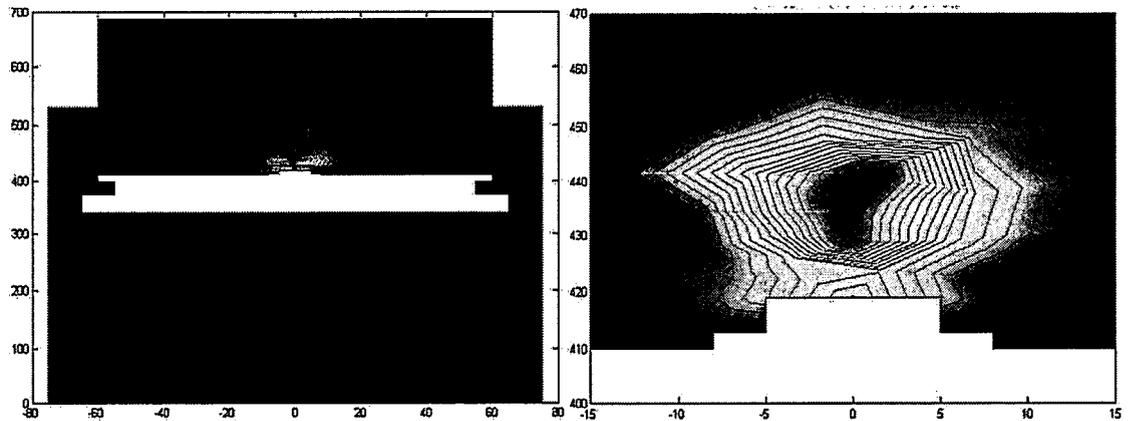


FIG. 2.6 – Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité pour un porte-substrat de hauteur 6 mm

Enfin lorsque la hauteur du porte substrat dépasse 10 mm, la répartition de l'intensité du champ électrique au voisinage du porte-substrat n'est plus intense et s'élargit. Expérimentalement, l'accroche du plasma est difficile et les plasmas obtenus ne sont pas stable au cours de la croissance.

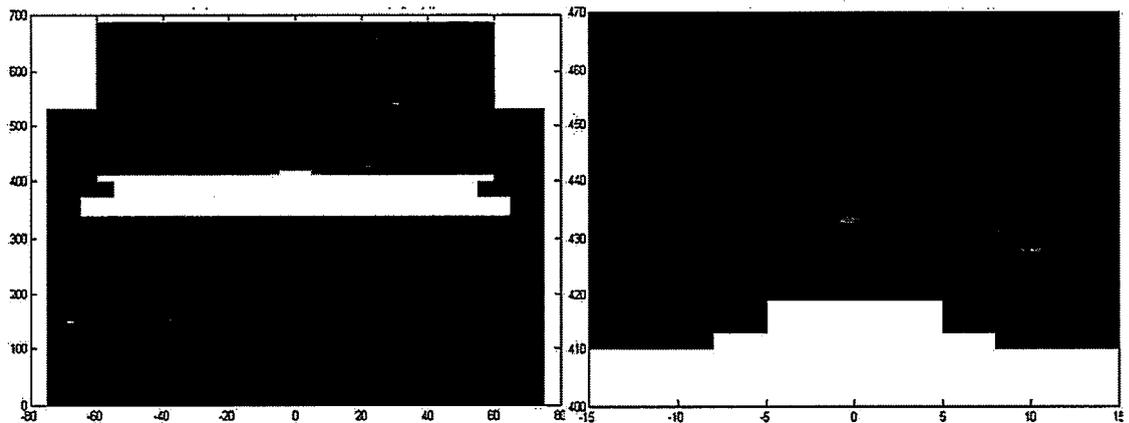


FIG. 2.7 – Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité avec un porte-substrat d'une hauteur de 12 mm

La conclusion de cette étude a été la fabrication de porte-substrats d'une hauteur optimale afin de réaliser un compromis entre une bonne accroche et une bonne stabilité du plasma au cours de la croissance d'une part et d'autre part, l'obtention de couches synthétisées homogènes. L'accord entre la simulation et le plasma obtenu est présenté sur la figure 2.8 représentant le gradient du champ électrique simulé et un plasma de croissance typique.

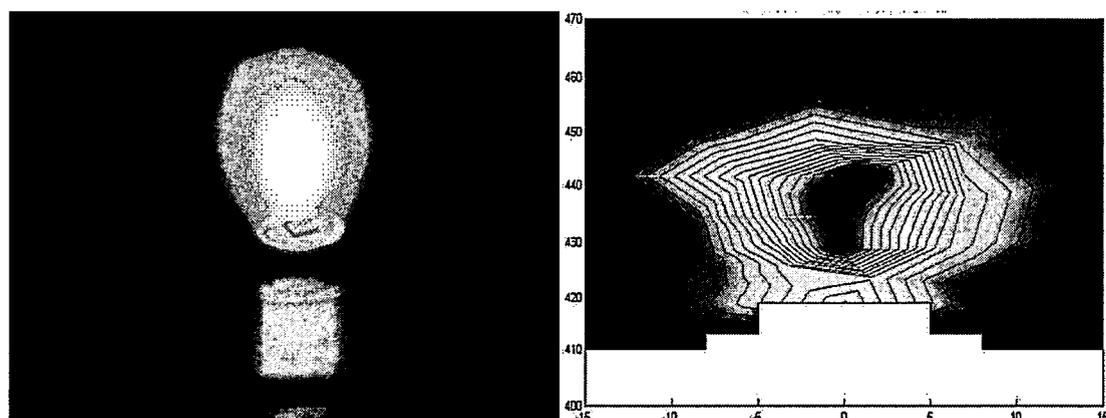


FIG. 2.8 – Comparaison entre la simulation du champ électrique et un plasma typique obtenu lors de la croissance

Sur la photographie, le plasma est plus intense au dessus de l'échantillon que sur l'échantillon lui-même comme prédit par les simulations à l'instant initial. Ces simulations ne permettent pas de prédire la répartition des charges une fois la décharge plasma initiée. Toutefois, les répartitions du champ électrique simulées avant plasma ressemblent fortement aux plasmas obtenus : la forme caractéristique des plasmas haute densité est retrouvée sur ces deux images à savoir, un point d'accroche très dense et autour des zones de plus faibles densités. Ainsi l'étude menée ne permet pas de décrire les phénomènes complexes se déroulant lors d'une décharge plasma mais permet de se rapprocher des plasmas obtenus et donc de définir la géométrie des porte-substrats d'étude.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de la hauteur du substrat HPHT dans le porte-substrat sur la température du dépôt. Pour ce faire nous avons réalisés deux porte-substrats possédant respectivement une profondeur d'"enfoncement" de 0,1 et 0,4 mm. Les mesures effectuées par pyrométrie n'ont pas permis de mesurer un écart de température notable entre les deux porte-substrats. Afin de comprendre ce résultat, nous avons également utilisé le logiciel à éléments finis Matlab. La profondeur d'"enfoncement" du substrat dans le porte-substrat est reporté ici pour des profondeurs de 0,1 et 0,4 mm (Fig. 2.9). Les conditions aux limites sont imposées en bas du porte-échantillon à une température de 300 K puisque le porte-substrat est refroidi par eau. Sur les parois du porte substrat ainsi que sur les côtés du substrat le gradient de température est considéré comme nul puisque les conditions de dépôt se font à basse pression. Toutes les résistances d'interface sont considérées comme parfaite d'un point de vue thermique. Enfin, il est imposé à la face supérieure du substrat un flux thermique constant entraînant une température de surface du HPHT de 900 K qui est une température typique des dépôts réalisés.

Comme présenté sur la figure 2.9, quel que soit l'enfoncement du substrat, la

## Description et adaptation d'un réacteur de croissance CVD à la croissance mono-cristalline

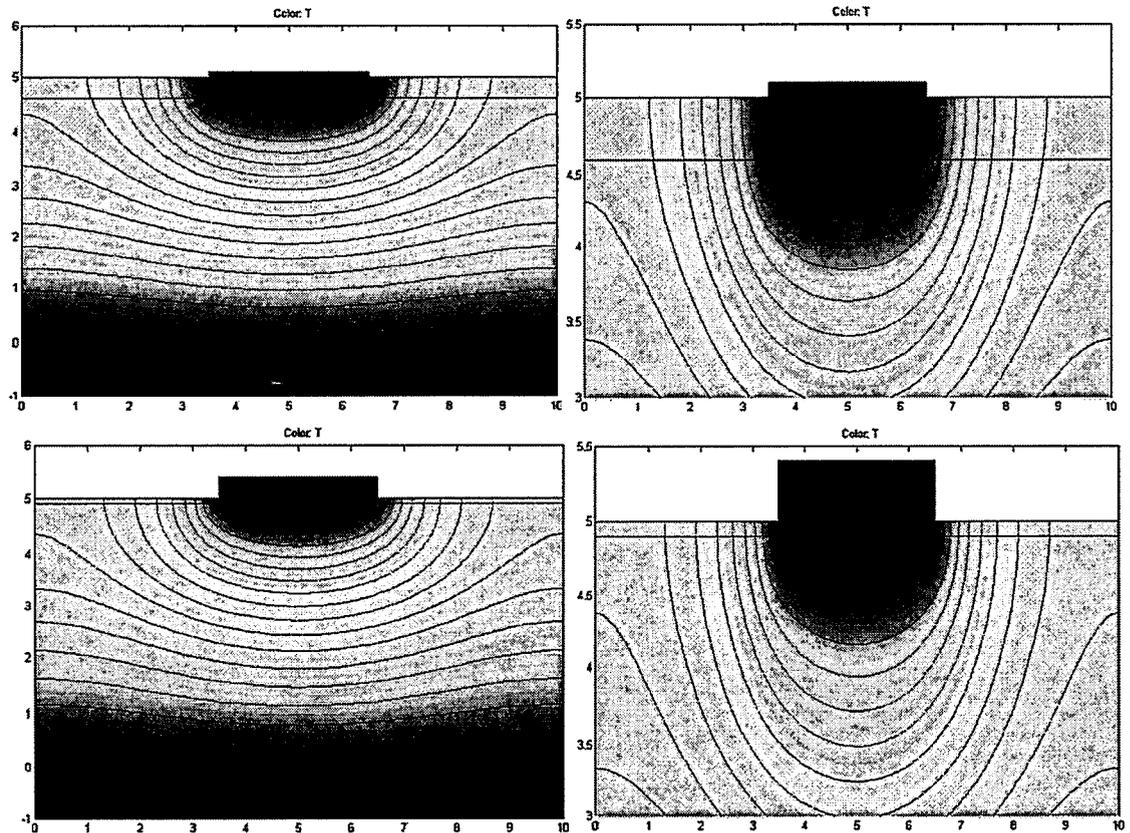


FIG. 2.9 – Simulation du gradient de température dans le substrat lors de la croissance

température sur l'ensemble du substrat ne varie pas et reste au dessus de 850 K. Ceci s'explique par la valeur de la conductivité du diamant qui est vingt fois supérieure à celle du molybdène. Ainsi, la chaleur est évacuée rapidement d'une extrémité à l'autre du substrat mais a du mal à être évacuée par le porte-substrat.

En conclusion, l'enfoncement du substrat dans le porte-échantillon n'influence ni l'accroche du plasma (puisque'un enfoncement de 0,1 à 0,4 mm est inférieur à l'épaisseur des substrats de croissance et que les simulations ne montrent pas une grande variation du champ électrique) ni la thermique du substrat puisque la température donnée par simulation du HPHT est indépendante de son enfoncement.

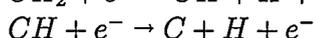
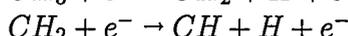
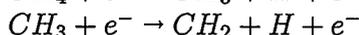
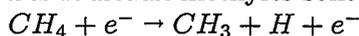
## 2.2 Caractérisation du plasma haute densité utilisé pour la croissance mono-cristalline

La connaissance des espèces ionisées dans le plasma est réalisée par l'étude de l'émission plasma à l'aide d'un spectromètre commercial possédant une bande passante de 350 à 1000 nm et un écart type sur la mesure de la longueur d'onde émise de 0,06 nm. Les avantages de cette technique sont la non perturbation de la mesure et la grande simplicité de mise en oeuvre. L'étude des espèces excitées par spectroscopie d'émission optique (OES) non résolue dans le temps permet de remonter à la température du plasma, à la nature de certaines espèces dissociées ou bien encore après calibration, à la teneur en composés injectés et à la présence d'impuretés dans la phase gazeuse. Ainsi en fonction des paramètres de croissance employés, il est possible de suivre la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique. Ce dernier est un élément clé de la croissance du diamant par CVD puisqu'il assure la gravure des phases graphitiques ainsi que la reconstruction de la surface du diamant au cours de la croissance.

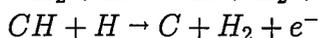
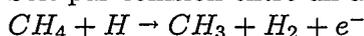
### 2.2.1 Émission plasma : principe et ionisation des espèces

L'ionisation du mélange gazeux de méthane et d'hydrogène donne naissance, entre autres à des radicaux qui vont en fonction de leur densité et de leur nature influencer la croissance cristalline et l'émission plasma. En particulier l'hydrogène atomique joue un rôle déterminant. La formation de cette espèce dans le plasma est principalement due à la dissociation de l'hydrogène atomique par les électrons du plasma [73] mais la dissociation thermique peut également apparaître pour les températures élevées de plasma utilisées ( $> 3500$  K) [74]. Une autre source peu probable au vu de la concentration de méthane au regard de celle d'hydrogène est sa production par les radicaux méthyles.

Les radicaux méthyles sont produit soit par collision électronique :



Soit par collision entre un atome d'hydrogène et une molécule  $CH_X$  :



Les liaisons de type C-C n'existent pas dans le mélange réactionnel initial mais elles interviennent pourtant dans le mécanisme de croissance. La formation de telles liaisons est réalisée après dissociation des molécules  $H_2$  et  $CH_4$  puis recombinaison des radicaux formés.

Toutes ces formations et dissociations de molécules émettent un rayonnement à une longueur d'onde précise observée par spectroscopie. Le principe de la spectroscopie consiste à analyser l'intensité lumineuse émise spontanément par les espèces excitées dans le plasma lors de leur retour à leur état d'équilibre. L'inten-

**Caractérisation du plasma haute densité utilisé pour la croissance mono-cristalline**

---

sité  $I_{21}$  correspondant à la désexcitation radiative d'un niveau d'énergie  $E_2$  à un état d'énergie  $E_1$  s'écrit :

$$I_{21} = C_{21} \cdot n_2 \cdot h \cdot \nu_{21} \cdot A_{21} \quad (2.2)$$

$C_{21}$  : constante dépendant du volume émissif ainsi que de la réponse spectrale de l'appareil utilisé.

$n_2$  : densité d'état du niveau 2.

$h$  : constante de Planck.

$\nu_{21}$  : fréquence de transition de l'état 2 vers l'état 1.

$A_{21}$  : coefficient d'Einstein d'émission spontanée.

Les principales espèces présentes dans le réacteur de croissance sont le carbone, l'hydrogène et éventuellement l'azote ou l'oxygène s'il existe des fuites ou sous forme de traces résiduelles par désorption des matériaux de l'enceinte. La dissociation de ces espèces dans un plasma composé de méthane et d'hydrogène va être utilisé au cours des dépôts comme outil d'observation et de contrôle. Les principales raies d'émission observées lors des dépôts haute pression et basse puissance réalisés sont présentées dans le tableau 2.1.

Les raies mesurées à l'aide du spectromètre subissent un élargissement et une déformation à cause des conditions particulières du plasma. Le premier élargissement est dû aux pressions utilisées et est proportionnel à la racine carrée de la température du gaz utilisé ( $\Delta\lambda \propto \sqrt{T_g}$ ). Cet effet est d'autant plus important que la pression de travail se rapproche de la pression atmosphérique. Une autre cause d'élargissement et de la déformation des raies est dû aux interactions entre l'espèce émettrice et les particules environnantes ; cet effet est nommé effet Stark. Enfin, l'effet Doppler qui est dû au mouvement thermique des atomes ou des ions émetteurs. Cet effet est proportionnel à la racine carrée de la température du gaz utilisé ( $\Delta\lambda \propto \sqrt{T_g}$ ). Les plasmas denses utilisés lors de la croissance de diamant monocristallin sont particulièrement sujets à ce genre d'élargissement. Un soin tout particulier sera apporté au positionnement des pics ainsi qu'à leur interprétation.

L'évolution de chacune des espèces au cours de la croissance est suivie par le spectromètre. Les composantes les plus déterminantes restant le méthane ainsi que l'éventuelle contamination du réacteur. Ces espèces peuvent être quantifiées pour un plasma donné en ayant au préalable réalisé un étalonnage de l'émission de ces différentes espèces.

**Caractérisation du plasma haute densité utilisé pour la croissance mono-cristalline**

Espèce dissociée	Longueur d'onde (nm)
H	656,2
	486,1
	434
	410,2
	397,1
	364,6
C	619,1
	563,5
	516,5
	473,7
	438,3
CN	421,6
	388,3
	359
CH	489
	431,4
	422,5
CO	549,9
	482,3
	456,9
	425,2
	412,4
	401,7
O	480,2
	408,2
	393,8

TAB. 2.1 – Principales raies d'émission des espèces présentes dans le plasma

### 2.2.2 Détection d'impuretés dans la phase vapeur

Comme nous l'avons vu précédemment l'azote est une impureté qui s'incorpore facilement dans le diamant et dégrade ses propriétés électroniques. Nous nous sommes intéressés à cette dernière afin de connaître son seuil de détection avec le matériel utilisé. De faibles quantités d'azote ont été incorporées dans un plasma de croissance typique et les émissions relatives des espèces CN présentes à 388,34 nm ont été relevées et tracées sur la figure 2.10.

Pour des quantités d'azote inférieures à 4 ppm, le spectromètre utilisé ne permet pas de détecter la présence d'azote. En revanche, pour des valeurs d'émission plus élevées et en étalonnant ce dernier il est possible de suivre la teneur en azote dans la phase gazeuse. L'azote résiduel présent dans le réacteur ou les bouteilles de gaz est inférieur au ppm comme nous le verrons dans la section suivante. Ainsi, la spectrométrie d'émission ne permet pas de détecter les très faibles quantités d'azote résiduelles mais permet en revanche de détecter la présence de fuite dans

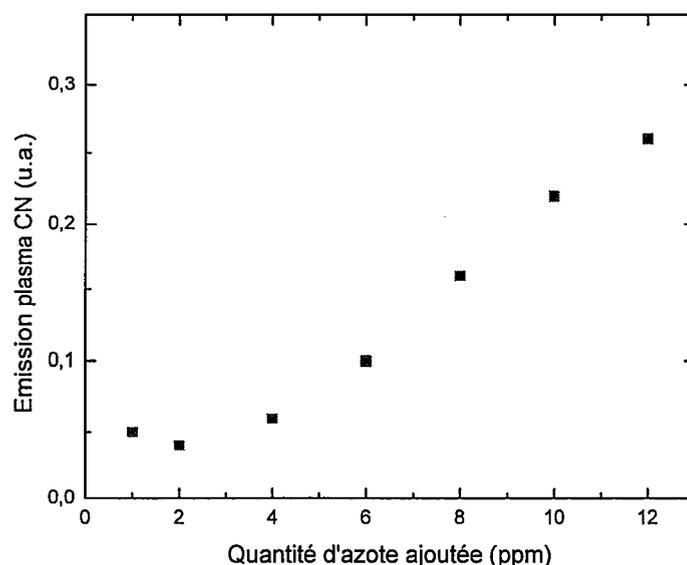


FIG. 2.10 – Détection de la présence d'azote par spectrométrie d'émission

le réacteur ou bien de suivre la concentration d'azote au cours du dépôt pour les dépôts intentionnellement dopés à l'azote.

### 2.2.3 Influence de la teneur en méthane

La réponse du spectromètre d'émission a été enregistrée en opérant à une pression de 240 mBar, à une puissance de 500 W avec un mélange de méthane et d'hydrogène. Dans cette section, nous allons nous intéresser uniquement à la raie Swann C2 (0,0) qui est la plus intense afin d'étudier l'influence de la teneur en méthane sur l'émission plasma.

#### Vérification du taux de méthane injecté

Dans un premier temps, les spectres d'émission ont été enregistrés en fonction de la teneur en méthane et certains sont présentés sur la figure 2.11.

Sur ces spectres, la raie Swann émise à 516,5 nm a été relevée pour les différentes teneurs en méthane employées ainsi que la raie  $H_{\alpha}$  située à 656,3 nm. Le tracé (Fig. 2.12) du rapport de ces deux raies montre qu'il existe une relation linéaire entre le taux de méthane injecté dans la phase gazeuse et le rapport d'intensité des pics dans la plage de dilution étudiée. Ainsi, il est possible de vérifier que la valeur de consigne donnée au débitmètre est bien celle présente dans le réacteur.

Dans un second temps, l'évolution de ces pics a été suivie au cours d'un dépôt de trois jours en relevant régulièrement ces valeurs (Fig. 2.13). Les mesures ont été effectuées en début de croissance après stabilisation du méthane, une journée après et juste avant d'arrêter la croissance le troisième jour. Le rapport des pics, leur

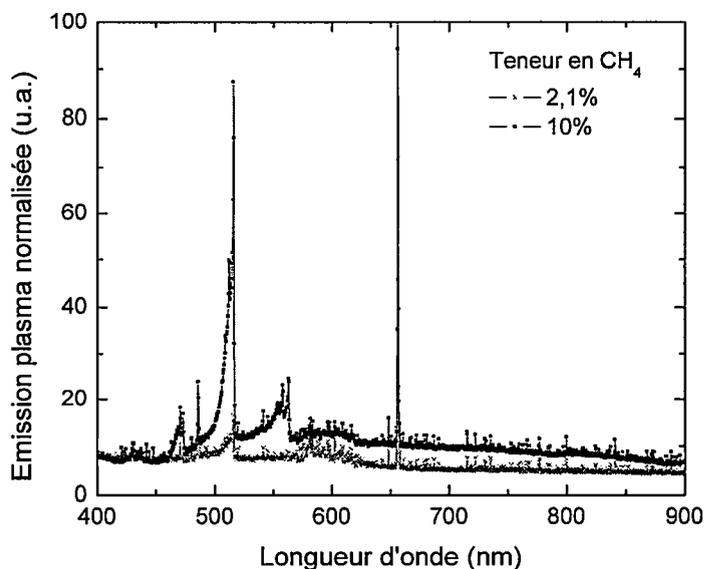


FIG. 2.11 – Spectres d'émission caractéristique du plasma pour différentes teneurs de méthane

nombre ainsi que leur position n'ont pas varié pendant la croissance démontrant la stabilité de la composition chimique du plasma.

#### Corrélation avec la vitesse de croissance des films

La figure 2.14 présente l'influence de la teneur en méthane dans la phase gazeuse mesurée à l'aide d'un spectromètre. Il y apparaît que lorsque la concentration en méthane augmente, la vitesse de croissance des films augmente [70] (ce point sera vu plus en détail dans le chapitre 3) ainsi que le rapport entre les raies Swann du carbone et la raie  $\text{H}_\alpha$ .

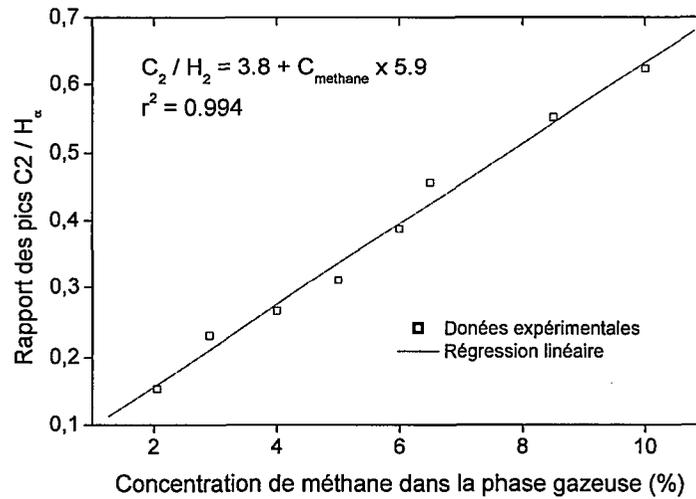


FIG. 2.12 – Rapport de l'intensité de la raie Swann (0,0) sur la raie  $H_\alpha$

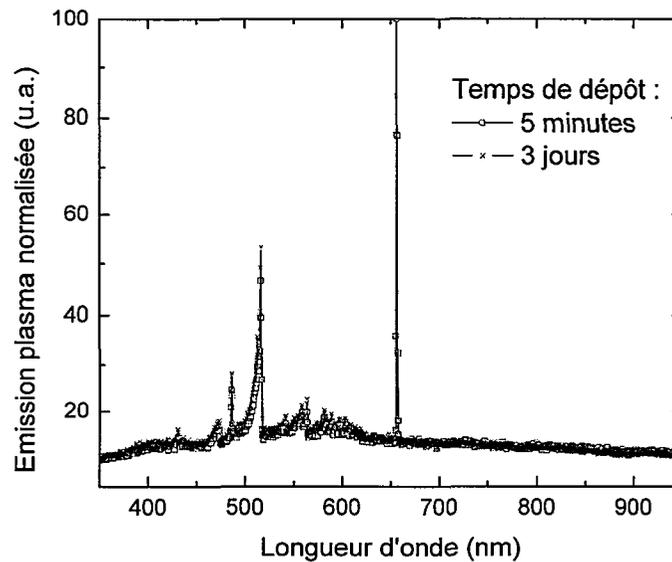


FIG. 2.13 – Evolution de l'émission provenant du plasma au cours de la croissance d'un échantillon monocristallin

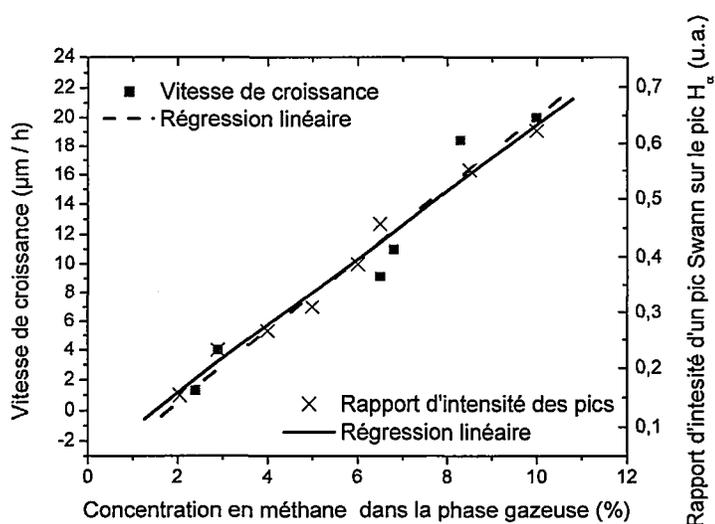


FIG. 2.14 – Evolution de la vitesse de dépôt et de l'émission plasma en fonction de la concentration en méthane présent dans la phase gazeuse

## 2.2.4 Détermination de la température électronique du plasma

Le volume du plasma utilisé peut être modifiée en changeant les paramètres de croissance. Ainsi, si la puissance micro-onde injectée augmente ou si la pression de travail est diminuée, le plasma créé sera d'autant moins dense et d'autant plus élargi. En modifiant ces paramètres ainsi que la nature des espèces gazeuses injectées dans le réacteur, la chimie du plasma ainsi que la nature des espèces s'en trouvent modifiées. Les modifications du plasma vont être suivies en déterminant sa température à l'aide du tracé de Boltzmann.

### Principe de la mesure de la température du plasma

La mesure des intensité relatives des pics caractéristiques de l'hydrogène (raies Balmer) recensées dans le tableau 2.1 permet de remonter à la température électronique d'un plasma, en considérant être à l'équilibre thermodynamique, et en utilisant le tracé de Boltzmann [71] [72]. À l'équilibre thermodynamique, la population des niveaux d'énergie est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{n_2 g_2}{n_1 g_1} \exp\left(-\frac{h \cdot \nu}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.3)$$

En combinant cette équation avec l'équation 2.2 il vient :

$$\frac{I_2}{I_1} \propto \frac{g_2}{g_1} \exp\left(-\frac{h \cdot \nu}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.4)$$

L'intensité d'une raie mesurée par le spectromètre permet donc de remonter à la température du plasma en calculant les coefficients de la régression linéaire du tracé de  $\ln\left(\frac{I_2}{I_1}\right)$  en fonction de  $\nu$ . La pente de la régression linéaire permet de déduire la température du plasma.

### Influence de la teneur en méthane

La dépendance de la température électronique du plasma en fonction de la concentration en méthane dans la phase gazeuse a été étudiée en utilisant des conditions typiques de croissance pour le diamant monocristallin à savoir une pression de travail de 240 mBar et une puissance micro-onde de 500W.

Une forte dépendance de la température électronique du plasma (Fig. 2.15) vis-à-vis de la teneur en méthane a été observée et peut s'expliquer par le fait que la conductivité thermique des hydrocarbures est inférieure à celle de l'hydrogène pour des températures de plasma supérieures à 3000 K [75]. À mesure de l'augmentation de la température du plasma, l'hydrogène moléculaire se dissocie de plus en plus de façon thermique. Ainsi, un plus grand nombre d'hydrogène moléculaire [76] est dissocié en hydrogène atomique lors de l'ajout de méthane.

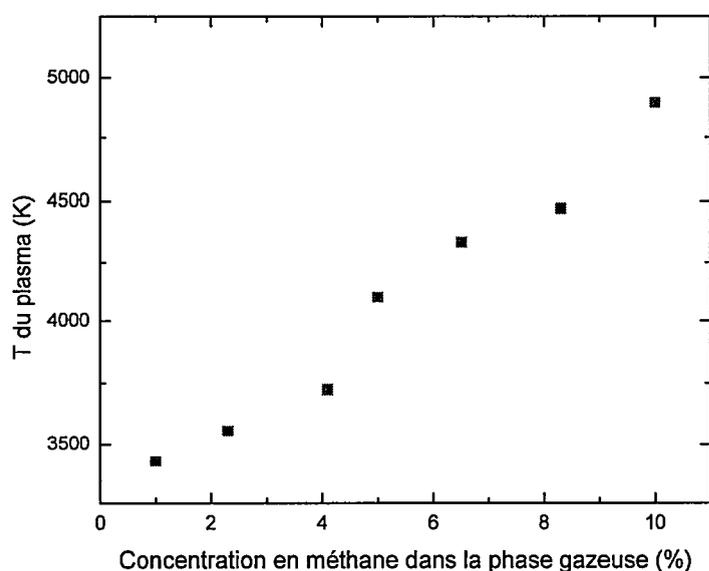


FIG. 2.15 – Influence de la teneur en méthane sur la température du plasma

### Influence de la pression de travail

La dépendance de la température électronique du plasma a ensuite été testée en fonction de la pression de travail en opérant avec une teneur en méthane constante de 2,1 % et une puissance micro-onde typique de 500 W. La pression de travail influence beaucoup moins la température électronique du plasma que la concentration en méthane (Fig 2.15 et Fig. 2.16). Toutefois, une augmentation de la température électronique du plasma est à noter lorsque la pression de travail augmente. Dans le même temps, les intensités des raies  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  mesurées suivant les mêmes conditions expérimentales diminuent ce qui indique que l'hydrogène sous forme moléculaire a été dissocié en hydrogène atomique d'où une augmentation de la température du plasma.

### Influence de la puissance micro-onde injectée

Enfin, l'effet de la puissance micro-onde injectée sur la température du plasma a été testé en travaillant avec une teneur en méthane dans la phase gazeuse de 2,1 % et une pression de 240 mBar. Il apparaît que la température du plasma ne varie pas ou très peu avec la puissance micro-onde dans la gamme utilisée allant de 500 à 700 W. Cette mesure est confirmée par l'étude de l'intensité des pics  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  qui ne varie presque pas lors des différentes conditions utilisées. La dissociation de l'hydrogène moléculaire ne semble pas être fortement favorisée par la puissance injectée.

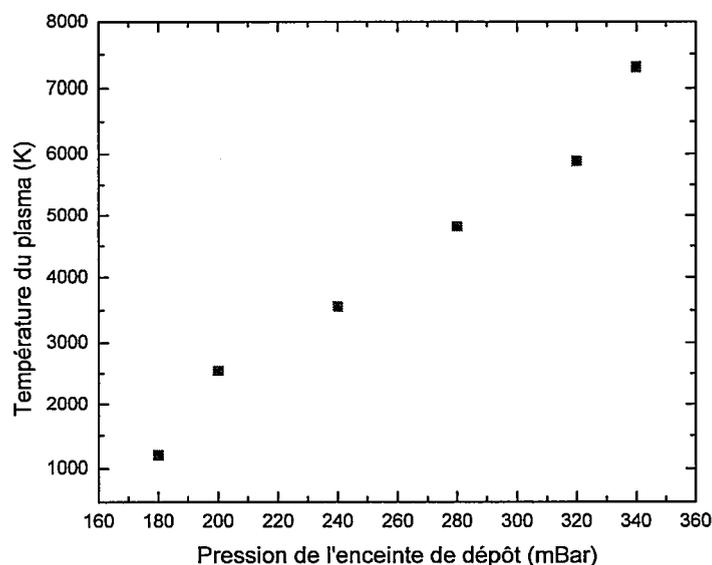


FIG. 2.16 – Influence de la pression de travail dans le bâti ASTEX sur la température du plasma

### Limite et apport de la spectroscopie optique d'émission

L'étude portant sur la température du plasma permet de déterminer l'évolution de la dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique qui est un élément clé de la croissance cristalline. En effet, nous avons présenté dans le premier chapitre le rôle primordial que joue l'hydrogène atomique lors de la croissance, notamment parce que ce dernier permet la gravure des phases graphitiques mais aussi la reconstruction de surface. Enfin, l'hydrogène atomique favorise ainsi la création et la stabilisation des radicaux méthyles qui sont adsorbés à la surface du diamant.

La limitation de cette technique est de ne pouvoir donner quantitativement le taux de dissociation de l'hydrogène moléculaire qui pourrait permettre de choisir les conditions de croissance (pression, température du substrat, teneur en méthane, puissance micro-onde) permettant de maximiser cette dissociation.

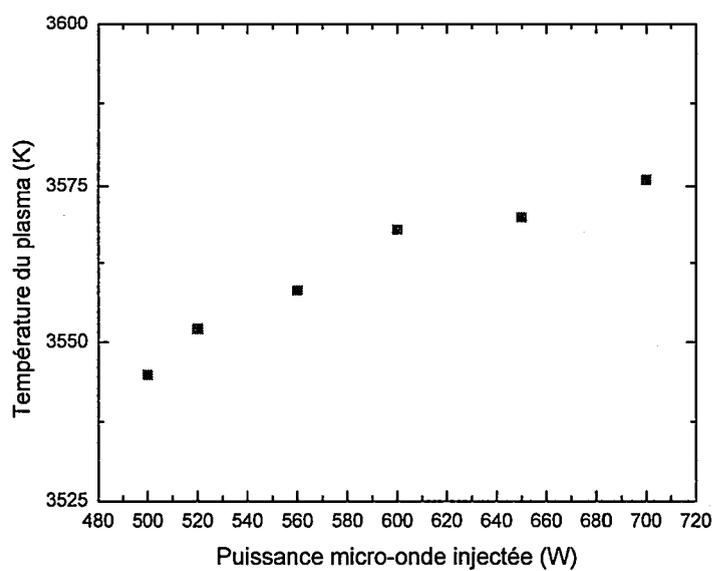


FIG. 2.17 – Influence de la puissance micro-onde injectée dans le bâti ASTEX sur la température du plasma.

## 2.3 Contrôle des précurseurs gazeux et de la présence d'impuretés

La présence d'impuretés tels que l'oxygène, l'argon et en particulier l'azote modifient la chimie du plasma et les mécanismes de la croissance cristalline. Afin d'éviter toute contamination, les dépôts sont réalisés après un pompage du réacteur sous un vide secondaire poussé et avec un mélange gazeux de haute pureté. Dans cette section, il sera question du choix des gaz utilisés, de la contamination éventuelle des films lors de la croissance par des impuretés venant se mélanger aux précurseurs gazeux puis s'incorporer dans les couches synthétisées. Les impuretés présentes dans les échantillons distordent la maille diamant et abaisse la qualité cristalline des couches et peuvent dans certains cas créer des défauts électroniques et ainsi abaisser les propriétés de détection des films synthétisés.

### 2.3.1 Dispositif expérimental mis en place pour la détermination des temps de séjour

La mise en oeuvre de la détermination des temps de séjour (DTS) a été réalisée sur le bâti de croissance initialement pompé à  $10^{-7}$  mBar et sur le spectromètre de masse pompé à  $10^{-8}$  mBar. Les gaz sont injectés via les débitmètres massiques puis transitent à l'intérieur du réacteur et sont collectés via la vanne de fuite du réacteur CVD comme présenté sur la figure 2.18. Une vanne de fuite a été placée entre le spectromètre de masse et la sortie du bâti vers la pompe primaire pour permettre la régulation de pression de l'enceinte ainsi que la sortie du traceur et le bon fonctionnement du spectromètre de masse (vide secondaire). Le choix de cet emplacement a été motivé par sa situation en sortie de réacteur mais aussi à cause de l'agitation moléculaire importante à ce niveau. En effet, dans la prochaine section, une hypothèse sera faite concernant la détermination des temps de séjour. Celle-ci stipule que la mesure doit être effectuée en milieu turbulent afin d'assurer le brassage du marqueur.

L'ensemble expérimental de mesure du traceur se compose d'une pompe primaire, d'une pompe moléculaire, d'un spectromètre de masse et d'une jauge Penning. La pompe turbo-moléculaire et le spectromètre de masse ont été placés de sorte à ce que la pompe turbo-moléculaire ne pompe pas préférentiellement le traceur par rapport au gaz vecteur. En effet, les pompes turbo-moléculaires pompent préférentiellement les gaz possédant un numéro atomique élevé ; ce qui pourrait perturber les mesures des pressions partielles dans notre cas où l'hydrogène est abondant.

L'hydrogène étant le gaz prépondérant lors des dépôts de diamant effectués et possédant la plus haute pureté (99,999 %), ce dernier a été retenu comme gaz vecteur. Le choix du gaz utilisé comme traceur s'est porté sur le méthane puisque ce dernier est présent lors de la croissance. L'oxygène et l'azote auraient aussi pu être retenus mais leur présence aurait aussi pu être causée par une fuite au niveau du réacteur lors de la mesure. De plus le méthane possède un numéro atomique plus élevé que celui de ces deux gaz rendant sa détection par le spectromètre de masse

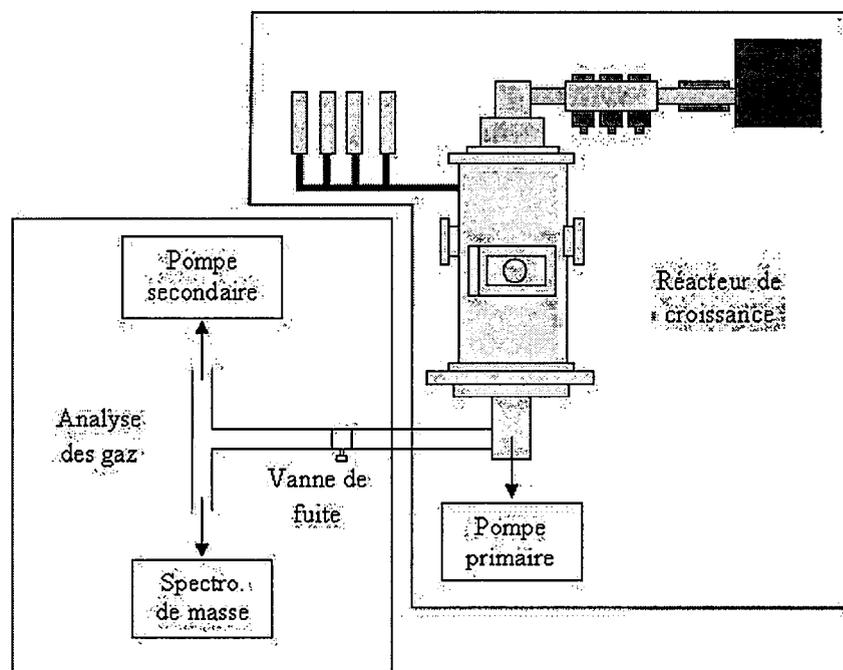


FIG. 2.18 – Réalisation de la détermination des temps de séjour dans le bâti de croissance ASTEX

plus aisée et aussi plus précise. Le choix du méthane comme traceur présente deux avantages :

- À partir de la mesure de DTS il sera possible de connaître la durée nécessaire entre l'injection du méthane lors de la croissance et le moment où ce dernier atteindra sa concentration d'équilibre dans la phase gazeuse.
- De plus cette mesure permettra de vérifier en cours de croissance la teneur en méthane de la phase gazeuse ainsi que sa stabilité.

Avant chaque mesure au niveau du spectromètre, la pression de travail de  $10^{-6}$  mBar mesurée au niveau du spectromètre de masse a été ajustée en jouant sur l'ouverture de la vanne de fuite de manière à ce qu'elle ne fluctue pas et reste notamment reproductible d'une expérience à l'autre. Une fois la pression stabilisée au niveau de la vanne de fuite, l'hydrogène est injecté dans l'enceinte et la pression du bâti réglée. La consigne d'injection du méthane est alors donnée et un pulse de durée variable est émis dans le réacteur de dépôt afin de suivre la diminution du traceur injecté au cours du temps. Nous définissons par pulse une injection échelon de traceur dans le réacteur. Les pressions partielles des différents gaz sont alors relevées à intervalles de temps réguliers jusqu'à ce que le méthane réatteigne sa valeur initiale. À la suite, le réacteur de dépôt ainsi que l'ensemble de détection est à nouveau pompé. Lorsque les valeurs de méthane mesurées au spectromètre sont retombées à leurs valeurs initiales, une nouvelle injection dans les mêmes conditions est réalisée jusqu'à ce que le méthane atteigne sa valeur d'équilibre. Les

pressions partielles sont mesurées simultanément lors de l'injection et de la coupure du méthane par le spectromètre. L'ensemble de ce protocole est schématisé sur la figure 2.19.

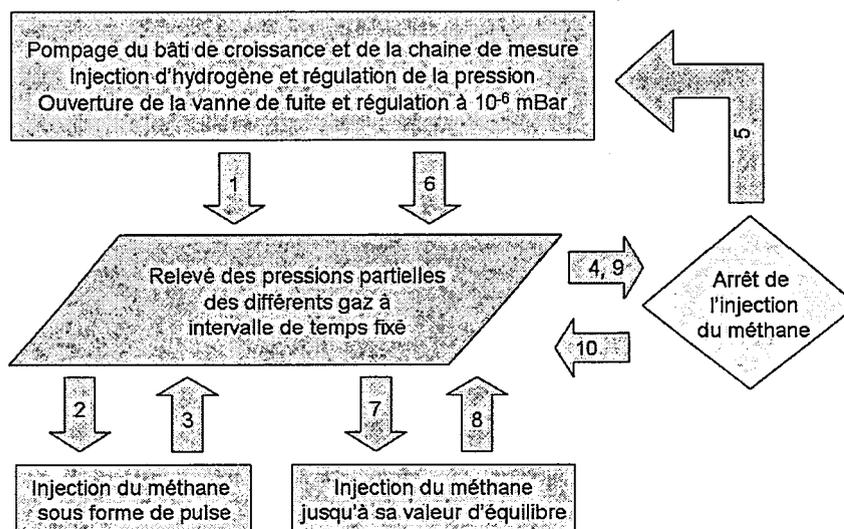


FIG. 2.19 – Procédure expérimentale employée lors de la détermination des temps de séjour

### 2.3.2 Étude du comportement hydrodynamique du réacteur de croissance

Lors de l'injection des molécules de gaz dans le réacteur, ces dernières sont mélangées et migrent dans l'enceinte pendant une durée moyenne qui dépend de leur nature, de la géométrie du réacteur ainsi que de son profil hydrodynamique. Cette durée moyenne notée par la suite  $t_s$  correspond au temps de séjour moyen d'une molécule à partir de son injection par le débitmètre jusqu'à sa sortie via la vanne de régulation primaire.

Deux types d'écoulements sont possibles en considérant un réacteur idéal [77]. Le premier type d'écoulement est un écoulement dit "piston" pour lequel toutes les molécules séjournent le même temps dans la réacteur. Le second type est un écoulement dit en "mélange parfait" où les temps de séjour des molécules sont quelconques avec une composition uniforme de la phase gazeuse dans le réacteur en tout point et à tout instant le réacteur est alors nommé "Réacteur Parfaitement Agité" ou RPA. Les réacteurs réels sont en général un mélange de ces deux types d'écoulement. Des techniques expérimentales ont été proposées par Danckwerts [68] puis modifiées et complétées [69] afin de remonter à la nature des fonctions de distribution.

Pour appliquer ces techniques, il faut que les réacteurs utilisés répondent aux hypothèses suivantes :

1. l'écoulement s'effectue en régime permanent.
2. l'écoulement est déterministe.
3. le fluide est incompressible.
4. l'écoulement en entrée et en sortie de réacteur se fait uniquement par convection forcée.
5. les diamètres des entrées et sorties sont très inférieures aux dimensions du réacteur.

En appliquant les hypothèses 1,2 et 4 il est possible de déterminer la fonction  $f$  de Distribution des Temps de Séjour (DTS)  $E_{(ts)}$  :

$$E_{(ts)} = \frac{\int \int_S v \cdot f \cdot dS}{\int \int_S v \cdot dS} = \bar{f}_S \quad (2.5)$$

Avec  $v$  la vitesse du fluide et  $S$  la section, ou tranche, considérée du réacteur. La détermination expérimentale consiste à marquer un élément (traceur) ayant le même comportement hydrodynamique que les molécules injectées et à suivre cet élément jusqu'à sa sortie comme présenté par la figure 2.20.

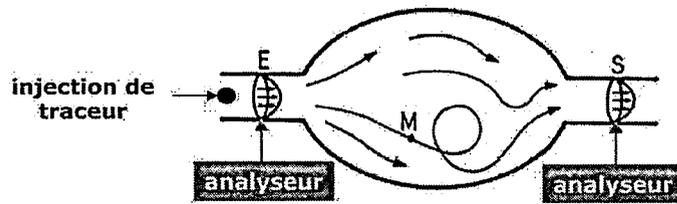


FIG. 2.20 – Détermination des temps de séjour dans un réacteur par injection d'un traceur

L'injection du traceur doit se faire en présence d'une turbulence spontanée, en assurant ainsi son mélange avec les molécules, c'est-à-dire dans des zones rétrécies où règnent un fort critère de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho \cdot u_m \cdot D}{\mu_m} \quad (2.6)$$

où  $u_m$  est la vitesse du fluide,  $\mu_m$  sa viscosité moyenne et  $D$  une longueur caractéristique de l'enceinte dans laquelle s'effectue le transfert.

Dans le cas d'un réacteur piston, toutes les molécules ont le même temps de séjour et le réacteur se comporte comme un retard pur. Le temps de séjour s'écrit alors :

$$\bar{t}_S = \tau = V_R/Q \quad (2.7)$$

Avec une distribution de type Dirac des temps de séjour :

$$E_{(ts)} = \delta(t_S - \tau) \quad (2.8)$$

Où  $\tau$  est le temps de transit des molécules qui correspond dans ce cas à un pic très étroit,  $V_R$  le volume du réacteur étudié et  $Q$  le débit.

Dans ce cas la réponse à une injection échelon d'un traceur est un échelon décalé dans le temps de  $\tau$ .

Dans le cas d'un réacteur agité continu, la distribution des temps de séjour est plus étalée et s'écrit :

$$E(t_s) = \frac{\exp(-\frac{t_s}{\tau})}{\tau} \quad (2.9)$$

Un réacteur réel est un système dans lequel ces deux types coexistent et pour lequel la réponse temporelle est schématisée sur la figure 2.21. Dans le cas d'un réacteur piston, le signal introduit en entrée de réacteur se retrouve à l'identique en sortie de réacteur mais décalé dans le temps. Quant à un réacteur parfaitement agité (RPA) le signal se retrouve immédiatement en sortie de réacteur mais la forme de son impulsion a changée et s'est allongée. Un réacteur réel ou quelconque est généralement un mélange de ces deux types de comportements. Le signal mesuré en sortie de réacteur sera par conséquent décalé temporellement et sa forme se sera allongée.

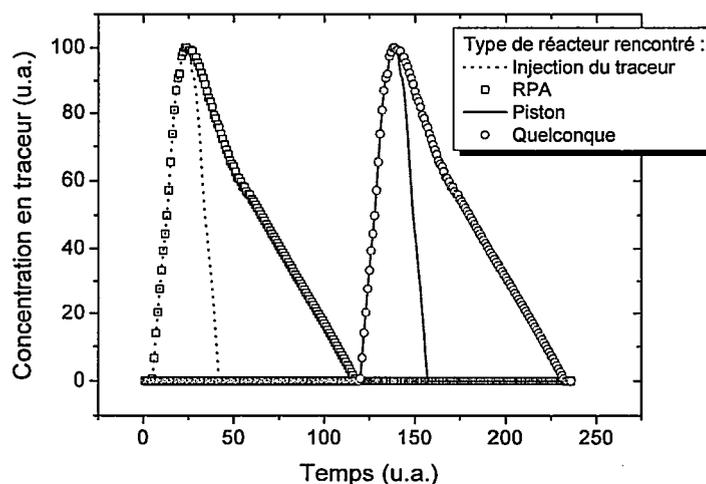


FIG. 2.21 – Réponse temporelle de différents types de réacteurs à une impulsion

Afin d'étudier le comportement du réacteur de croissance utilisé, un pulse de 25 sccm de méthane est injecté durant 5 secondes en entrée de réacteur, sous un flux de 500 sccm d'hydrogène et pour une pression de travail de 100 mBar. La figure 2.22 montre que la teneur en traceur en sortie du réacteur est quasi-instantanée ce qui signifie que le réacteur de croissance étudiée ne présente pas ou de façon insignifiante un caractère piston. En revanche, la forme de l'impulsion en sortie

ne ressemble pas au signal initial, de type Dirac, ce qui signifie que le réacteur utilisé peut être considéré comme un réacteur parfaitement agité.

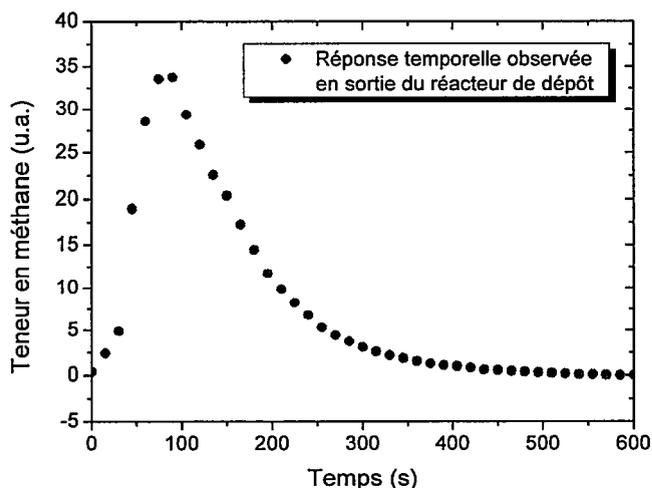


FIG. 2.22 – Réponse temporelle du réacteur de croissance à une impulsion de méthane d'une durée de 5 secondes pour une pression de travail de 100 mBar

### 2.3.3 Modélisation de l'écoulement des gaz au réacteur de croissance de type ASTEX

Dans la section précédente, le comportement du réacteur de croissance a été identifié en tant que réacteur parfaitement agité. Dans cette partie, l'écoulement des gaz pour un RPA sera décrit en détail puis les différents paramètres caractéristiques de cet écoulement seront ajustés de manière à pouvoir prédire à tout instant la concentration en réactif dans le réacteur de croissance lors des dépôts.

#### Introduction à l'écoulement des gaz pour un réacteur parfaitement agité

Dans un premier temps revenons aux cinq hypothèses concernant la modélisation de l'écoulement des gaz formulées au début de cette section. Lorsque ces dernières sont vérifiées et que l'intégralité du volume du réacteur est accessible aux espèces gazeuses, le temps de passage  $\tau$  des molécules va évaluer le temps de transit  $\bar{t}_S$ . Si l'ensemble du volume du réacteur n'est pas accessible au fluide, il existe dans ce cas un volume mort ou stagnant noté  $V_m$  à l'intérieur duquel le traceur ne va pas se mélanger. Le temps de séjour moyen des molécules va ainsi être réduit et il en résulte que  $\bar{t}_S < \tau$ . Dans le cas contraire ( $\bar{t}_S > \tau$ ), il existe un court-circuit dans le réacteur amenant une partie du traceur plus rapidement en sortie du réacteur et ralentissant l'autre partie.

### Contrôle des précurseurs gazeux et de la présence d'impuretés

Ces grandeurs sont accessibles en mesurant la quantité de traceur  $C_{traceur}$  présent en sortie du réacteur. La détermination du temps de séjour du traceur se fait en réalisant une moyenne statistique :

$$\bar{t}_s = \frac{\int_0^\infty t \cdot C_{traceur} \cdot dt}{\int_0^\infty C_{traceur} \cdot dt} \quad (2.10)$$

Si la quantité de traceur  $n_{traceur}$  injectée est étalonnée il est possible d'en déduire le débit volumique  $Q_{traceur}$  du traceur :

$$Q_{traceur} = \frac{n}{\int_0^\infty C_{traceur} \cdot dt} \quad (2.11)$$

Le volume accessible ( $V_{acc}$ ) au traceur dans le réacteur est alors donné par :

$$V_{acc} = Q_{traceur} \cdot \bar{t}_s \quad (2.12)$$

La valeur du temps de passage du traceur s'écrit par définition :

$$\tau = \frac{V_R}{Q_{traceur}^{injecte}} \quad (2.13)$$

La comparaison du temps de séjour et du temps de passage du traceur permet de remonter à l'écart entre le réacteur réel et un réacteur parfaitement agité sans volume mort. Dans le cas d'un réacteur non idéal, le volume du réacteur peut se décomposer comme il suit :  $V_R = V_{acc} + V_m$ .

Deux types d'écarts à l'idéalité peuvent exister :

- Dans un premier temps si  $0 < \bar{t}_s < \tau$  le réacteur présente un volume mort qui peut s'écrire :

$$\frac{V_m}{V_R} = 1 - \frac{\bar{t}_s}{\tau} \quad (2.14)$$

Cette équation permet de remonter aux différents volumes présents dans le réacteur et en particulier au volume mort.

- Dans le cas contraire, il existe un court-circuit possédant un débit  $Q_{cc}$  arrivant avant le début de l'enregistrement.

En considérant un réacteur agité continu réel se comportant comme un mélangeur parfait avec une zone stagnante et un courant de court-circuit comme présenté par la figure 2.23, la fonction de transfert  $G_s$  en fonction des entrées  $E$  et sorties du réacteur  $S$  et en négligeant dans un premier temps le courant de diffusion de la zone stagnante ( $\gamma$ ) s'écrit :

$$S = (1 - \alpha) \cdot E + \alpha \cdot G_s \quad (2.15)$$

ou bien encore ;

$$G_s = 1 - \alpha + \beta \cdot \exp\left(\frac{\beta}{\alpha} \cdot \tau - s + 1\right)^{-1} \quad (2.16)$$

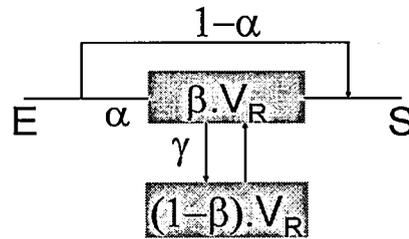


FIG. 2.23 – Représentation d'un réacteur parfaitement agité possédant un court-circuit et un volume mort

En effectuant la transformée de Laplace de la réponse de ce système à une purge échelon on en déduit le pourcentage ( $P$ ) de la concentration en traceur ( $c$ ) sur la concentration totale ( $c_0$ ) :

$$P = \frac{c}{c_0} = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{\alpha t}{\beta \tau}\right) \quad (2.17)$$

Un réacteur ne présentant pas de court-circuit aura une valeur  $\alpha$  de 1.

En utilisant l'équation 2.17 il est possible d'écrire la réponse d'un réacteur sans court-circuit, parfaitement agité possédant un volume mort sans échange décalé de  $t_0$  :

$$P = \frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{1}{\beta} \frac{(t - t_0)}{\tau}\right) \quad (2.18)$$

De même, un réacteur parfaitement agité ne possédant pas de volume mort ( $\beta = 1$ ) ni de court-circuit ( $\gamma = 0$ ) aura une réponse de la forme :

$$P = \frac{c}{c_0} = \exp\left(-\frac{(t - t_0)}{\tau}\right) \quad (2.19)$$

Enfin, un réacteur parfaitement agité possédant un volume mort échangeant avec le réacteur présentera la réponse suivante :

$$P = \frac{c}{c_0} = \left[1 + \exp\left(-\frac{1}{\beta} \frac{(t - t_0)}{\tau}\right) - \exp\left(\frac{-Q_{Diff}}{1 - \beta} \frac{(t - t_0)}{\tau}\right)\right] \quad (2.20)$$

### Ajustement des paramètres d'écoulement au réacteur de synthèse

Les mesures ont été effectuées suivant le protocole défini dans le paragraphe précédent à la suite d'une injection échelon dans le réacteur ASTEX. Les paramètres permettant de prédire le type de comportement du réacteur ont été ajustés en fonction des pressions partielles relevées par le spectromètre de masse par la méthode des moindres carrés à l'aide des formules 2.18, 2.19 et 2.20. Dans le cas

## Contrôle des précurseurs gazeux et de la présence d'impuretés

d'un réacteur sans volume mort, le décalage temporel ( $t_0$ ) a été évalué ainsi que le coefficient de régression ( $r^2$ ). Pour un réacteur possédant un volume mort, la proportion de ce dernier a été évaluée à l'aide du coefficient  $\beta$ . Enfin, dans le cas où le volume mort et le volume accessible du réacteur communiquent entre eux, le coefficient de diffusion  $Q_{diff}$  a également été évalué. Lors des tests réalisés, aucun court-circuit n'a été observé comme nous le verrons par la suite. En conséquence, le paramètre  $\gamma$  rendant compte de ce phénomène n'a pas été déterminé.

Dans un premier temps, la concentration en méthane (ou traceur) a été changée en conservant la pression de régulation dans le réacteur ASTEX constante. Puis, cette pression a été changée pour une teneur en méthane fixée. Les principaux résultats sont présentés dans les deux tableaux ci-dessous.

Le tableau 2.2 présente les paramètres caractéristiques du réacteur lors d'une injection dans le bâti de croissance de 25 sccm de méthane dans 500 sccm d'hydrogène (soit 5 %).

Pression (mBar)	Paramètres	Sans volume mort	Avec volume mort et sans échange	Avec volume mort et échange
32	$t_0$	6,512	6,512	6,514
	$\beta$	-	1	0,9994
	$Q_{Diff}$	-	-	1,00E-08
	$r^2$	0,9366	0,9366	0,9365
100	$t_0$	5,586	13,02	13,02
	$\beta$	-	0,8413	0,8413
	$Q_{Diff}$	-	-	1,00E-08
	$r^2$	0,9821	0,9821	0,9821

TAB. 2.2 – Détermination des temps de séjour lors d'une injection de méthane visant 5 %

La même opération a été effectuée mais en fixant le taux de méthane à 3 % (soit une injection de 15 sccm de méthane mélangée à 500 sccm d'hydrogène) et en faisant varier la pression dans le bâti de croissance (Tab 2.3).

Le tracé de ces résultats (Fig. 2.24) pour une faible pression de travail (32 mBar) et une teneur en méthane de 3 % laisse apparaître clairement que l'ajustement du volume mort et son éventuel échange de matière avec le réacteur n'apporte rien au modèle du réacteur parfaitement agité.

Le tracé 2.25 des courbes ajustées vis-à-vis des résultats expérimentaux montre que le bâti peut être considéré comme un réacteur parfaitement agité possédant un volume mort sans échange avec le volume accessible.

À la vue des résultats obtenus, il apparaît pour des pressions inférieures à 40 mBar et indépendamment de la quantité de méthane injectée jusqu'à 40 sccm, la valeur  $\gamma$  représentant l'éventuel volume mort est toujours égale à zéro ce qui signifie que

Contrôle des précurseurs gazeux et de la présence d'impuretés

Pression (mBar)	Paramètres	Sans volume mort	Avec volume mort et sans échange	Avec volume mort et échange
32	$t_0$	5,114	5,114	5,09
	$\beta$	-	1	0,9999
	$Q_{Diff}$	-	-	1,00E-08
	$r^2$	0,966	0,966	0,9663
52	$t_0$	9,563	10,12	10,12
	$\beta$	-	0,9632	0,9633
	$Q_{Diff}$	-	-	1,00E-08
	$r^2$	0,9605	0,9789	0,961

TAB. 2.3 – Détermination des temps de séjour lors d'une injection de méthane de 3 %

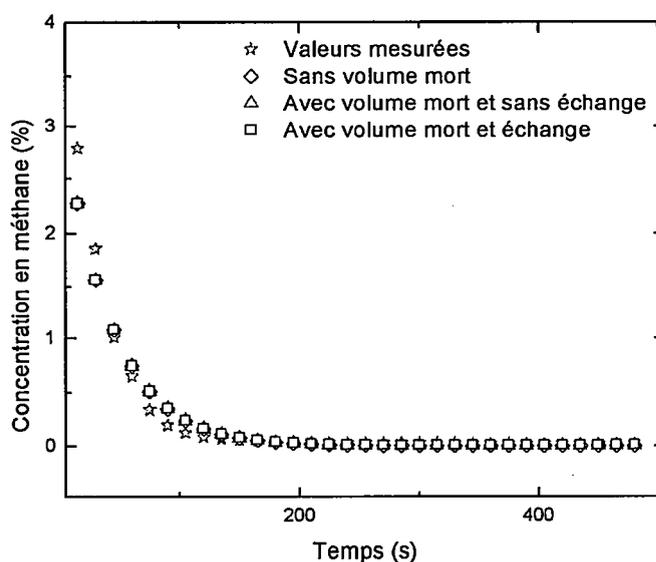


FIG. 2.24 – Ajustement des paramètres afin de déterminer la nature du réacteur utilisé en injectant 15 sccm de méthane sous une pression régulée de 32 mBar

le réacteur peut être considéré pour de basses pressions comme parfaitement agité sans volume mort.

En revanche, lorsque la consigne de méthane est fixée et que la valeur de la pression augmente dans l'enceinte, la valeur de  $\beta$  s'éloigne de 1. Ce comportement signifie que plus la pression augmente, plus le réacteur présente des volumes morts. En revanche, la valeur du flux estimé par les ajustements se trouve toujours en deçà du bruit de fond de la mesure. L'échange de matière dans le réacteur entre le volume accessible et le volume mort est donc négligeable.

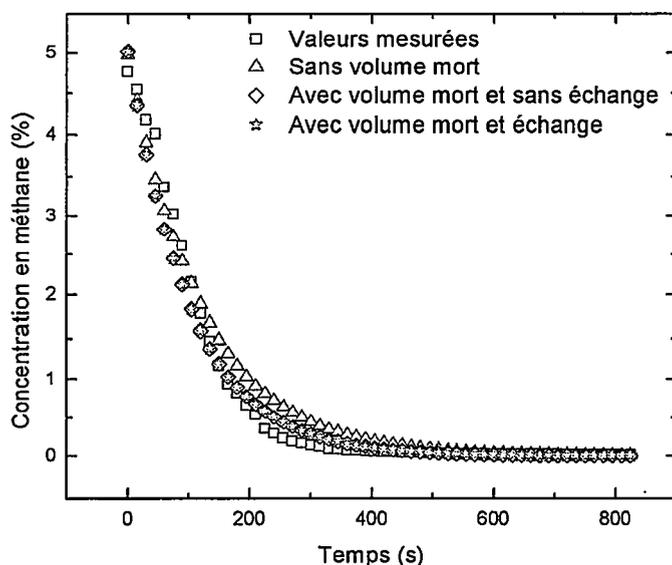


FIG. 2.25 – Ajustement des paramètres afin de déterminer la nature du réacteur utilisé en injectant 25 sccm de méthane sous une pression régulée de 100 mBar

Il s'agit alors de déterminer la taille du volume mort du réacteur et de confirmer le fait que nous n'observons pas de court circuit lors des expériences. Pour ce faire, l'injection d'un pulse de traceur dans le réacteur pendant une durée déterminée va être réalisée à différentes valeurs de pression. Un exemple de forme de pulse est donné par la figure 2.26.

À partir de ces pulses il est possible de remonter à la valeur des temps de séjour (eq. 2.10) et d'en déduire le volume accessible (eq. 2.14) par le traceur dans le réacteur à différentes valeurs de pression (Tab. 2.4).

Pression (mBar)	$V_{accessible}$	$t_s / \tau$
32,8	8,33	0,796
52,1	8,18	0,783
101,1	6,75	0,814
80	7,81	0,747

TAB. 2.4 – Détermination des volumes mort et accessibles dans le réacteur suite à une injection du traceur sous forme de pulse

Lors des mesures effectuées, quelle que soit la teneur en méthane ou la pression utilisée, aucun court-circuit n'a pu être observé puisque le rapport  $t_s / \tau$  est toujours inférieur à 1.

De plus, le volume accessible diminue lorsque la pression augmente ce qui est

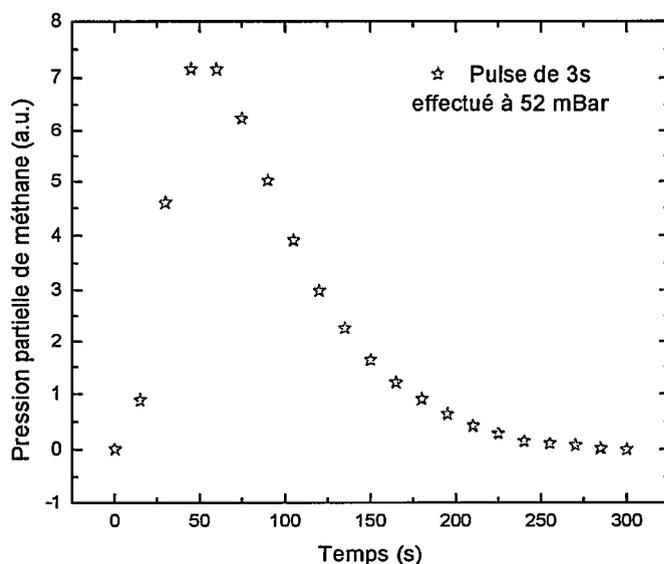


FIG. 2.26 – Évolution du traceur suite à son injection dans le réacteur sous forme de pulse

cohérent avec les mesures effectuées précédemment à l'aide d'une injection sous forme d'échelon pour lesquelles une baisse du paramètre  $\beta$  est observée.

### 2.3.4 Qualité du vide et des gaz

Afin d'éviter toute contamination du dépôt, les gaz résiduels sont pompés via la pompe turbomoléculaire jusqu'à atteindre un vide minimum de  $10^{-7}$  mBar ce qui correspond d'après la loi de Mariotte (eq. 2.21) à une quantité d'azote résiduelle :  $n_{residuel} = 4 \times 10^{-11}$  mol.

$$n_{residuel} = \frac{P \cdot V_R}{R \cdot T} \quad (2.21)$$

Avec P la pression (Pa), V le volume du réacteur ( $m^3$ ), R la constante des gaz parfaits ( $J/(K \cdot mol)$ ) et T la température (K).

Lors du dépôt, les seuls gaz utilisés sont l'hydrogène et le méthane. L'hydrogène utilisé possède une pureté envers l'azote mille fois supérieure à celle de la bouteille de méthane. Pour le reste de l'étude, la quantité d'azote provenant de la bouteille d'hydrogène sera donc négligée. La bouteille de méthane a une pureté de 99,9995 % et contient moins de 0,5 vpm d'oxygène et 1,5 vpm d'azote.

$$n_{injecte} = V^{N_2} \cdot Q_{CH_4} \cdot \frac{1}{V_{CNTP}^{Reacteur}} \cdot \frac{P_{travail}}{P_{atmosphérique}} \quad (2.22)$$

En considérant des conditions de dépôt standard sur trois jours avec une dilution

de 20 sccm de méthane dans 500 sccm d'hydrogène, une pression dans l'enceinte de l'ordre de 200 mBar et en utilisant la formule 2.22, il vient que le flux d'azote arrivant dans le réacteur vaut  $2,7 \cdot 10^{-10}$  mol/min contre  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol/min pour l'hydrogène. Dans le cas, d'un pompage jusqu'à  $10^{-7}$  mBar avant dépôt, il est obtenu un ordre de grandeur de moins d'azote que celui injecté par le méthane. L'amélioration du vide résiduel souvent onéreuse ne changerait donc rien à la contamination des films par l'azote si la pureté des gaz n'était augmentée.

En reprenant les conditions de croissance typique présentées, les films obtenus au bout de trois jours sont typiquement de l'ordre de 500  $\mu$ m pour un substrat de  $3 \times 3$  mm, en utilisant la densité volumique du diamant il vient que la masse finale de la couche synthétisée est d'environ 15,84 mg soit, 1,32 mol de carbone. En considérant le cas le plus défavorable de contamination d'azote dans le méthane, l'équation 2.22 intégrée pendant la durée de dépôt montre qu'au total il aurait été injecté  $1,2 \times 10^{-6}$  mol d'azote. Si l'azote s'incorporait totalement dans les couches de diamant, cette impureté serait en deçà du ppm dans les couches synthétisées.

### 2.3.5 Mise en place d'un système de purges

L'obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mBar permet de vérifier l'absence de fuites dans le réacteur mais l'obtention d'un vide plus poussé prend plus de quatre heures. Afin de réduire ce temps, un système de purge a été mis en place. Le concept du système de purge est de diluer les éventuelles impuretés présentes dans le bâti de croissance dans un gaz de haute pureté. L'hydrogène utilisé possédant une pureté mille fois supérieure à celle du méthane sera utilisé pour ces dilutions.

Le principe de détection des impuretés est le même que celui présenté dans la section consacrée à la DTS et n'a pas été modifié (Fig. 2.18). Un vide de  $10^{-7}$  mBar avant l'expérience est réalisé dans ASTEX et la partie consacrée au spectromètre a été pompée à  $10^{-8}$  mBar. Une injection échelon de méthane en tant que traceur à hauteur de 13 % a été effectuée en opérant à une pression de 100 mBar dans le bâti de croissance. Les pressions partielles de méthane et d'hydrogène ont été relevées une fois la valeur d'équilibre du méthane atteinte. Le réacteur a ensuite été isolé en coupant l'arrivée et la régulation de pression, puis pompé jusqu'à obtenir une pression de 20 mBar. Le choix de cette pression a été décidé après calcul de la pression minimale devant régner dans le réacteur pour qu'il n'y ait pas de rétrodiffusion d'air de la pompe primaire vers le réacteur via la vanne de fuite. À la fin de cette opération, la pression partielle de méthane a été relevée puis la vanne de fuite a été fermée avant l'injection d'hydrogène jusqu'à une valeur de 100 mBar. Cette opération est renouvelée plusieurs fois comme présenté sur la figure 2.27.

Les valeurs des pressions partielles relevées en fonction des purges sont présentées sur la figure 2.28. La régression linéaire effectuée montre qu'il faut environ 1 purge pour diminuer la teneur du traceur d'un facteur 10. Autrement dit, 1 purge suffit

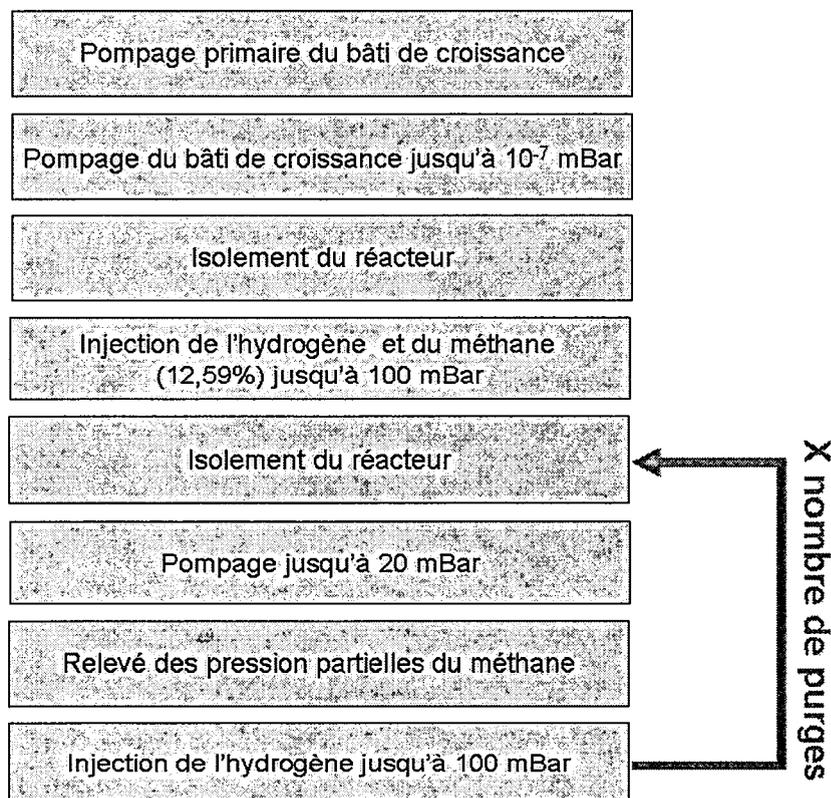


FIG. 2.27 – Schéma de principe de la mesure de l'efficacité du système de purges

à diluer 10 fois les impuretés présentes.

Ainsi il suffit de pomper le réacteur en vide primaire puis de lancer la pompe turbomoléculaire jusqu'à atteindre un vide secondaire de l'ordre de  $10^{-5}$  mBar atteint en moins d'une minute puis de réaliser le système de purge décrit par le schéma 2.29. D'après la régression linéaire, il suffirait de réaliser deux purges supplémentaires afin d'obtenir une teneur en impureté égale à un vide de l'ordre de  $10^{-7}$  mBar.

L'ensemble de l'opération ne prend alors qu'une heure au lieu des quatre requises lors d'un pompage poussé.

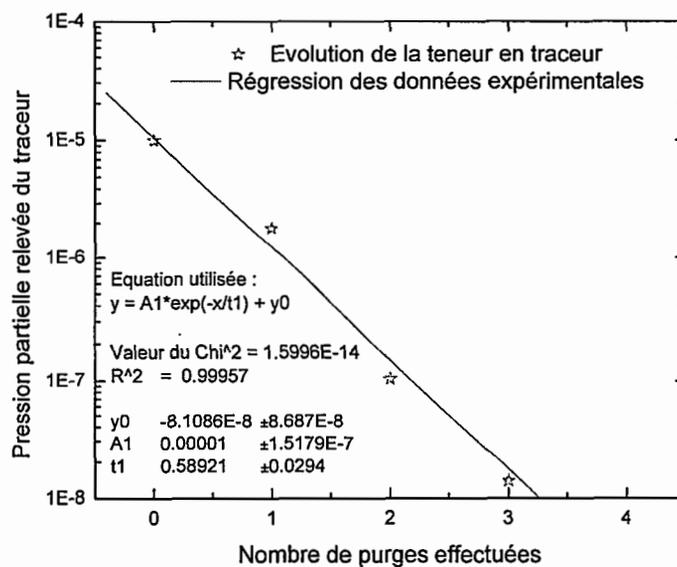


FIG. 2.28 – Relevé des teneurs en traceur dans le réacteur en fonction du nombre de purges effectuées

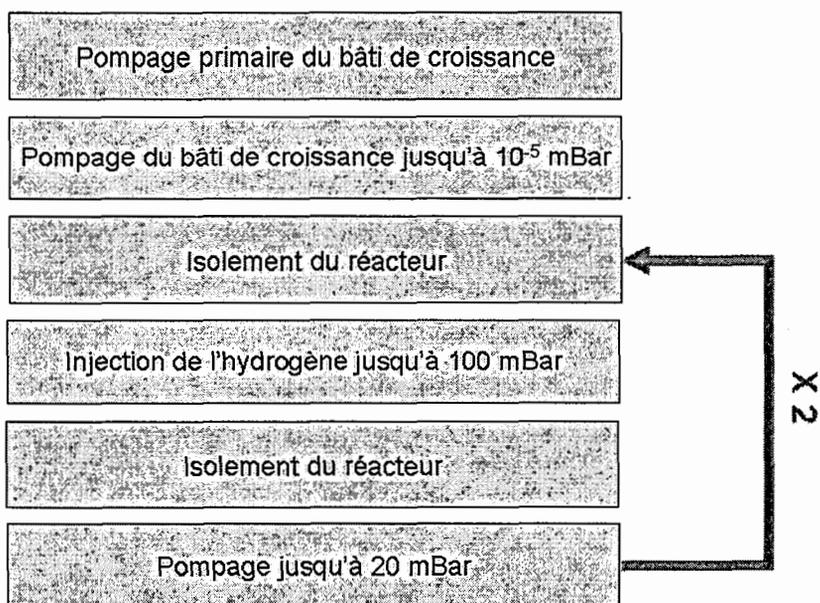
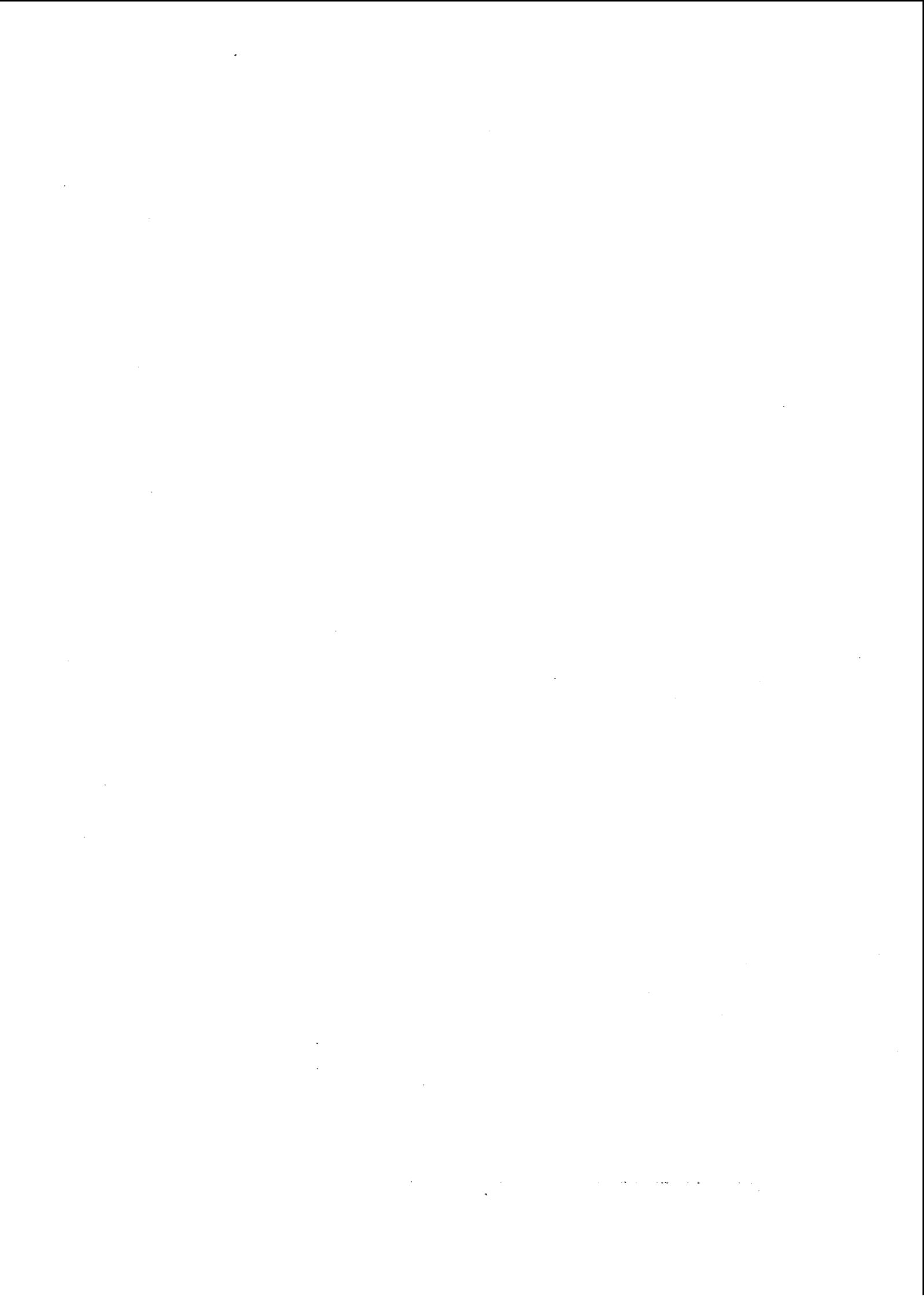
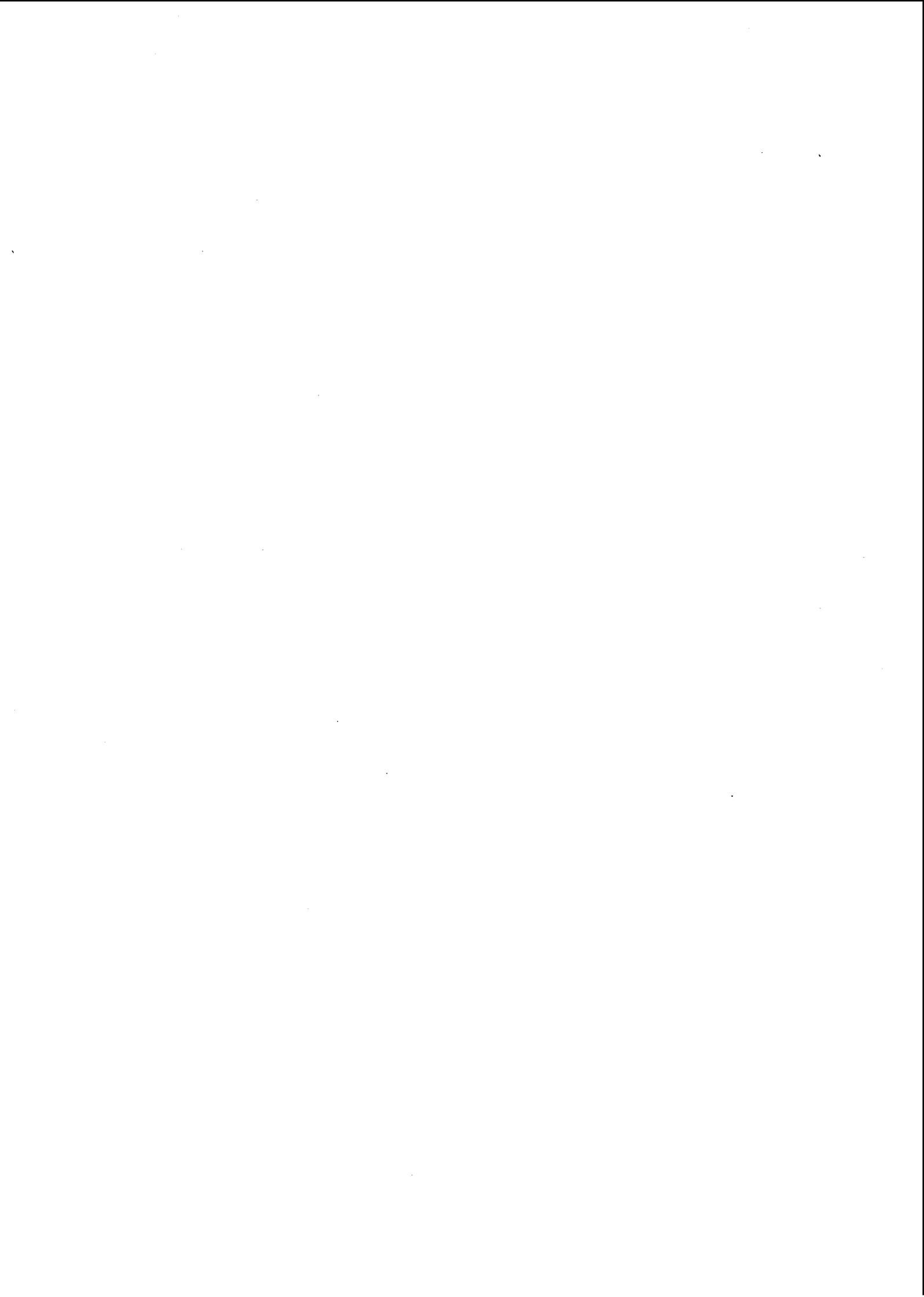


FIG. 2.29 – Schéma de principe du système de purges

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents organes du réacteur de croissance ont été présentés ainsi que leur fonctionnement. Par la suite, des études portant sur la répartition de l'intensité du champ électrique mais aussi sur la thermique du porte-substrat ont permis d'optimiser ce dernier pour la croissance monocristalline. L'étude par spectrométrie d'émission du plasma de croissance a permis de montrer la relation linéaire existant entre les conditions de croissance et la température du plasma ainsi que sa stabilité au cours d'un dépôt. De plus cette étude a permis de mettre en évidence la relation linéaire entre la concentration de méthane injectée dans le mélange gazeux et le rapport entre les raies des liaisons C-C sur les liaisons H-H. La présence d'impuretés a également été détectée pour un seuil de contamination de 4 ppm pour l'azote. L'étude a montré que pour de faibles pressions de travail le réacteur utilisé se comportait comme un réacteur parfaitement agité sans volume mort et qu'en revanche pour de fortes pressions de travail ce dernier présentait des volumes morts avec lesquels aucun échange de matière n'a pu être observé. Cette étude a enfin permis de mettre en place un système de purges afin de limiter les temps de pompage avant croissance.





## Chapitre 3

# Élaboration et caractérisation de films de diamant hautement orientés

Après avoir optimisé le bâti de croissance, nous nous sommes intéressés dans ce chapitre III aux substrats de croissance HPHT sur lesquels la croissance homoépitaxiale sera effectuée. Dans un premier temps les caractéristiques intrinsèques ainsi que la présence d'impuretés de ces substrats ont été étudiées par microscopie Raman, cathodoluminescence ainsi que par FTIR. Par la suite, l'état de la surface des substrats a été analysé par microscopies AFM et MEB. Après optimisation des pré-traitements sur les substrats HPHT, les conditions de croissance des échantillons ont été adaptées de manière à obtenir les vitesses de croissance les plus élevées possibles, et à ce que les surfaces de croissance présentent le moins de défauts et qu'elles soient aussi planes que possible. La teneur en méthane injectée dans le mélange réactionnel ainsi que la puissance micro-onde et l'effet de l'ajout d'impuretés tels que l'azote ou bien l'oxygène sur la croissance ont été évalués. Enfin, la voie de l'hétéroépitaxie hautement orientée de diamant a été abordée de manière à réaliser des échantillons plus grands à moindre coût.

## **3.1 Caractérisation des substrats**

Les substrats de croissance utilisés pour l'homoépitaxie sont des échantillons commerciaux de type Ib conçus par la méthode HPHT polis et orientés suivant la direction  $\langle 100 \rangle$  et polis par la suite. Une analyse par fluorescence X des substrats HPHT n'a pas permis de mettre en évidence la présence de nickel utilisé en tant que solvant lors de la croissance des substrats HPHT. La sensibilité de cette méthode permet de détecter des teneurs en nickel de l'ordre de 10 ppm dans un échantillon ce qui signifie que si du nickel est incorporé dans les substrats, sa teneur est inférieure à 10 ppm. La désorientation des substrats est certifiée être inférieure à  $1^\circ$ .

### **3.1.1 Étude de la morphologie du substrat**

Afin de se rendre compte de l'homogénéité de l'échantillon et de la morphologie obtenue de façon rapide et simple, la microscopie électronique à balayage a été utilisée. L'échantillon à analyser n'a pas à subir de préparation spéciale avant mesure si ce dernier est conducteur. Dans le cas contraire, une fine couche conductrice (de façon à ne pas perdre la morphologie de la surface à étudier) doit être déposée en surface de l'échantillon afin d'éviter l'accumulation de charges.

#### **Principe de la microscopie électronique à balayage**

Le principe consiste à balayer la surface par un faisceau très fin d'électrons monocinétiques. Des interactions interviennent entre le faisceau et l'échantillon détectées par un capteur qui contrôle la brillance sur un oscilloscope cathodique (Fig. 3.1). Le MEB se compose d'un canon à électron permettant de générer les électrons par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température ou par effet de champ à partir d'une pointe métallique très aigüe. La seconde partie dite optique de focalisation permet de focaliser le faisceau électronique émis afin de le diriger vers l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques. Enfin, le système de balayage permet au faisceau de balayer l'ensemble de la surface de l'échantillon à l'aide de bobines de déflexion. Afin d'améliorer la netteté et l'astigmatisme des bobines de collimation supplémentaires sont placées en sortie de faisceau.

Les images obtenues pour les différentes études MEB ont été réalisées par imagerie des électrons secondaires.

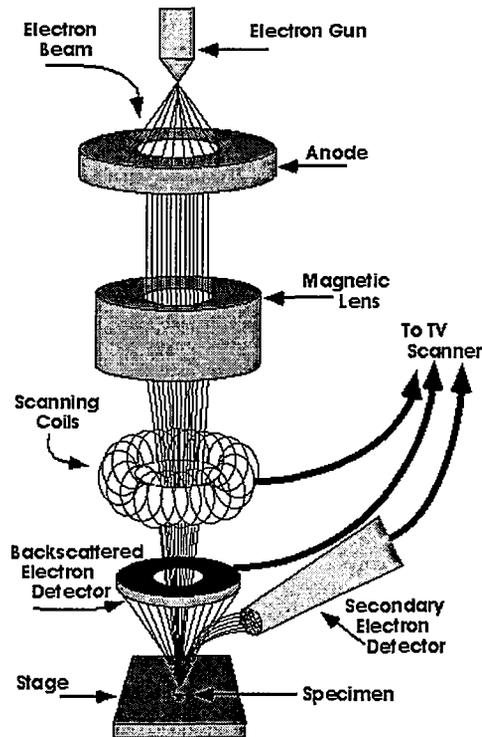


FIG. 3.1 – Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB)

### Résultats expérimentaux

L'étude des substrats HPHT a été réalisée à l'aide d'un MEB et a montré l'homogénéité de la surface de l'échantillon dans son ensemble avec la présence de raies de polissage (Fig. 3.2). À partir de ces photographies, il ne nous est pas possible de connaître la profondeur de ces dernières. Toutefois, l'étude AFM (Atomic Force Microscope) en différents points du substrat a montré que ces rayures avaient une profondeur moyenne de 1,2 nm. Les images MEB semblent faire apparaître un effet de variation de profondeur entre le bord et le milieu du substrat. Cet effet provient certainement d'une conductivité différente des arêtes observées.



FIG. 3.2 – Rayures de polissage à la surface du substrat HPHT observées par microscopie MEB

### 3.1.2 Teneur en impuretés

La dispersion dans le choix des substrats utilisés est visible à l'oeil nu par la variation de leur couleur jaune caractéristique : leur coloration globale n'est pas homogène d'un échantillon à l'autre ni à l'intérieur d'un même échantillon. Cette couleur jaune est due à l'azote présent dans les couches sous forme substitutionnel [83]. Lorsque le substrat est légèrement teinté de jaune la concentration d'azote est d'environ 1 ppm seulement [5] ! Cette coloration typique des échantillons est obtenue avec un taux d'azote d'environ 10 ppm. La teneur en impureté ainsi que leur présence dans le substrat sont étudiées par spectroscopie Raman, absorption infra-rouge ainsi que par cathodoluminescence.

### Spectrométrie Raman

L'effet Raman sur lequel est basée la spectroscopie Raman consiste à mesurer un décalage en fréquence de la lumière par un échantillon soumis une illumination mono-chromatique. Les avantages de cette technique est qu'elle est applicable sur un échantillon quel qu'en soit sa forme (liquide solide ou gazeuse), qu'il est possible de travailler avec des échantillons de petite taille, qu'aucune préparation préalable de l'échantillon n'est requise. Les résolutions spatiales de l'ordre du micromètre pour les modèles confocaux permettent la réalisation de cartographies précises des échantillons. La spectroscopie Raman renseigne dans le cas du diamant sur la qualité cristalline des échantillons en donnant l'état de contrainte du matériau, sa pureté, la présence d'impuretés ou de phases graphitiques.

### Principe

La spectrométrie de diffusion Raman permet l'étude des états vibrationnels des échantillons de diamant. Afin d'exciter ces états, une lumière cohérente de type laser permet d'irradier l'échantillon. Si la fréquence de vibration de l'échantillon est

## Caractérisation des substrats

proche de la fréquence de vibration de la lumière incidente, les phénomènes d'absorption et d'émission stimulée sont prépondérants. En revanche si la fréquence d'excitation est grande par rapport aux fréquences de vibrations de l'échantillon trois phénomènes peuvent intervenir. Premièrement, la diffusion Rayleigh la plus probable de photons d'énergie  $h \cdot \nu$ , la diffusion Raman Stokes de photons d'énergie  $h \cdot (\nu - \nu_{Vib})$  et la diffusion Raman anti-Stokes de photons d'énergie  $h \cdot (\nu + \nu_{Vib})$ . Chaque fréquence de vibration ( $\nu_{Vib}$ ) peut être caractérisée par sa position dans le spectre et donc sa fréquence de vibration, son intensité et son état de polarisation. Les fréquences de vibration les plus fréquemment rencontrées sont présentées dans le tableau 3.1 ainsi que leur origine. Une liste plus exhaustive des différentes raies et leur correspondance a été reportée par Zaitsev [79].

Position du pic ( $\text{cm}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )	Origine
520	3,5	Pic Raman du silicium (pouvant provenir de la fenêtre en quartz)
1332	1,5 - 4,0	Pic Raman du diamant au premier ordre
1350	80 - 400	Pic dû au graphite (bande D)
1500	350 - 500	Bande du carbone amorphe présent dans les films de mauvaise qualité
1570	40 - 200	Bande dû au graphite (bande G)
2459	500	Pic Raman du diamant au deuxième ordre
2930	-	Vibration des liaisons C-H

TAB. 3.1 – Principaux pics et bandes observées par spectroscopie Raman sur les échantillons de diamant

### La micro-analyse : Raman confocal

La microscopie confocale repose sur le fait que l'intensité du signal diffusé ne diminue pas avec la taille de sonde. En utilisant une lentille pour focaliser le flux lumineux émis par le laser sur l'échantillon, celui-ci reçoit un éclairage beaucoup plus intense et une meilleure collecte du rayonnement diffusé.

La microanalyse Raman est basée sur la technique de microscopie confocale qui consiste à éclairer par une source laser l'échantillon à analyser. Le signal diffusé

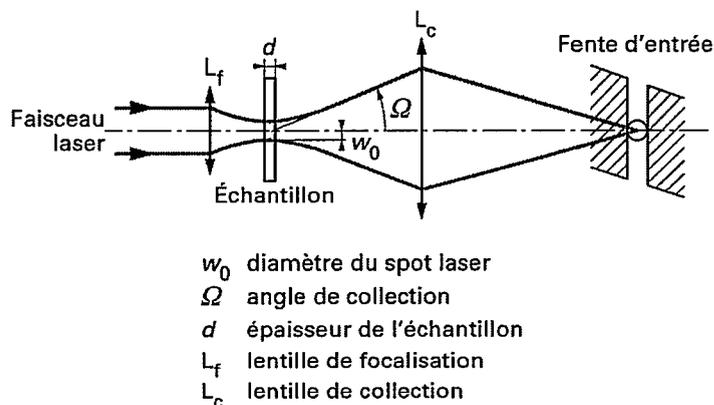


FIG. 3.3 – Montage micro-sonde

par l'échantillon passe à travers un diaphragme de petit diamètre permettant le filtrage spatial du signal.

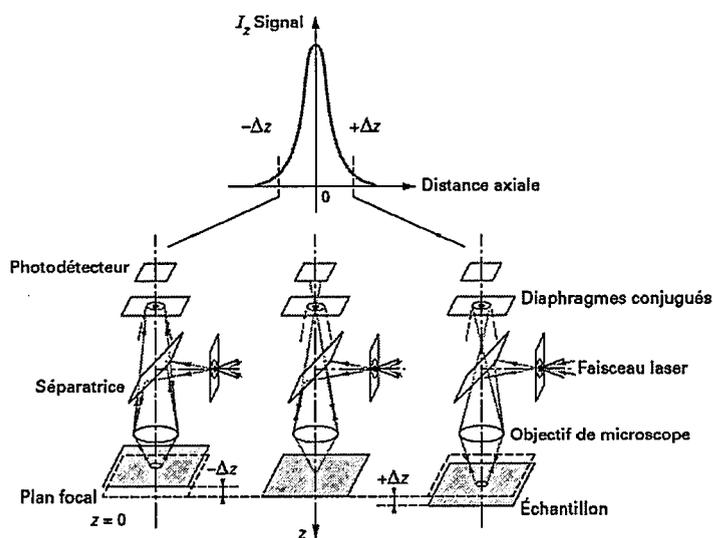


FIG. 3.4 – Schéma de principe d'un Raman confocal

### Résultats expérimentaux

La raie caractéristique du diamant cubique se situe à  $1332 \text{ cm}^{-1}$  et peut se décaler en fonction des contraintes mécaniques internes aussi bien qu'externes appliquées à l'échantillon. Lorsque celles-ci sont compressives, la raie diamant subit un décalage vers les grands nombres d'ondes et inversement dans le cas de contraintes en tension. Le pic Raman du premier ordre est également caractérisé

par sa largeur à mi-hauteur (FWHM) qui peut osciller entre  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  pour du diamant de haute pureté cristalline et  $13 \text{ cm}^{-1}$  pour des échantillons polycristallins. Cette grandeur est fonction de la qualité cristalline mais également des contraintes mécaniques imposées à l'échantillon. Lorsque la longueur d'onde d'excitation est de  $632,8 \text{ nm}$ , la mesure Raman effectuée est sensible à la position ainsi qu'à la largeur du pic Raman du premier ordre et à la présence de phases graphitiques. En revanche, lorsque l'excitation laser se fait à une longueur d'onde de  $514,32 \text{ nm}$ , une très grande sensibilité à la présence d'azote dans le matériau sondé est obtenu.

Le spectre Raman caractéristique d'un échantillon naturel obtenu avec une excitatrice à  $632,8 \text{ nm}$  est présenté sur la figure 3.5. Une première analyse de l'échantillon par spectrométrie Raman utilisant une longueur d'excitation de  $514,32 \text{ nm}$  n'a pas révélé la présence d'azote dans cet échantillon. Par conséquent, l'étude s'est focalisée la position et la largeur à mi-hauteur du pic Raman.

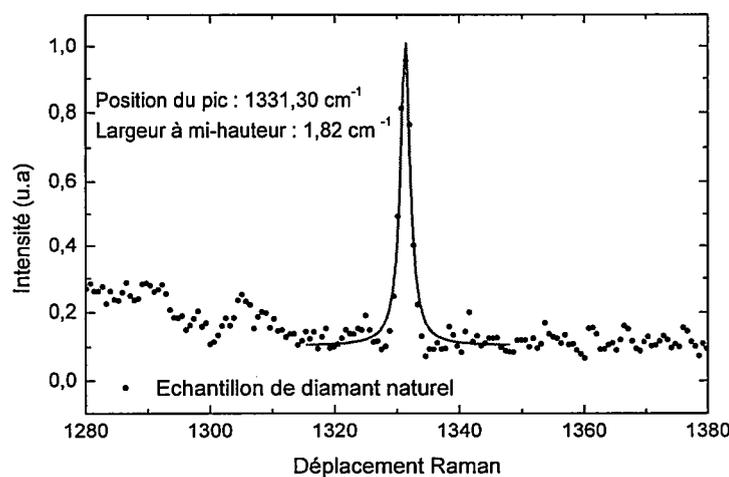


FIG. 3.5 – Spectre Raman d'un diamant naturel ajusté à l'aide d'une Gaussienne-Lorentzienne

La figure 3.6 présente le spectre Raman d'un substrat HPHT excité par un laser rouge (à  $632,8 \text{ nm}$ ) mettant en évidence un pic, pour la raie Raman du premier ordre, caractéristique d'un diamant monocristallin.

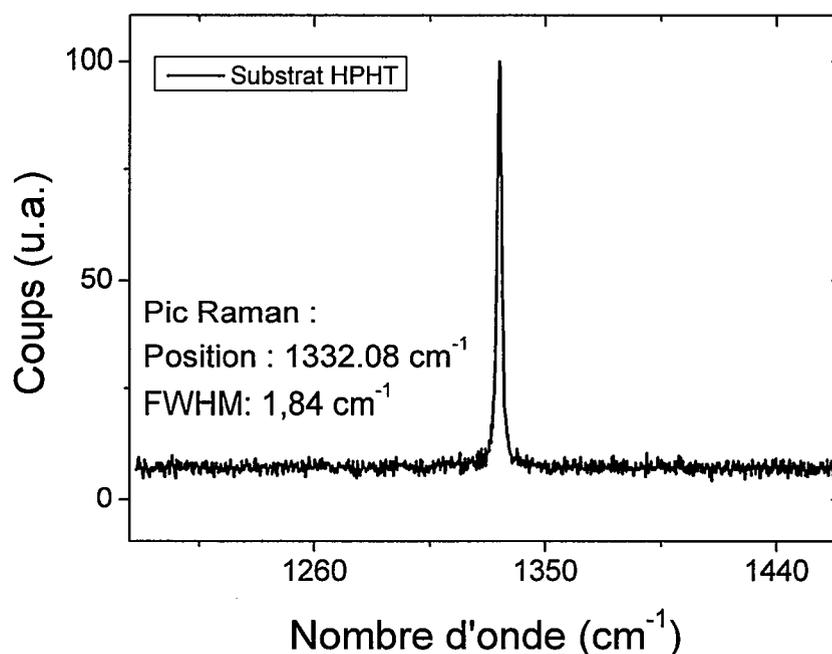


FIG. 3.6 – Spectre Raman d'un substrat HPHT

### Cathodoluminescence

La technique de cathodoluminescence repose sur l'étude de l'émission lumineuse d'un matériau par exemple un semi-conducteur soumis à un bombardement électronique de quelques keV. La radiation lumineuse créée par collision inélastique est émise dans le visible et le proche visible.

### Principe de la mesure

Le bombardement électronique sur le diamant crée localement un état hors équilibre par la création de paires électron-trou dans le matériau. Le retour à l'équilibre de l'échantillon peut se faire suivant plusieurs processus :

- Le premier processus non radiatif est obtenu par la création d'un grand nombre de phonons (vibration du réseau) entraînant un échauffement localisé de l'échantillon. Cette forme de désexcitation est la moins intéressante puisqu'elle ne peut être mesurée.
- Le second type de désexcitation envisageable est la désexcitation radiative bande à bande. Dans le cas du diamant (semi-conducteur à gap indirect) cette transition ne peut s'opérer sans l'aide d'un phonon afin de respecter la conservation du moment du vecteur d'onde lors de la transition. L'énergie de ce phonon est de l'ordre de quelques meV et peut être considérée comme

- négligeable dans le cas du diamant.
- Des transitions radiatives ou non apparaissent également lorsque la désexcitation fait intervenir des niveaux intermédiaires dans la bande interdite. L'origine de ces niveaux est multiple : présence d'une impureté ou d'un défaut structural.
  - Enfin, des transitions radiatives excitoniques. Lors de la création des paires électron-trou, certaines subissent des forces d'origine Coulombiennes exercées par les autres paires créées. Un nouvel état d'énergie situé à 80 meV sous la bande de conduction du diamant est ainsi créé dans la bande interdite. Le retour à l'équilibre est réalisé de façon radiative ou non en faisant intervenir un phonon. Lorsque ces excitons sont localisés au niveau des donneurs ou accepteurs neutres du diamant les excitons sont alors dit liés ou bound exciton (BE). En revanche s'ils ne sont pas liés à une impureté le niveau d'énergie créé s'appelle exciton libre ou free exciton (FE).

La source d'excitation primaire est un microscope électronique à balayage (MEB) dont le faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon. Le rayonnement émis par l'échantillon est collecté par un miroir parabolique et est ensuite envoyé vers un monochromateur de façon à reconstituer le spectre collecté par une caméra CCD.

### Résultats expérimentaux

L'analyse d'un échantillon a été effectuée (Fig. 3.7) sur un substrat HPHT et sur un échantillon naturel de diamant de type IIa (Fig. 3.8). Concernant la mesure faite sur le substrat HPHT, un premier pic est présent à 1,79 eV (690 nm). Ce pic est aussi observé dans les diamants synthétisés par CVD. Ce centre est attribué à une recombinaison radiative entre des paires donneur-accepteur distantes. Le second pic situé à 2,156 eV (575,5 nm) est caractéristique des diamants de type IIa dans lesquels des atomes d'azote ont été implantés ou bien des substrats HPHT dans lesquels l'azote s'est rassemblé sous forme d'aggrégats. De 2,8 à 3,0 eV (443 à 413 nm) une bande importante surtout visible dans les échantillons contenant peu d'azote peut être attribuée à des liaisons  $sp^2$  le long de dislocations [84].

Sur le spectre de cathodoluminescence du diamant naturel apparaissent trois pics liés aux excitons libres du diamant ainsi que le centre 2BD(F) qui est constitué de quatre quantum d'énergie (4,77, 4,78, 4,80 et 4,83 eV). L'interaction entre les électrons et les phonons est faible et le centre de cette bande est attribué à la présence d'un atome de bore en interstitiel [79]. Enfin la bande 2BD(G) est constituée de quatre composants et est également attribuée à la présence d'un atome de bore placé en position interstitiel [79].

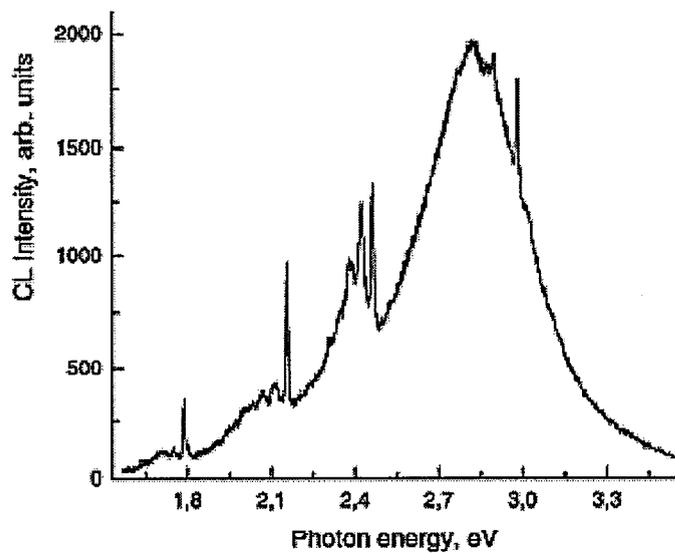


FIG. 3.7 – Intensité de cathodoluminescence mesurée sur un substrat HPHT ([81])

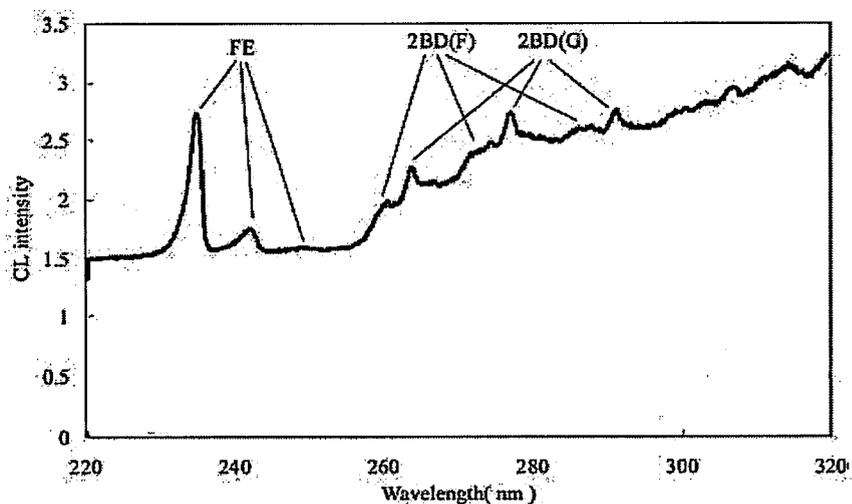


FIG. 3.8 – Intensité de cathodoluminescence mesurée sur un échantillon de diamant IIa ([80])

### Caractérisation par la technique FTIR

La classification du diamant en différents grades présentée au chapitre 1 a été réalisée en mesurant l'absorption infrarouge par les impuretés présentes dans le diamant. Cette absorption nous renseigne sur la qualité cristalline et la teneur en impuretés présentes dans les échantillons de diamant. L'avantage de cette technique est de recueillir très rapidement la réponse spectrale de l'échantillon sur un large spectre.

### Principe de la mesure

Cette technique consiste à forcer les vibrations des atomes du matériau étudié en provoquant un changement de leurs moments dipolaires. L'absorption décrite ci-dessus ne peut se faire que pour des photons incidents possédant une fréquence proche de la fréquence de vibration du système étudié. Dans le cas du diamant intrinsèque, l'absorption à un photon n'est pas permise contrairement à l'absorption à deux ou trois photons. Dans ce cas de figure, le matériau caractérisé est de type IIa et est rarement naturel. Lorsqu'une impureté est incorporée, la fréquence de résonance est alors modifiée et il est possible en connaissant la fréquence de résonance de remonter à la nature de la liaison chimique. En mesurant l'absorbance il est possible de remonter à la concentration de ce défaut. Par exemple, l'incorporation d'azote dans la maille diamant brise la symétrie  $O_h$  autorisant l'absorption à un photon. Si les impuretés d'azote sont incorporées en tant qu'atomes substitutionnels isolés les diamants sont de type Ib. Ce type d'incorporation est caractéristique des substrats HPHT utilisés pour la croissance du diamant monocristallin. En revanche si l'azote est incorporé par paires sous forme d'agrégats les diamants sont classifiés de type Ia. Les principales fréquences d'absorption et la nature des impuretés reliées ainsi que le facteur de conversion reliant le coefficient d'absorption à la teneur en impureté sont présentés dans le tableau 3.2.

Nature de l'impureté	Fréquence de résonance ( $\text{cm}^{-1}$ )	Facteur de conversion (impuretés en ppm / coefficient d'absorption en cm)
Azote isolé présent en substitutionnel	1130	22,0
Agrégats d'azote de type A	1282	17,5
Agrégats d'azote de type B	1282	103,8
Hydrogène de type IIc	2840	$10^3$

TAB. 3.2 – Principales impuretés présentes sur les échantillons de diamant et leurs facteurs de conversion permettant de remonter à la concentration en impuretés

Résultats expérimentaux

La figure 3.9 présente l'absorption d'un substrat HPHT qui peut être comparée à la figure 3.10 qui présente cette même absorption pour un diamant naturel.

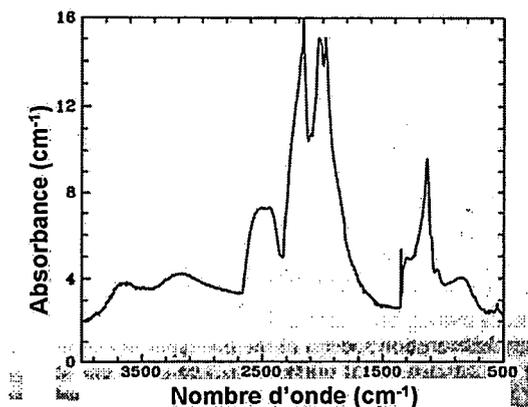


FIG. 3.9 – Absorption infra-rouge d'un substrat HPHT

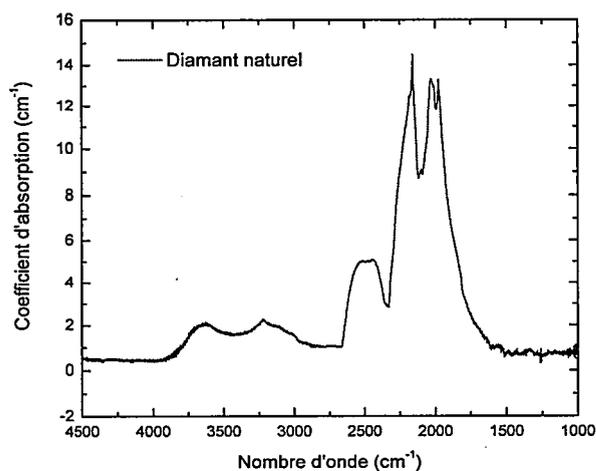


FIG. 3.10 – Absorption infra-rouge d'un diamant naturel

En comparant ces deux figures, il apparaît que les spectres infra-rouges de 1500 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  sont identiques sur les deux types d'échantillons. Toutefois le pic caractéristique des échantillons HPHT dû à la présence d'azote isolé en substitutionnel à 1130  $\text{cm}^{-1}$  distingue ces deux types de diamant. La valeur de ce coefficient d'absorption vaut environ 10  $\text{cm}^{-1}$  soit une concentration approximative d'azote de 220 ppm dans la couche étudiée (Tab 3.2).

### 3.1.3 Étude de la surface du substrat

L'étude de la surface du substrat va se faire suivant deux techniques différentes. Dans un premier temps la microscopie AFM va permettre de connaître la rugosité de l'échantillon à analyser avec une topographie de surface précise. L'inconvénient de celle-ci est de ne pouvoir fournir une imagerie sur une large zone (au maximum 500x500 micromètres). L'homogénéité de l'échantillon ne peut être testée qu'à quelques endroits choisis par l'opérateur. La microscopie électronique à balayage (MEB) va permettre d'imager aisément de grandes surfaces et de mettre en valeur la présence de défauts. Toutefois cette technique ne permet pas de travailler sur des échantillons de diamant intrinsèque (non conducteur) et ne fournit aucune information concernant la rugosité de la surface étudiée. En résumé ces deux techniques complémentaires vont être utilisées dans l'ordre suivant : d'abord la microscopie électronique à balayage pour vérifier l'homogénéité de l'échantillon puis la microscopie AFM afin de connaître la rugosité de surface et d'aller étudier les zones non homogènes repérées au préalable.

Avant de réaliser chaque croissance, l'étude a porté sur l'état de surface du substrat HPHT dont la surface a été polie au préalable. Pour ce faire, la rugosité de la surface a été étudiée par Microscopie AFM (Atomic Force microscope) qui présente l'avantage de travailler sur un isolant tel que le diamant.

#### Principe de la microscopie AFM

Le principe de la mesure AFM consiste à mesurer les mouvements de la pointe AFM par déflexion d'un faisceau laser sur le miroir placé au dos de la poutre sur laquelle est attachée la pointe. Les mouvements de la pointe sont fonction des forces exercées entre la pointe et la surface. L'origine de ces forces peut être de différentes natures : soit dues aux liaisons chimiques attractives à longue distance et répulsives à courte distance, soit de type physique également attractives à longue distance, soit magnétique. La pointe AFM est considérée comme un objet ponctuel situé à l'extrémité d'une poutre (cantilever) qui subit des déplacements unidirectionnels suivant l'axe  $oz$ . L'image finale obtenue est réalisée en déplaçant la pointe latéralement dans le plan  $xy$ . Deux résultats sont couramment utilisés en microscopie AFM : la RMS ainsi que la valeur de pic à vallée obtenues. La RMS acronyme de root mean square représente la rugosité de la surface sondée et correspond à la moyenne des écarts quadratiques des hauteurs mesurées par rapport au plan moyen. La valeur de pic à vallée correspond quant à elle à l'écart entre le point le plus haut et le point le plus bas de la surface analysée.

Deux modes de fonctionnement peuvent être utilisés : le mode contact ou le mode tapping. Dans le premier cas la pointe est amenée au contact de la surface et la somme des forces mesurées par la pointe correspond aux forces exercées entre la pointe et la surface. Ce mode permet de donner une image de l'amplitude des forces mais son inconvénient est l'altération de la pointe lors de l'imagerie d'un échantillon. En effet la pointe en silicium utilisée se dégrade au cours de l'imagerie par frottements sur le diamant.

## Caractérisation des substrats

Pour le second mode, une force sinusoïdale est appliquée proche du mode de résonance du cantilever et de la pointe AFM. Ainsi toute anomalie de surface est aisément détectée par la mesure de la déviation d'amplitude de la pointe ainsi que par la variation de sa fréquence de vibration sans que la pointe ne se dégrade au cours d'une acquisition. Le second avantage de ce mode est que le mouvement enregistré de la pointe est directement proportionnel à la variation de hauteur de la surface. Toutefois, la résolution obtenue en utilisant ce mode est inférieure à celle obtenue en utilisant le mode contact.

### Résultats expérimentaux

Avant toute opération, tel qu'un nettoyage chimique ou une gravure, un scan AFM a été réalisé sur les échantillons utilisés comme substrats (Fig. 3.11). Des structures semblent apparaître en surface de l'échantillon en dessous desquelles sont observées les rayures de polissage. Ces structures sont bien accrochées puisqu'après plusieurs scans ces dernières n'ont ni disparu ni bougé. Une RMS de 10 nm et une valeur de pic à vallée de 20,5 nm sont mesurées avec ces structures.

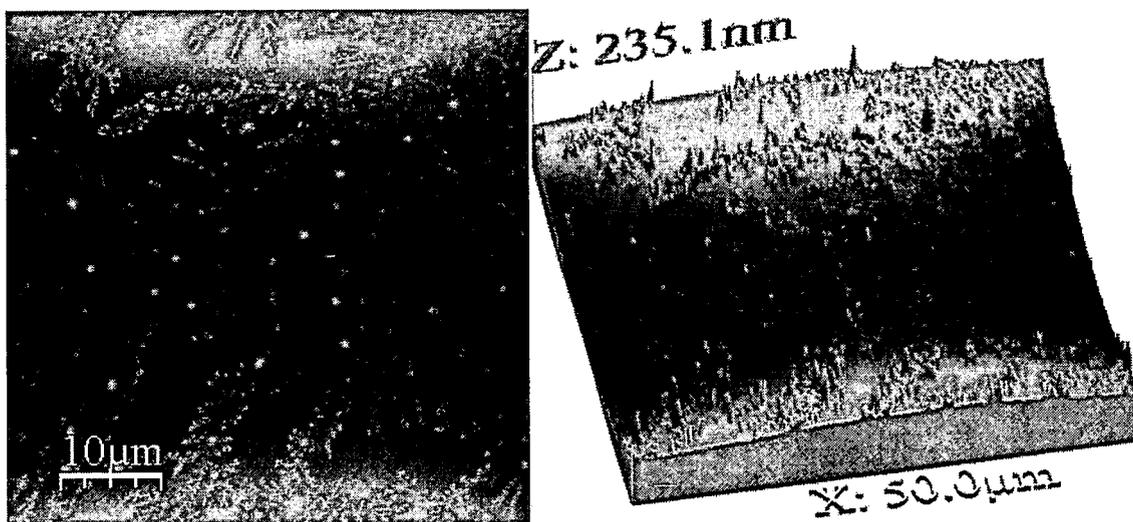


FIG. 3.11 – Scan AFM réalisé sur un échantillon sans aucun traitement

À la suite d'un nettoyage chimique classique, les structures observées ci-dessus disparaissent et il est alors possible d'observer les rayures de polissage (Fig. 3.12). Ces dernières sont toutes espacées de 20 nm quel que soit l'endroit où le scan est effectué sur l'échantillon et sont parallèles entre elles. La rugosité moyenne obtenue est de 1,3 nm et la hauteur de pic à vallée d'une rayure de polissage vaut environ 11 nm.

Les structures observées sur l'échantillon (Fig. 3.12) n'ayant pas reçu de traitement chimique étaient en fait dues à une contamination organique provenant des boîtes contenant les échantillons. Ainsi avant tout dépôt ou expérience sur les

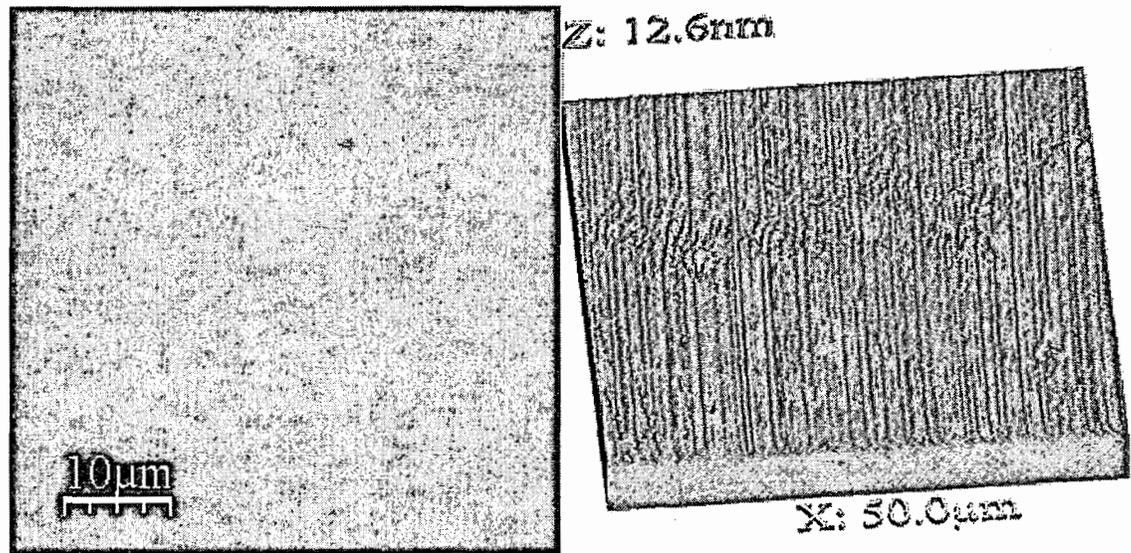


FIG. 3.12 – Scan AFM réalisé sur un échantillon après traitement chimique

échantillons ceux-ci ont été nettoyés chimiquement et n'ont pas été replacés dans leur boîte d'origine.

## 3.2 Optimisation du substrat pour la croissance monocristalline

Dans la section précédente, il a été vu que la qualité des substrats reçus différaient d'un lot à l'autre ainsi que sur le même échantillon. Dans cette partie, la préparation de l'échantillon de manière à obtenir une qualité équivalente entre les échantillons sera présentée. Cet état initial équivalent pour l'ensemble des échantillons est crucial pour la partie croissance afin de se placer dans les conditions reproductibles. Dans un premier temps le nettoyage chimique de l'échantillon permettant de s'affranchir des éventuelles contaminations extérieures sera présenté. Par la suite, la gravure par plasma sera développée, elle permet notamment d'éliminer les défauts structuraux présents en surface du substrat ainsi que les contraintes induites par le polissage.

### 3.2.1 Nettoyage chimique des substrats

Les études de microscopie AFM ont montré que des traces dues à la boîte contenant les substrats de croissance étaient observables en surface de ces substrats et qu'un nettoyage classique à l'acide que nous décrivons dans ce paragraphe permet de s'en affranchir. Les traitements acides ont été réalisés sur tous les échantillons de la même façon avant toute caractérisation.

#### Terminaisons de surface

La surface de diamant peut être terminée soit par des liaisons hydrogènes soit par des liaisons oxygène. Dans le cas d'une terminaison de surface hydrogénée (Fig. 3.13) la surface du diamant présente une conduction de surface de type P [85]. Ceci est généralement obtenu en exposant l'échantillon à un plasma hydrogène. Les problèmes causés par cette hydrogénation apparaissent lors de la métallisation des échantillons. Le caractère rectifiant des contacts métalliques obtenus sur du diamant hydrogéné diffère alors souvent lors de deux évaporations successives. De plus, le contact bloquant obtenu peut souvent évoluer ce qui ne permet pas la réalisation et l'utilisation des échantillons hydrogénés en tant que dispositifs de détection [91]. En revanche, la terminaison oxygène obtenue en nettoyant l'échantillon dans un bain d'acide sulfurique et de nitrate de potassium (ou en utilisant un plasma hydrogène-oxygène) présente une réponse stable et reproductible [86] ainsi qu'une grande simplicité d'obtention. Cette terminaison a été retenue pour la suite de l'étude puisque celle-ci permet de se placer dans les mêmes conditions avant l'utilisation du diamant en tant que détecteur.

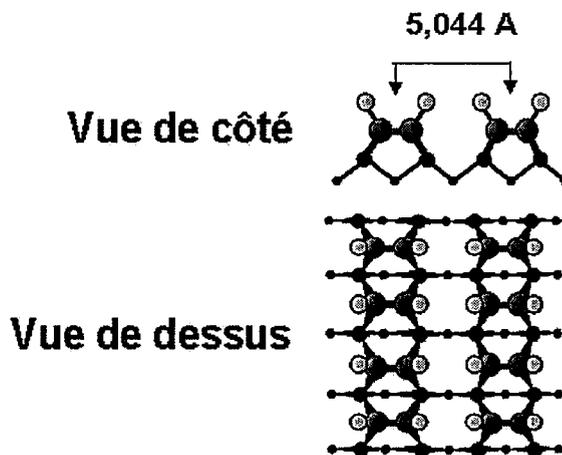


FIG. 3.13 – Terminaison hydrogène d'une surface orientée (100) de diamant

#### Procédure de nettoyage chimique employée

Les échantillons sont dans un premier temps plongés dans un bain contenant 20 ml d'acide sulfurique porté à 350 ° C dans lequel sont ajoutés 20 mg de nitrate de potassium. L'ensemble est maintenu durant 15 minutes à 350 ° C. Cette opération permet à la fois d'éliminer les composés organiques, les minéraux et les traces de métaux en surface de l'échantillon en oxydant ces derniers ainsi qu'en saturant les liaisons de surface du diamant par des liaisons oxygène. De plus, ce traitement permet de mettre en évidence des dislocations (Fig. 3.14) à la surface de l'échantillon [95]. Cet effet permet de graver préférentiellement ces dislocations par rapport au reste du substrat à l'aide d'un traitement de gravure par voie plasma. L'échantillon est ensuite rincé dans une eau de haute pureté (13 M $\Omega$ ) puis plongé pendant 5 minutes dans un bain de cette eau à 90 ° C avant d'être rincé à nouveau à l'eau ultra-pure. Le but de cette opération est d'éliminer complètement les traces d'acide qui pourraient rester en surface de l'échantillon. L'échantillon subit ensuite un rinçage à l'acétone afin d'éliminer les composés organiques de type graisse ainsi que l'eau qui auraient pu rester puis à l'isopropanol afin de dissoudre les matières organiques qui n'auraient pu être enlevées par l'acétone. L'échantillon est ensuite séché à l'aide d'une soufflette d'azote afin de ne pas laisser de trace d'éthanol.

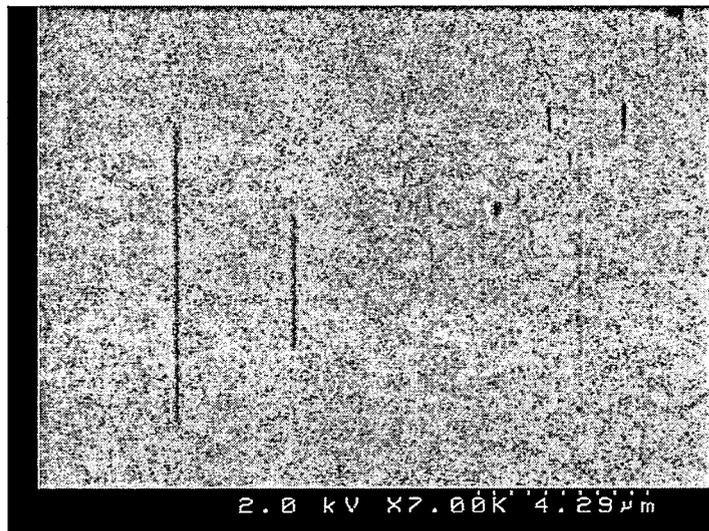


FIG. 3.14 – Mise en évidence des hillocks par microscopie MEB

### 3.2.2 Croissance homoépitaxiale réalisée sur substrats bruts

À la suite de ce traitement chimique un substrat a subi une croissance sous un plasma contenant 2 % de méthane dilué dans de l'hydrogène, sous une pression de 160 mBar. La croissance de ce film jusqu'à l'obtention d'une épaisseur moyenne de quelques  $\mu\text{m}$  présente des hillocks alignés entre eux le long des rayures de polissage (Fig. 3.15).

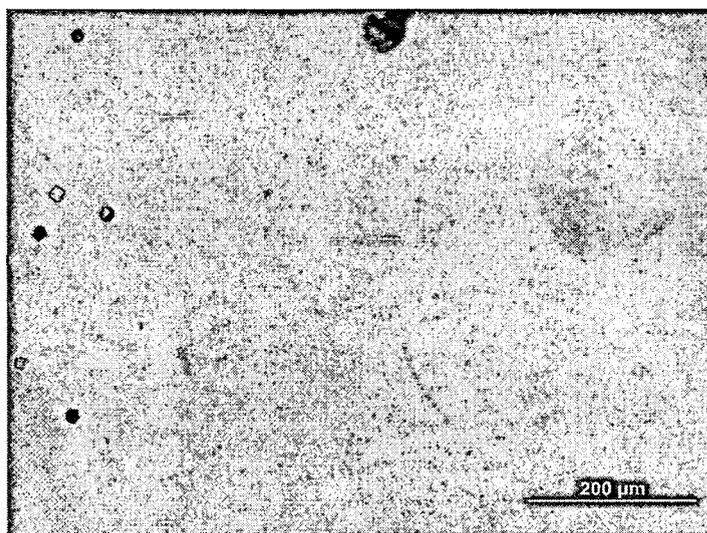


FIG. 3.15 – Mise en évidence de l'orientation des hillocks après croissance

Afin de limiter le nombre de ces défauts ainsi que leur formation, différents pa-

### Optimisation du substrat pour la croissance monocristalline

ramètres de croissance ont été testés (Fig. 3.16). La première constatation sur l'ensemble des échantillons réalisés est que les défauts observés à la fin de la croissance sont davantage présents aux bords des échantillons qu'en leur centre. Cette distribution préférentielle sur les bords du substrat s'explique par le fait que les coins de l'échantillon, contrairement à son centre, induisent un effet dit de pointe. En conséquence le plasma au niveau des coins de l'échantillon sera beaucoup plus intense, ce qui aura pour conséquence d'augmenter la température du substrat et la proximité des espèces ionisées.

Dans un second temps la température joue un rôle important comme il est possible de le constater sur la figure 3.16. Lorsque celle-ci est trop basse un grand nombre de défauts se forment. En augmentant cette dernière le nombre de défauts observables en surface diminue à la fois au centre et aux bords de l'échantillon. En revanche lorsque cette dernière est trop importante, la gravure hydrogène devient insuffisante pour graver toutes les phases non diamant déposées en surface du substrat et dans ce cas une couche non épitaxiée de carbone graphitique pousse. Le minimum de défauts est obtenu lorsque la température est d'environ 920 ° C. Dans ce cas de figure, la quantité de défauts est réduite d'un facteur dix par rapport au dépôt obtenu à 790 ° C.

Le troisième paramètre sur lequel il nous a été possible de jouer afin d'éliminer ces structures est la densité du plasma. Pour ce faire, la pression est le paramètre que nous avons modifié. Lorsque la pression est trop faible le plasma n'est pas assez intense pour permettre les dépôts et lorsque celle-ci est trop importante la stabilité du plasma n'est jamais atteinte. En augmentant la pression, un optimum est atteint pour une valeur de 200 mBar (Tab. 3.16). Dans ce cas, le nombre de défauts est réduit d'un facteur quatre entre le meilleur dépôt et le moins bon.

Malgré les efforts réalisés pour obtenir des conditions de croissance réduisant le nombre de défauts, l'étude a permis de diminuer le nombre de ces derniers sans jamais les éliminer complètement. Or les couches réalisées ne faisaient que quelques micromètres d'épaisseur. La vitesse de croissance de ces défauts est supérieure à celle de la croissance monocristalline ce qui conduit à la suite d'une croissance d'une centaine de  $\mu\text{m}$  à ne faire apparaître que ces défauts en surface. L'origine de ces défauts provient du polissage qui induit un grand nombre de défauts dans le substrat de croissance [89]. L'idée est donc d'éliminer cette couche contenant un grand nombre de défauts et de partir sur une couche plus "saine". Pour ce faire, un plasma composé d'hydrogène et d'oxygène a été réalisé sur l'ensemble des substrats afin d'oxyder la surface de diamant présentant des défauts et donc de révéler la surface non abîmée par le polissage mécanique.

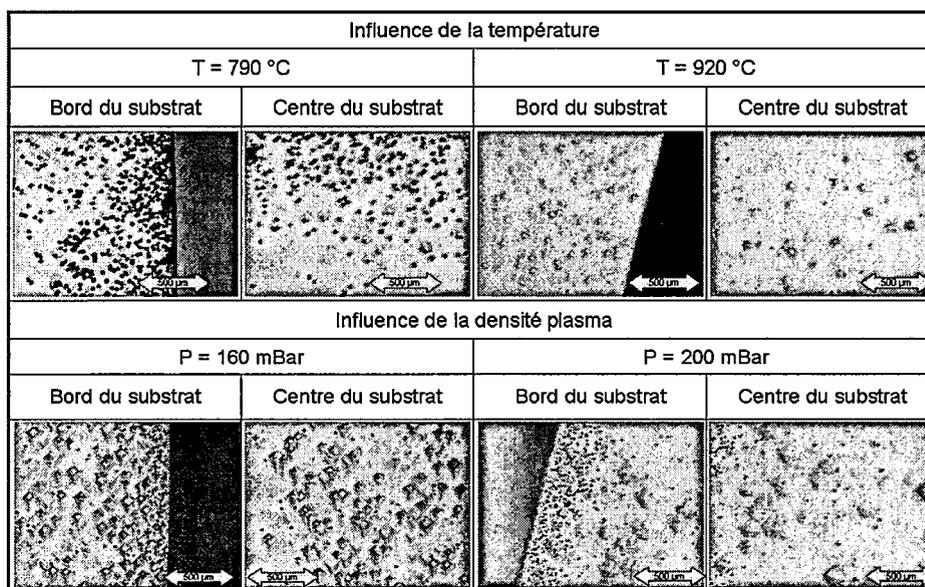


FIG. 3.16 – Influence des paramètres de croissance sur le nombre de défauts observés à la surface de l'échantillon après croissance

### 3.2.3 Pré-traitement des substrats avant croissance

Dans la section précédente, nous avons vu qu'à cause de la grande diversité des substrats utilisés et afin d'éliminer les traces résiduelles de polissage, il était nécessaire d'enlever les premières couches à la surface du substrat HPHT. Or, le diamant du fait de ses propriétés mécaniques décrites dans le chapitre I ne se grave pas facilement. Deux voies sont envisageables reposant sur l'oxydation de la surface de diamant. La première consiste à plonger le substrat dans une solution de nitrate de potassium [87]. Cette solution va progressivement oxyder la surface de diamant et en enlever les éléments. Des taux de gravure allant jusqu'à 4 micromètre par heure ont été reportés [88] en opérant à des températures de 1500 K. L'autre alternative est la gravure par voie plasma qui permet des vitesses de gravure du même ordre de grandeur mais qui présente l'avantage d'être aisément réalisable dans le bâti de croissance moyennant l'ajout d'une ligne d'oxygène. Ceci présente également l'avantage d'être réalisé sous atmosphère contrôlée en l'absence d'impuretés. Par raisons de commodité et de pureté cette voie a été retenue lors de cette étude.

#### Type de plasma de gravure retenu

La croissance des hillocks lors de la croissance homoépitaxiale se développe autour d'une dislocation présente en surface du substrat comme décrit au chapitre 1. Les lignes de polissage ainsi que les contraintes générées lors du polissage mécanique vont engendrer un grand nombre de défauts et de contraintes qui seront

autant de sites favorisant la création et la propagation de défauts dans la couche homoépitaxiée finale. L'élimination des premiers microns de diamant contenant un grand nombre de défauts est réalisée à l'aide d'une technique de gravure par voie plasma couramment utilisée pour l'obtention de films homoépitaxiés présentant une bonne qualité cristalline [90] [94]. Le principe de cette technique repose sur l'anisotropie de la gravure réalisée. En effet, à l'endroit où des défauts seront présents, la vitesse de gravure va être localement augmentée comparativement au reste du substrat.

### Influence des paramètres de gravure

Afin d'optimiser la gravure, différents paramètres ont été testés en faisant varier la concentration d'oxygène dans la phase gazeuse tout en conservant les autres paramètres constants. L'ensemble des échantillons a été testé suivant le protocole présenté par la figure 3.17.

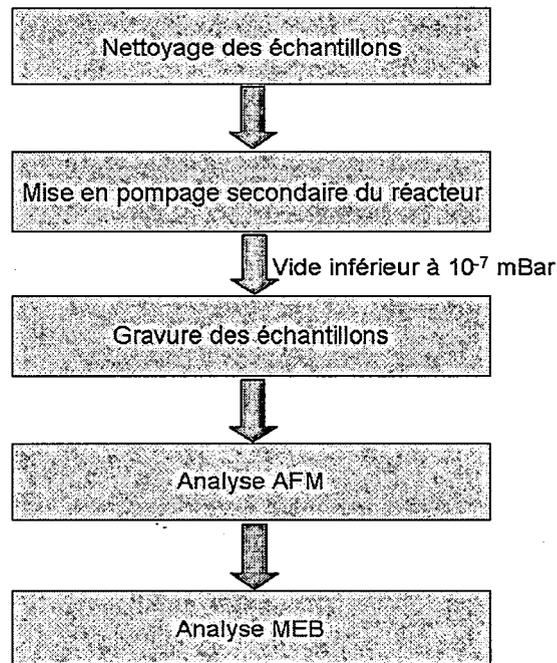


FIG. 3.17 – Procédure d'analyse utilisée lors de l'analyse de la gravure des substrats

Les conditions de gravure employées sont une pression de 90 mBar, une puissance de 1kW et un débit d'hydrogène de 230 sccm pour tous les échantillons. Le premier échantillon testé possède une RMS typique des substrats de 1,29 nm et présente des traces de polissage espacées de 20 nm entre elles et suivant des directions préférentielles. Les teneurs en oxygène dans la phase gazeuse varient d'un échantillon à l'autre et sont présentées ainsi que les résultats de ces gravures dans le

*Optimisation du substrat pour la croissance monocristalline*

tableau 3.3. Dans ce dernier les figures de gravure appelées "pit" perpendiculaires aux directions  $\langle 111 \rangle$  du substrat de diamant possèdent une forme triangulaire particulière. En revanche, expérimentalement aucun motif de gravure perpendiculaire aux directions  $\langle 110 \rangle$  n'a été mis en évidence lors des différentes gravures [89].

Teneur en oxygène (%)	Temps de gravure (min)	Profondeur des rayures (nm)	Espacement entre les rayures (nm)	RMS (nm)	Espacement entre les pits (nm)	Largeur des pits (nm)	Profondeur des pits (nm)
2,04	0	20	20	1,2	-	-	-
	15	-	-	3,8	1000	1000	1,5
4,2	0	20	20	1,3	-	-	-
	15	30	100	3,36	-	-	-
	30	45	140	4,3	-	-	-
	45	-	-	22	5000	1900	5
	75	-	-	24	10000	8000	15
	105	-	-	34	5000	10000	80
6,25	0	15	50	0,986	-	-	-
	15	-	-	8,24	1500	2000	7,5
	30	-	-	29,18	1500	5000	9
	45	-	-	7,9	250	2000	12,5

TAB. 3.3 – Influence des paramètres de gravure sur les figures d'attaque observées

Dans un premier temps la teneur en oxygène présent dans la phase gazeuse a été modifiée de façon à voir l'effet de celle-ci sur la rugosité du substrat (Fig. 3.18). La RMS des échantillons n'augmente pas ou presque pas pour de faibles teneurs en oxygène (inférieure à 5 %) dans le plasma (Tab. 3.3). Pour de faibles ou de hautes teneurs en oxygène dans la phase gazeuse, les figures d'attaque présentes sur le substrat laissent entrevoir des pits de forme triangulaire. En revanche pour des teneurs en oxygène allant de 3,5 à 4,5 % aucune figure d'attaque n'apparaît et l'espacement entre les rayures de polissage augmente. De même la rugosité moyenne du substrat augmente ce qui signifie que les marches créées pendant le polissage s'accroissent de plus en plus et que leur nombre diminue puisqu'en grandissant les marches englobent d'autres marches.

Lorsque la croissance se poursuit pour une teneur du plasma en oxygène de 6,25 % l'espacement entre les pits reste dans un premier temps constant alors que la largeur de chaque pit augmente (Fig. 3.19). En revanche, la profondeur moyenne des pits augmente de façon continue tout au long de la gravure. Au bout de 45 minutes de gravure il est possible de voir des pits moins profonds représentés de couleur claire sur la figure 3.19 et des pits profonds de couleur foncée. Les pits créés lors de la gravure du substrat sont tous alignés les uns par rapport aux autres

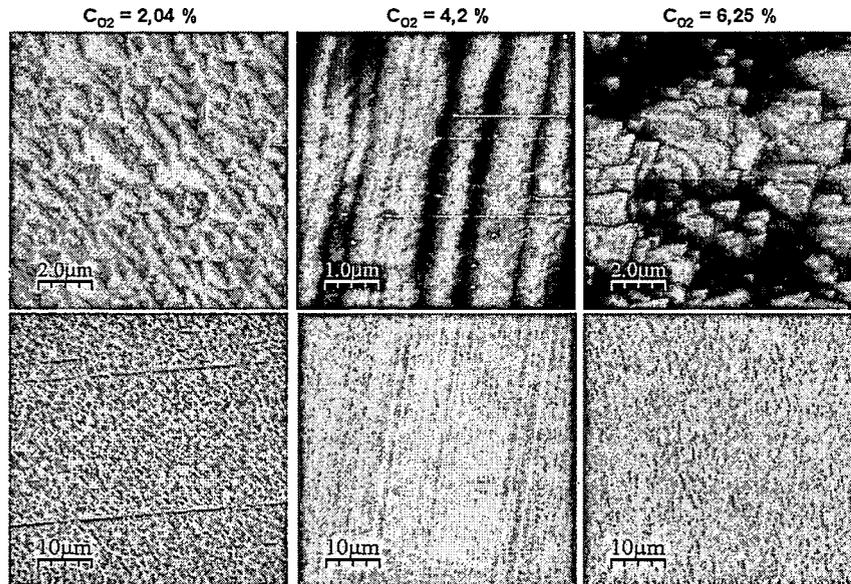


FIG. 3.18 – Images AFM obtenues après une gravure de 15 minutes sur des substrats HPHT

le long des lignes de polissage (Fig. 3.20). Lorsque les pits formés se rejoignent, il se forme des marches de gravure qui se développent et se déplacent suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ . Chaque pit créé peut agir comme une source de marche qui se propage le long de la surface du diamant [96]. La formation de ces pits le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$  dépend des conditions de gravure. Pour des températures de gravure inférieures à  $775^\circ\text{C}$  les pits se forment suivant l'axe  $\langle 100 \rangle$  et au-delà de cette température ils se forment le long de l'axe  $\langle 110 \rangle$  ce qui est le cas pour les protocoles de gravure présentés pour lesquels la température du substrat est maintenue constante à  $1000^\circ\text{C}$ . L'orientation de ces pits ainsi que la stabilisation de faces (110) ne peut se faire à cause de l'orientation des liaisons pendantes C-O qui ne peuvent s'aligner suivant l'axe  $\langle 110 \rangle$  [95].

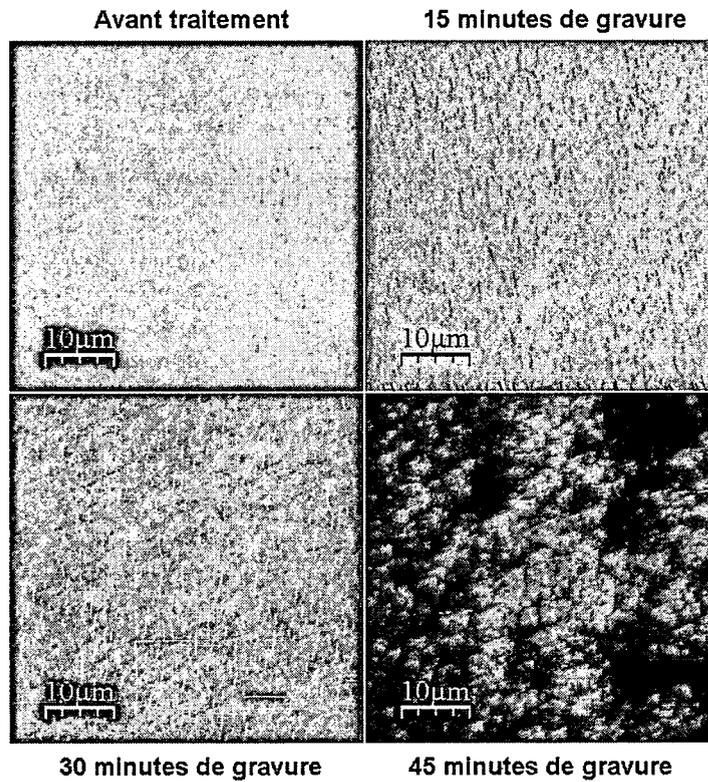


FIG. 3.19 – Images AFM séquentielles obtenues à partir d’une gravure effectuée par un plasma contenant 6,25 % d’oxygène

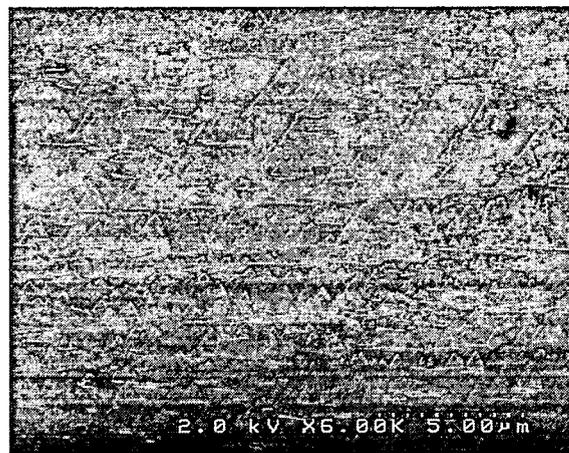


FIG. 3.20 – Image MEB du substrat soumis à un plasma contenant 6,25 % d’oxygène pendant 30 minutes

### Protocole retenu

Afin de déterminer quel type de gravure convenait le mieux pour l’obtention de la meilleure qualité cristalline possible, une série d’échantillons est étudiée après

### Optimisation du substrat pour la croissance monocristalline

une étape de croissance similaire d'une heure (Fig. 3.21). La morphologie obtenue est étudiée par microscopie AFM. L'échantillon traité avec un plasma contenant 2,04 % d'oxygène présente une surface rugueuse avec une RMS de 19,2 nm et des dunes en surface contre une RMS de 12 nm pour l'échantillon traité avec un plasma contenant 4,20 % d'oxygène et une morphologie de surface plus lisse. À l'opposé l'échantillon ayant quant à lui été soumis à un plasma contenant 6,25 % d'oxygène possède une surface beaucoup trop rugueuse pour être observée en AFM.

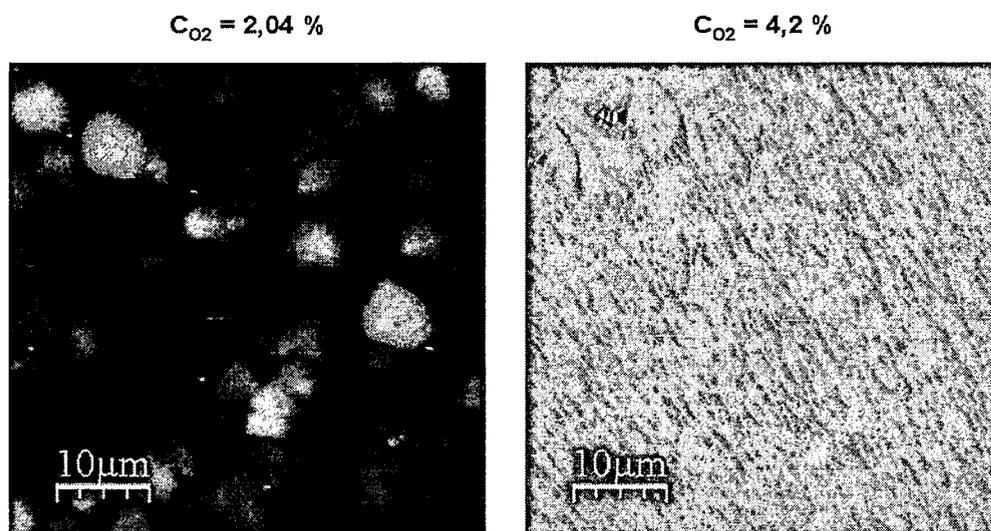


FIG. 3.21 – Images AFM de substrats ayant subi des traitements de gravure différents puis une croissance d'une heure

En revanche, par spectrométrie Raman aucune différence n'a pu être observée entre les différents échantillons synthétisés : la largeur de leur pic à mi-hauteur est équivalente et vaut  $1,6 \text{ cm}^{-1}$  et la raie Raman du diamant au premier ordre située à  $1332,6 \text{ cm}^{-1}$ .

La gravure à faible taux d'oxygène grave profondément les "pits" avant que plusieurs d'entre eux ne se rejoignent. Dans ce cas nous avons observé la formation de marches de gravure avançant suivant un front de marches par un procédé similaire au "step-flow" le long de la direction  $\langle 110 \rangle$  lorsque la gravure est prolongée au delà de 45 minutes. Pour de fortes teneurs en oxygène dans le plasma, le même phénomène se produit sauf que le processus de gravure "step-flow" apparaît pour des temps de gravure inférieurs à dix minutes.

En revanche, pour des teneurs en oxygène intermédiaires, la gravure commence pendant la première demi-heure à réduire le nombre de rayures induites par le polissage sans former de pits. En revanche, au-delà de 45 minutes de gravure des pits commencent à apparaître et ne cessent de grossir en fusionnant les uns avec

les autres et deviennent de plus en plus profonds (Fig. 3.22).

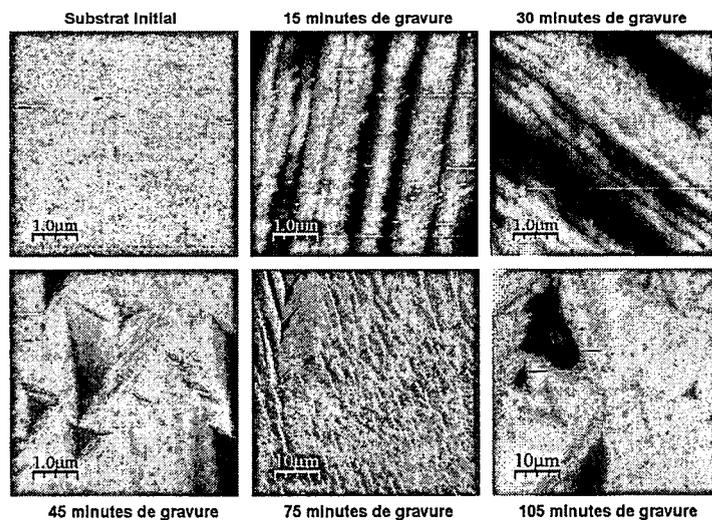


FIG. 3.22 – Séquençage du protocole de gravure retenu pour le traitement des substrat HPHT avant croissance

Pour ces raisons, le protocole de gravure retenu est celui dont la concentration en oxygène est de 4,20 % et la durée de gravure fixée à 40 minutes de façon à ce que les rayures de polissage disparaissent et à ce que le nombre de pits formés ne soit pas trop important.

### 3.3 Optimisation des conditions de croissance

La section précédente était consacrée à l'obtention d'un substrat de croissance présentant un nombre de défauts cristallins aussi faible que possible et une qualité de surface de croissance équivalente d'un substrat à l'autre. Cette partie se concentre sur l'influence des conditions de dépôt sur la croissance. Les principaux facteurs sur lesquels l'utilisateur peut intervenir sont la pression dans le bâti de croissance, la puissance micro-onde injectée, la teneur en méthane et la nature des gaz utilisés. En pratique, un certain nombre de paramètres sont liés : la température dépend de la densité du plasma et donc du couple pression-puissance. Ici seuls deux paramètres en particulier ont été étudiés : la teneur en méthane de la phase gazeuse ainsi que la pression de travail en gardant les autres paramètres constants [99]. Le but de cette étude est de fabriquer des capteurs à base de diamant en une semaine environ afin de ne pas utiliser un temps machine trop important. Toutefois cette forte vitesse de croissance doit être obtenue sans que la qualité cristalline des couches épitaxiées n'en soit dégradée. La finalité de cette section sera donc de trouver un compromis judicieux entre une vitesse de croissance acceptable et une qualité cristalline élevée. Nous avons également vu dans le premier chapitre que l'ajout d'azote dans la phase gazeuse permet d'accélérer notablement la croissance et peut dans certains cas améliorer la qualité cristalline des couches obtenues. Toutefois, cette solution n'a pas été retenue puisque la finalité de cette croissance est orientée vers l'exploitation des propriétés électroniques et que l'incorporation d'azote dans les couches réduit drastiquement les propriétés de transport du matériau.

#### 3.3.1 Vitesse de croissance

Les méthodes traditionnelles de synthèse du diamant par CVD ne permettent généralement que l'obtention de vitesses de croissance de l'ordre du  $\mu\text{m}/\text{h}$  sur des réacteurs conventionnels. L'épaisseur visées pour les échantillons sont de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  afin de pouvoir réaliser le polissage après croissance de ces derniers. Les valeurs de vitesse typiquement obtenues par CVD sont trop basses pour atteindre de telles épaisseurs en approximativement une semaine. L'étude s'est donc focalisée sur l'accélération de la vitesse de croissance. Ceci a été mené sans tenir compte de la qualité cristalline des couches homoépitaxiées (qui sera étudiée dans la sous-section suivante). La vitesse de croissance des films a été déterminée par pesée différentielle des échantillons avant et après dépôt à l'aide d'une microbalance dont la précision est donnée au micro-gramme près.

#### Influence de la concentration en méthane dans la phase gazeuse

Dans un premier temps la concentration en méthane a été étudiée pour des teneurs variant de 1,5 à 10 % dans le plasma. La valeur basse de 1,5 % a été choisie pour correspondre à une ouverture du débitmètre suffisante afin qu'il fournisse la quantité souhaitée de méthane avec une précision supérieure à 1 %. La valeur haute a été limitée par la nucléation secondaire présente au bord de l'échantillon et qui s'étend lors de la croissance. Les échantillons synthétisés de cette façon ne

### Optimisation des conditions de croissance

pouvant être utilisés par la suite en tant que détecteurs n'ont pas été retenus. En effet, la vitesse de croissance de la nucléation secondaire est plus élevée que celle de la croissance homoépitaxiale ce qui dégrade la qualité des couches obtenues mais entraîne également une surestimation importante des valeurs de croissance obtenues (supérieures à 50  $\mu\text{m}/\text{h}$ ).

Les conditions de dépôt des échantillons sont identiques et typiques des conditions usuelles de croissance mono-cristalline observée au laboratoire à savoir une pression de 240 mBar, une température du substrat de 920 ° C et une puissance micro-onde injectée de 500 W. Sur la figure 3.23, la vitesse de croissance semble être une fonction linéaire de la teneur en méthane présente dans le plasma pour la gamme étudiée. Sur cette figure ne sont représentées que les vitesses de croissance des échantillons ne présentant aucune nucléation secondaire en surface après croissance.

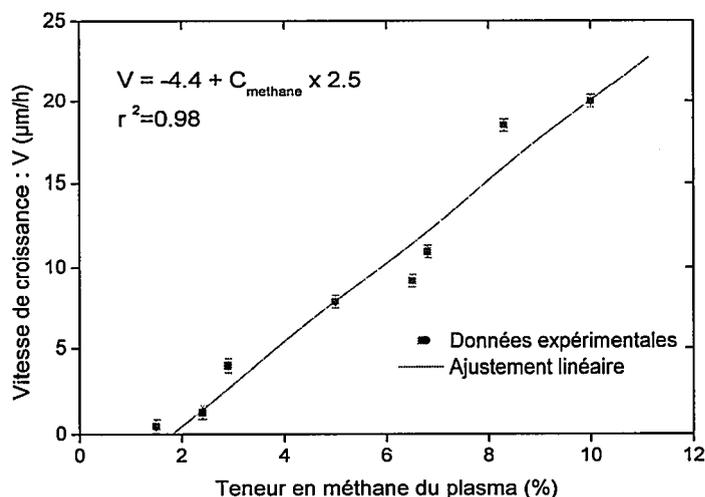


FIG. 3.23 – Vitesse de croissance des couches épitaxiales en fonction de la teneur en méthane

Les fortes vitesses de croissance désirées sont donc aisément accessibles ; il suffit d'augmenter la teneur en méthane de la phase gazeuse pour accroître la vitesse de croissance des films. Toutefois, la nucléation secondaire qui apparaît pour de fortes teneurs en méthane est un frein quant à l'obtention de très fortes vitesses de croissance par une simple augmentation de la concentration en méthane dans le mélange réactionnel. Une solution envisageable pour réduire la nucléation secondaire sans changer la composition du plasma est de changer une des autres conditions de croissance telle que la densité du plasma.

### Influence de la densité du plasma

Dans un second temps l'influence de la densité du plasma a été étudiée sur la vitesse de croissance des films. Dans ce cas, la teneur en méthane injectée dans la phase gazeuse est de 2,4 %. Cette faible concentration a été retenue puisqu'elle permet de jouer sur les différents paramètres de croissance sans que le phénomène de nucléation secondaire n'intervienne durant la croissance du diamant monocristallin. En effet cet effet apparaît préférentiellement pour les fortes teneurs en méthane. Pour faire varier la densité du plasma, deux solutions sont envisageables en jouant soit sur la pression de dépôt soit sur la puissance micro-onde injectée. La pression de travail a été fixée constante durant tout les dépôts à 240 mBar tandis que la puissance micro-onde a été ajustée entre 500 et 740 W. Au-delà de 560 W, la vitesse de croissance des couches n'est plus influencée par la puissance micro-onde injectée tandis qu'en dessous de cette valeur, la vitesse de croissance augmente avec la puissance injectée (Fig. 3.24).

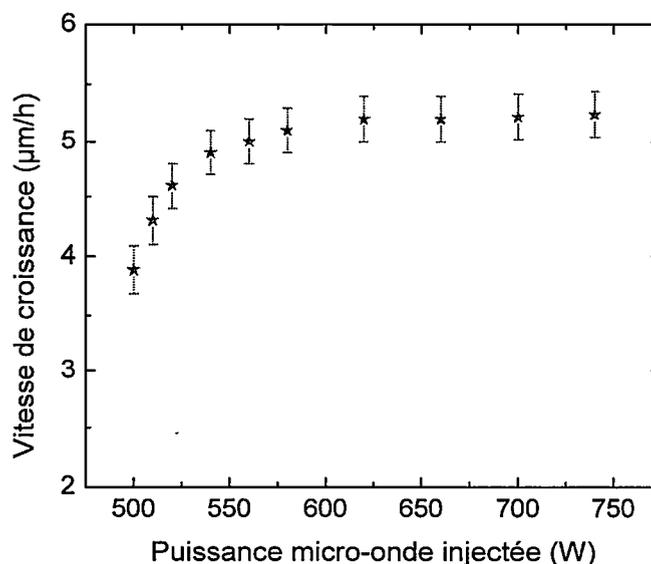


FIG. 3.24 – Vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la puissance micro-onde injectée

Pour des valeurs de puissances supérieures à 800 W et sous ces conditions de croissance, le plasma n'est plus stable et ne permet pas de réaliser des dépôts. L'augmentation de la vitesse de croissance des couches avec la puissance micro-onde est ainsi beaucoup plus faible que celle observée lors de l'ajout de méthane comme présenté dans la sous-section précédente.

### Influence de l'ajout d'impuretés

La première impureté ajoutée dans le plasma est l'azote et ne permet pas l'utilisation des couches synthétisées pour des applications reposant sur les pertes de transport en électronique mais peut s'avérer utile pour certaines applications comme par exemple en radiothérapie par thermo-luminescence [101]. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié son effet sur les couches synthétisées. L'ajout d'azote dans la phase gazeuse a pour effet d'augmenter la vitesse de croissance des films jusqu'à  $55 \mu\text{m/h}$  sous certaines conditions de croissance ainsi que de bloquer la progression des marches cristallines lors de la croissance. Lorsque l'azote est incorporé en grande quantité, la croissance ne se fait plus par marche selon le procédé step-flow mais de façon bidimensionnelle [97][100]. Tous les échantillons ont été synthétisés sous une pression de 240 mBar avec une concentration en méthane de 2,4 % et une puissance micro-onde de 660 W. La figure 3.25 montre que la vitesse de croissance des films augmente linéairement avec la teneur d'azote injectée.

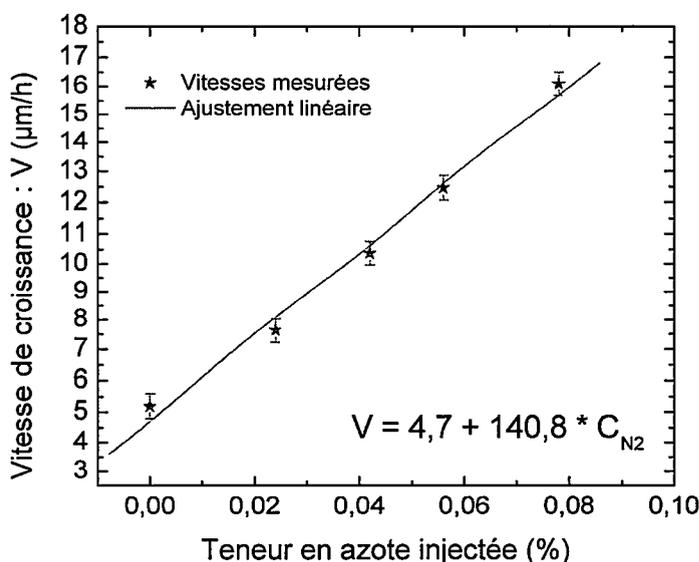


FIG. 3.25 – Évolution de la vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la teneur en azote du plasma

La vitesse de croissance a été multipliée par trois entre l'échantillon intrinsèque et l'échantillon possédant la concentration maximum d'azote dans la phase gazeuse ( $7,8 \cdot 10^{-2}\%$ ).

Le second type d'impuretés injectées dans le plasma est l'oxygène qui permet d'oxyder la surface de diamant comme décrit pour le traitement du substrat HPHT mais élimine également les phases graphitiques. Cette propriété est intéressante

dans la mesure où l'incorporation de l'oxygène dans la maille diamant ne se fait pas aisément contrairement à celle de l'azote et que la qualité cristalline des dépôts obtenus pourrait en être améliorée. En revanche la rugosité des films synthétisés augmente lors de l'ajout d'oxygène [102]. Pour tester cela, les échantillons ont été préparés en utilisant une teneur élevée en méthane de 6,5 % favorisant la formation de carbone amorphe à la surface du dépôt rendant plus visible l'effet de l'oxygène. Un plasma de forte densité a été employé en travaillant à une pression de 340 mBar et une puissance de 600 W. La figure 3.26 montre que la vitesse de synthèse chute linéairement avec l'ajout d'oxygène ce qui est consistant avec le fait que l'oxygène oxyde la surface du diamant.

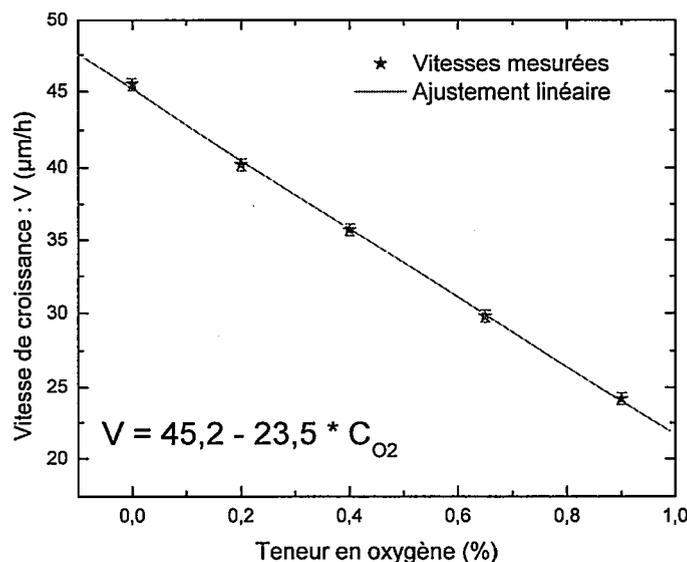


FIG. 3.26 – Évolution de la vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la teneur en oxygène du plasma

Cette étude montre que la vitesse de croissance est seulement diminuée d'un facteur deux lors de l'ajout de 1 % d'oxygène dans la phase gazeuse. Nous allons maintenant nous intéresser aux effets couplés de tous ces paramètres de croissance sur la qualité cristalline des couches obtenues.

### 3.3.2 Qualité cristalline

La qualité cristalline va être évaluée grâce aux techniques de cathodoluminescence, de spectrométrie Raman et FTIR mais aussi par la technique des courants stimulés par la température (TSC). Cette technique n'a pas été présentée pendant la caractérisation des substrats puisque ces derniers présentent un grand nombre de défauts qui ne permettent pas d'interpréter le signal obtenu. Comme dans la

## Optimisation des conditions de croissance

partie précédente, l'étude porte sur l'influence de la teneur en méthane dans la phase gazeuse sur les propriétés cristallines des cristaux. Ensuite, la contribution de la densité du plasma est évaluée puis l'effet des impuretés introduites dans la phase gazeuse.

### Influence de la concentration en méthane dans la phase gazeuse

Comme décrit précédemment, l'insertion de méthane dans la phase gazeuse permet d'augmenter la vitesse de croissance. Ici est étudiée l'influence du méthane sur la qualité cristalline à partir des mesures de cathodoluminescences (Fig 3.27). Seule la concentration en méthane a été modifiée, les autres paramètres sont maintenus constants : une pression de travail de 240 mBar, une puissance micro-onde de 500 W et enfin une température du substrat de 920 °C. Il ressort de cette étude que pour des teneurs en méthane inférieures à 4 %, les propriétés cristallines se dégradent et il en est de même au-delà de 9%. En effet, les excitons libres notés FE sur le graphique augmentent au fur et à mesure de l'ajout de méthane. Au-delà, les propriétés cristallines se dégradent puisque les excitons libres diminuent fortement et que de plus en plus de signatures en provenance des états interstitiels et graphitiques (GR1) apparaissent [79].

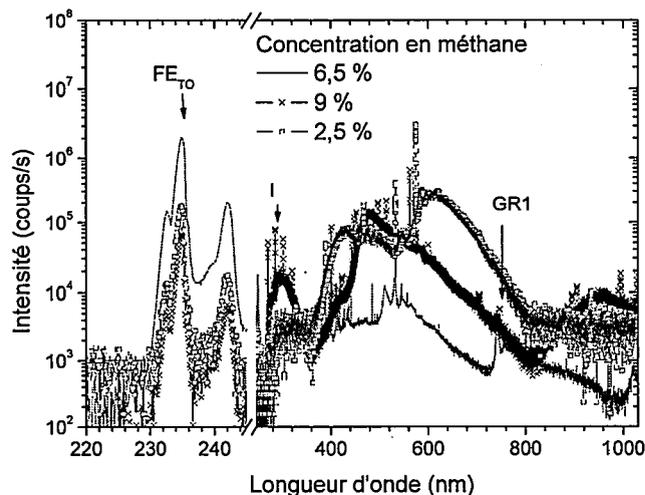


FIG. 3.27 – Influence de la concentration de méthane dans la phase gazeuse sur la qualité des couches synthétisées mesurée en cathodoluminescence

Pour ces mêmes échantillons, leur qualité cristalline a été évaluée par spectroscopie Raman. L'étude utilisant un laser vert de 514,32 nm n'a permis de montrer ni la présence d'azote ni d'autres types d'impuretés. Ces derniers ont été étudiés en utilisant une longueur d'excitation de 514,32 nm afin de déterminer précisément la position ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic Raman principal du diamant

### Optimisation des conditions de croissance

se situant à  $1332 \text{ cm}^{-1}$  et possédant une largeur à mi-hauteur de  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  pour le diamant monocristallin naturel. Ces deux paramètres ont été tracés sur la figure 3.28 en fonction de la concentration de méthane injectée lors de la croissance de ces cristaux. La position du pic varie en fonction de la concentration de méthane et semble avoir un optimum situé pour des teneurs en méthane allant de 5 à 7 % dans les conditions de croissance utilisées. Pour des concentrations en méthane inférieures, le pic semble se décaler vers les nombres d'onde plus faibles. Cet écart entre la position du pic et la valeur théorique peut être attribuée à un état de contrainte du diamant. Dans le cas d'un déplacement vers les plus courts nombres d'onde, l'état de contrainte est un état de contrainte en tension et inversement [112]. Concernant la largeur à mi-hauteur de ce pic, les valeurs les plus faibles observées se situent pour des teneurs en méthane d'environ 5 %. La largeur à mi-hauteur est d'autant plus importante que le matériau étudié possède des défauts (joints de grains, impuretés, ...). La largeur à mi-hauteur des couches peut ainsi être utilisée comme indicateur des propriétés électroniques [111]. À la vue des résultats, les diamants susceptibles de présenter les meilleures propriétés électroniques sont ceux dont la concentration en méthane est comprise entre 5 et 7 %.

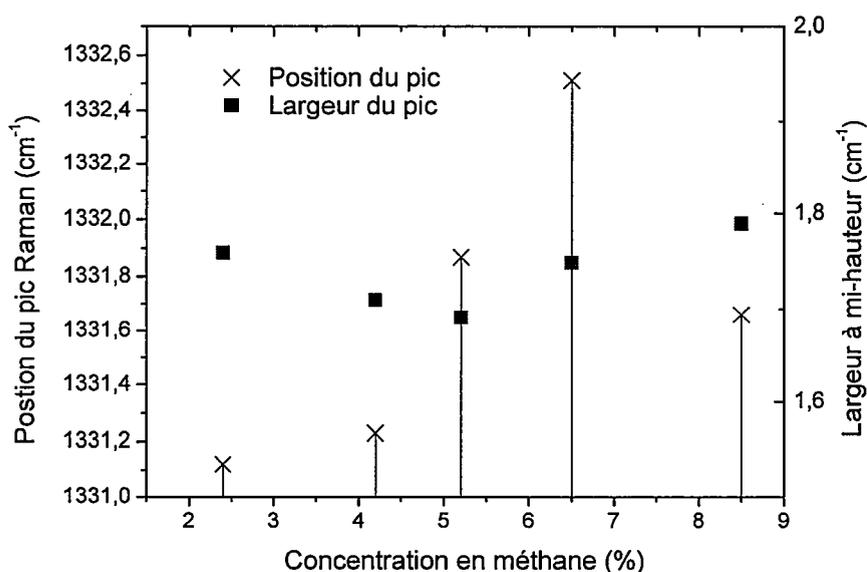


FIG. 3.28 – Influence de la concentration de méthane dans la phase gazeuse sur la qualité des couches synthétisées mesurée par spectroscopie Raman

Dans la partie précédente l'ajout de méthane indépendamment de la quantité injectée permettait d'augmenter de façon linéaire la vitesse de croissance des couches de diamant. Mais d'après les mesures effectuées sur la qualité cristalline des dia-

## Optimisation des conditions de croissance

nants, la teneur en méthane qui conviendrait le mieux pour ce lot de croissance serait d'environ 6 % soit une durée moyenne de croissance de 50 heures pour une épaisseur de 600  $\mu\text{m}$ .

### Influence de la densité du plasma

L'influence de la densité du plasma sur la qualité cristalline des couches a tout d'abord été testée à partir des mesures de cathodoluminescence pour des puissances allant de 500 à 580 W (Fig 3.29). Les conditions de croissance utilisées ici mettent en oeuvre une pression de 240 mBar, une teneur en méthane de 6,5 % et une température de dépôt de 920 ° C. Lorsque la puissance micro-onde injectée est augmentée dans une gamme allant de 500 à 580 W, la qualité des couches est améliorée avec l'augmentation des pics caractéristiques des excitons libres d'un facteur 100 et la disparition de ceux liés aux interstitiels.

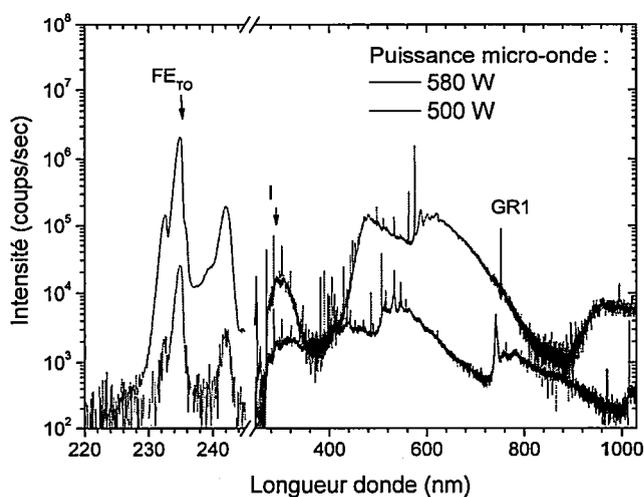


FIG. 3.29 – Influence de la densité plasma employée sur la qualité des couches synthétisées mesurée en cathodoluminescence

Comme pour l'étude de l'effet du méthane, une analyse par spectroscopie Raman a été effectuée sur chacun des échantillons. La largeur à mi-hauteur ainsi que la position du pic Raman sont reportées par la figure 3.30. Pour des puissances injectées comprises entre 620 et 700 W, la position du pic Raman est très proche de sa position théorique. Si les conditions de croissance s'éloignent de ces valeurs, les valeurs des nombres d'ondes du pic Raman chutent, révélant des tensions internes de tension dans l'échantillon. Le même comportement est observé lors de l'étude de la largeur à mi-hauteur, à savoir une meilleure qualité cristalline pour des puissances comprises entre 620 et 700 W avec un optimum pour une puissance proche de 620 W.

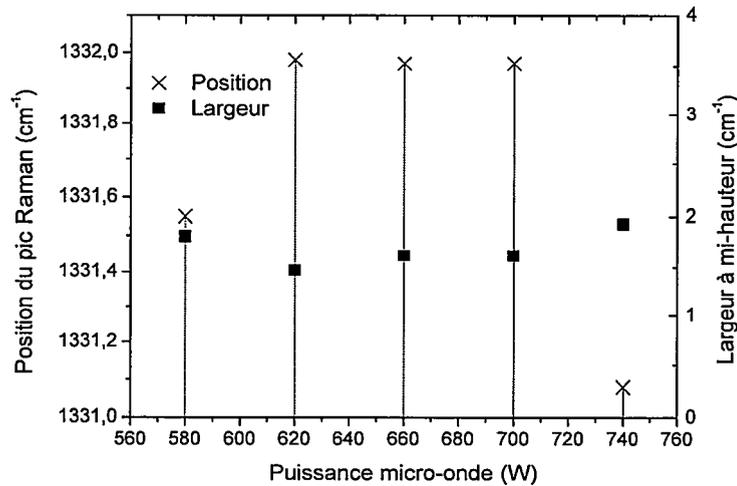


FIG. 3.30 – Influence de la densité plasma utilisée sur la qualité des couches synthétisées mesurée par spectroscopie Raman

Deux échantillons A050307 et A080307 dont les croissances ont été effectuées respectivement à 620 et 660 W après optimisation des conditions de croissance ont été étudiés par la technique des courants thermiquement stimulés (Fig 3.31). Le principe de la mesure [117] consiste à irradier les échantillons de manière à remplir les pièges puis à mesurer le courant induit par le dépiégeage des porteurs lors d'un chauffage. Le courant mesuré est lié à la conductivité électrique de l'échantillon et permet donc de remonter à l'énergie des pièges présents dans le matériau. L'énergie d'activation des pièges pour l'échantillon A050307 a été déterminée à 0,7 eV et à 0,8 eV pour l'échantillon A080307. Les diamants naturels présentent des énergies d'activation comprises entre 0,9 et 2 eV en fonction de leur provenance [117] ce qui est en bon accord avec les valeurs obtenues pour les échantillons monocristallins synthétisés. Toutefois, les techniques utilisées pour déterminer l'énergie des pièges sont valables dans le cas où les pics présents sur les courbes de TSC sont suffisamment espacés. Ces techniques ne permettent pas de discriminer la nature des pièges créés (pièges à électrons ou à trous). En recoupant cette valeur avec les mesures de mobilité effectuées dans le chapitre 5 pour lesquelles la durée de vie des trous est trois fois plus faible que celle des électrons, il semblerait que ces pièges soient des pièges à trous comme souvent référencé dans la littérature [118].

En résumé nous avons vu que dans la gamme 500-700 W, la vitesse de croissance des échantillons augmente jusqu'à la valeur de 620 W à partir de laquelle elle demeure constante. L'échantillon présentant les caractéristiques les plus intéressantes pour une utilisation en tant que détecteur a été réalisé à une puissance de 620 W. L'optimum atteint pour les vitesses de croissance semble être le même que

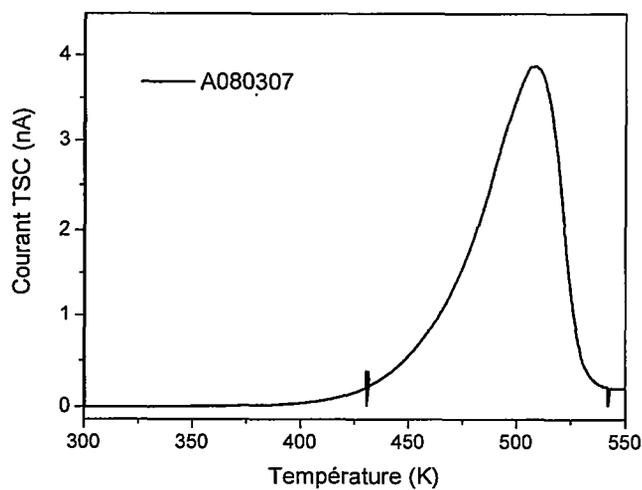


FIG. 3.31 – Étude des courants thermo-stimulés sur l'échantillon A080307

celui pour les propriétés cristallines.

### Influence de l'ajout d'impuretés

L'oxygène permet d'éliminer les phases graphitiques présentes à la surface de l'échantillon lors de la croissance. Nous avons donc réalisé 3 échantillons pour lesquels la teneur en oxygène dans la phase gazeuse valait respectivement 0 ; 0,4 et 0,9 %. L'étude par spectrométrie Raman de ces échantillons (Fig 3.32) a permis de révéler que l'ajout même en faible quantité d'oxygène dans la phase gazeuse réduisait les propriétés cristallines des échantillons à la fois sur la position du pic mais surtout sur la largeur à mi-hauteur du pic qui s'élargit. Cet élargissement correspond à une altération des propriétés de détection. Le spectre Raman réalisé en utilisant une excitatrice de 514,32 nm permet de montrer que la ligne de base du signal des diamants synthétisés se détériore (Fig 3.34). Toutefois, comme observé sur les propriétés du pic Raman, l'ajout de plus fortes quantités d'oxygène semble alors compenser la perte de cristallinité sans toutefois permettre d'atteindre les propriétés du diamant intrinsèque.

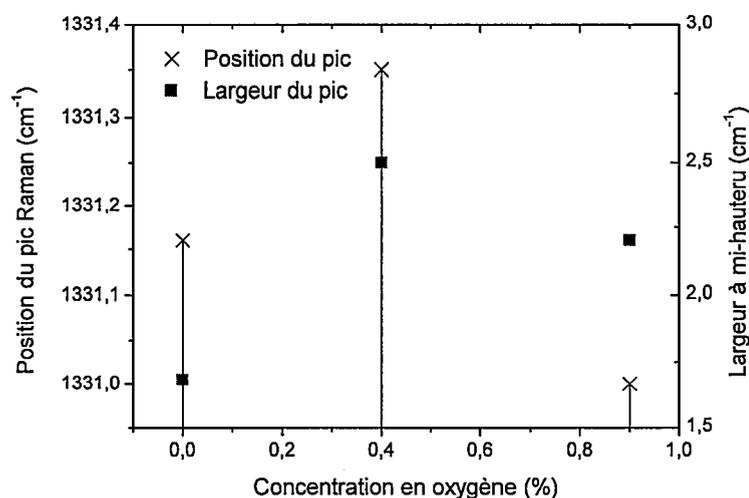


FIG. 3.32 – Influence de la teneur en oxygène sur la largeur et la position de pic Raman du diamant

Pour des teneurs en oxygène de 0,4 %, contrairement au diamant intrinsèque la bande D (pour désordonnée) du diamant apparaît. Cette bande située entre 1310 et 1450 cm<sup>-1</sup> et est attribuée à la présence de phases non-diamant, graphitiques ou non ordonnées [113] [114]. Cette bande n'est pas observable sur le spectre Raman de l'échantillon synthétisé avec 0,9% d'oxygène.

La bande I est présente pour les deux teneurs en oxygène et est plus importante pour la teneur de 0,4 %. Cette bande s'étend de 1000 à 1700 cm<sup>-1</sup> et est due à la présence de phases amorphes ou sp<sup>2</sup> [115].

Enfin la dernière bande observée se situe entre 1140 et 1200cm<sup>-1</sup>. Elle est d'autant

### Optimisation des conditions de croissance

plus importante que la quantité d'oxygène injectée augmente. Celle-ci correspond à une qualité médiocre de diamant synthétisé et est due à la présence de carbone hydrogéné [116]. Ces spectres Raman confirment ce qui a été dit lors de l'étude du pic Raman au premier ordre, à savoir que la qualité cristalline des couches synthétisées diminuait à mesure de l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse.

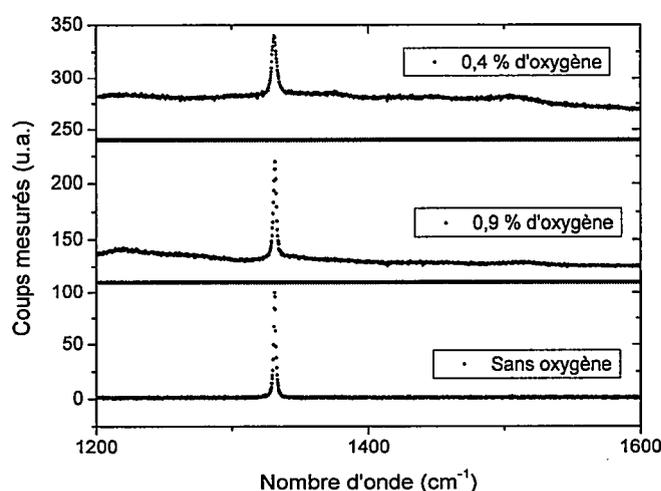


FIG. 3.33 – Influence de la teneur en oxygène sur le spectre Raman du diamant

Pour conclure, l'ajout d'oxygène lors de la croissance du diamant diminue la vitesse de croissance des couches puisque celui-ci grave le diamant mais ne permet pas d'améliorer les propriétés cristallines de ce dernier. C'est la raison pour laquelle, il a été considéré pour la suite de l'étude que l'oxygène ne semblait pas être intéressant pour la synthèse de couches pour la détection.

Enfin, nous avons parlé de l'intérêt d'ajouter de l'azote dans les couches pour certaines applications [101]. L'ajout d'azote dans le diamant réduit la sensibilité de détection du diamant mais aussi ses propriétés cristallines (Fig 3.34).

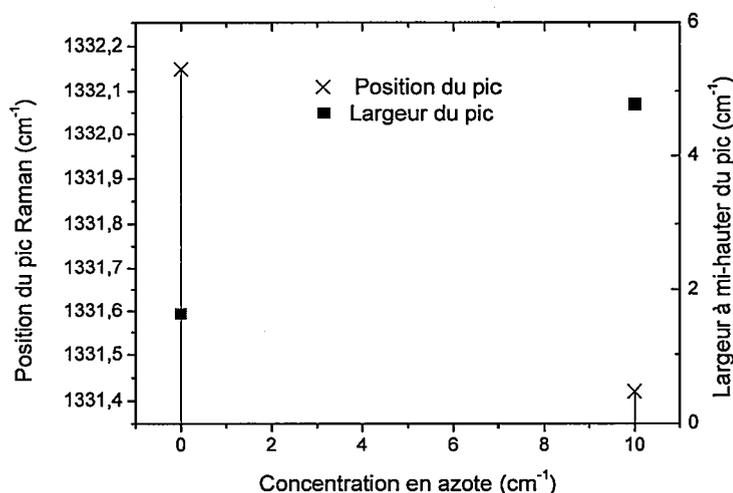


FIG. 3.34 – Influence de la teneur en azote sur la largeur et la position de pic Raman du diamant

### 3.3.3 Rugosité de surface

L'intérêt d'obtenir des couches aussi lisses que possible provient du fait que les échantillons pour être utilisés en tant que détecteurs doivent pouvoir se microsouder sur leur face croissance. Ceci n'est permis que si la surface est suffisamment plane pour qu'une soudure stimulée par ultra-son puisse tenir. La réalisation de larges surfaces planes monocristallines a déjà été réalisée par divers groupes en utilisant de très faibles concentrations de méthane [103] [84]. Dans ce cas la vitesse de croissance des films est extrêmement faible ( $< 1 \mu\text{m/h}$ ) et ne permet pas de synthétiser des diamants de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  pour des applications de détection. Il a donc fallu composer avec les conditions de croissance pour lesquelles la vitesse de croissance ne chutait pas en dessous de  $10 \mu\text{m/h}$  (environ 2 jours de croissance pour obtenir un détecteur) et pour lesquelles la qualité cristalline des couches épitaxiées est toujours satisfaisante.

Pour commencer, tous les dépôts qui ont été réalisés avec succès se sont déroulés à des températures supérieures à  $850^\circ\text{C}$ . En effet, indépendamment des paramètres de croissance utilisés lorsque la température des dépôts effectués était inférieure à  $850^\circ\text{C}$ , la surface des couches synthétisées laisse apparaître des cristaux non épitaxiés à la surface rendant celle-ci rugueuse (Fig. 3.35).

Dans un premier temps l'effet de la teneur en méthane dans la phase gazeuse sur la rugosité finale de l'échantillon a été testée. Pour ce faire les échantillons ont poussé pendant la même durée puis ont été observés au microscope optique (Fig 3.36). Des mesures de DEKTAC ont permis de quantifier la rugosité moyenne de chacun d'entre eux. Les plus épais sont souvent les plus rugueux. La rugosité

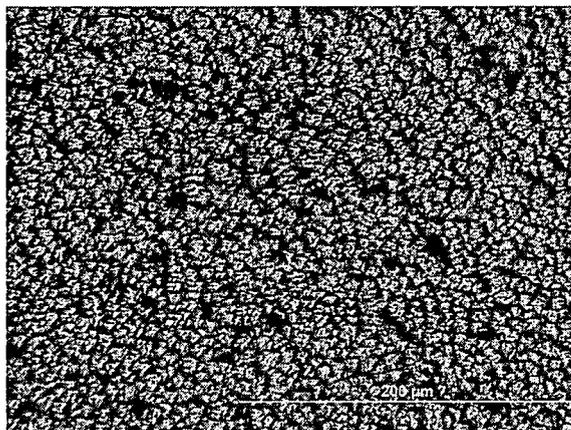


FIG. 3.35 – Perte de l'épitaxie lorsque la température du substrat est inférieure à 850 ° C

moyenne mesurée a été rapportée à l'épaisseur moyenne de chacun des échantillons (déterminée par pesée différentielle).

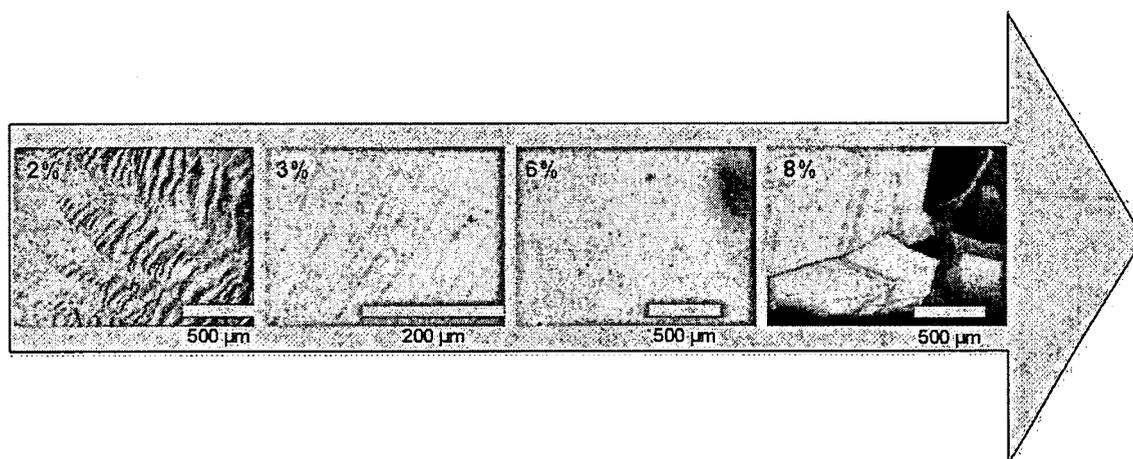


FIG. 3.36 – Effet de la teneur en méthane sur la rugosité de surface de l'échantillon

Comme le montre la figure 3.36 la rugosité de surface des échantillons est importante pour les faibles teneurs en méthane dans la phase gazeuse jusqu'à 2 %. Au-delà, la rugosité baisse et atteint un minimum pour des concentrations proches de 6 % puis, la surface devient très rugueuse pour des teneurs supérieures à 8 % (Tab 3.4).

Contrairement à l'effet de la teneur en méthane qui contribue fortement à la rugosité finale de l'échantillon, la densité de puissance utilisée n'a pas permis de tirer de conclusion. Pour une gamme de puissance variant de 500 à 700 W, la rugosité des échantillons mesurée à l'aide d'un profilomètre (DEKTAC) reste constante

### Optimisation des conditions de croissance

---

Teneur en méthane (%)	Rapport rugosité sur épaisseur
2	$7 \cdot 10^{-2}$
3	$6 \cdot 10^{-3}$
4	$5 \cdot 10^{-5}$
5	$5 \cdot 10^{-1}$

TAB. 3.4 – Influence de la teneur en méthane sur le rapport entre la rugosité moyenne mesurée et l'épaisseur de l'échantillon

aux erreurs de mesure près.

Lors de l'ajout d'azote, la progression bidimensionnelle des marches est stoppée par l'azote ce qui a pour conséquence d'augmenter leur taille jusqu'à atteindre une taille microscopique en fin de croissance et donc une surface rugueuse. En contre partie la croissance des hillocks est réduite en présence d'azote [98]. La présence d'azote favorise la croissance des plans orientés (100) par rapport aux plans orientés (111) ce qui a pour effet à épaisseur de couche constante d'augmenter la surface de celles-ci. L'étude de la rugosité de surface des échantillons décrits précédemment qui ont reçu de l'oxygène a montré clairement que l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse augmentait la rugosité de surface de l'échantillon.

L'intérêt d'obtenir des couches non rugueuses est d'éviter d'avoir à polir la surface dite de croissance ce qui induit souvent la création de contrainte interne dans le matériau. Cette condition de rugosité est donc souhaitable, sans être déterminante par rapport aux autres contraintes de croissance et notamment en regard de la nécessité de maintenir des vitesses de croissance élevées.

## 3.4 Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline

Même si l'homoépitaxie du diamant répond à certains critères notamment pour la fabrication d'un matériau de détection de bonne qualité, cette technique reste très limitée en terme de taille de substrat. L'approche par hétéroépitaxie a donc ainsi été abordée et particulièrement sur silicium puisqu'elle faciliterait l'intégration du diamant aux technologies des semi-conducteurs actuelle. Mais cette technologie permettrait d'envisager d'atteindre de larges surfaces. Le gros problème de la croissance sur un substrat de silicium est le désaccord du paramètre de maille entre le diamant et le silicium. La croissance est alors de type colonnaire et un grand nombre de défauts cristallins apparaissent au détriment des propriétés de transport du diamant [106]. Dans cette partie nous avons essayé de diminuer cette quantité de défauts en jouant sur les paramètres de croissance et en découpant en plusieurs étapes la croissance appelée par la suite croissance séquentielle. L'optimisation des paramètres de croissance a été effectuée en réalisant des observations par microscopie MEB et en les confrontant aux résultats obtenus par simulation en utilisant le modèle géométrique de croissance de Van Der Drift (Annexes A et B).

### 3.4.1 Étude et maîtrise de la morphologie des cristaux

Les conditions de croissance utilisées vont conditionner la morphologie des cristaux de diamant. Dans un premier temps nous expliquerons comment, en favorisant un type de faces dans la théorie PBC, il est possible d'obtenir des morphologies de cristaux différentes. Puis nous introduirons le paramètre de croissance  $\alpha$  permettant de relier les morphologies obtenues aux vitesses de croissance relatives des faces (100) et (111) du diamant. L'observation de ces morphologies sera effectuée après croissance par microscopie MEB de la surface du substrat. Les conditions de croissance seront étudiées de manière à obtenir les deux morphologies extrêmes données par le paramètre de croissance  $\alpha$  à savoir le cube et l'octaèdre. Pour ce faire, les conditions de croissance telles que la teneur en méthane de la phase gazeuse, la température de dépôt ou encore l'ajout de gaz dans la phase gazeuse pendant la croissance vont être étudiées davantage en détail dans une seconde partie. Le contrôle morphologique des cristaux permettra par la suite de réaliser par la suite l'étape de texturation à proprement dit. Ce procédé consiste à sélectionner dans un premier temps les cristaux parfaitement orientés et de réaliser par la suite un film de diamant couvrant l'ensemble du substrat.

#### Introduction du paramètre de croissance $\alpha$

À la fin de la croissance du cristal de diamant il peut y avoir coexistence de deux types ou d'un seul type de face (Annexe A). Il va donc y avoir compétition lors de la croissance entre les différentes faces du cristal lui conférant son aspect final suivant le théorème de Wulff [50] : celui-ci postule que la forme d'équilibre du cristal est obtenue lorsque ce dernier a minimisé son énergie de surface pour un volume donné. Ainsi, les faces les plus importantes d'un cristal seront celles qui présenteront une énergie de surface minimale, une distance entre plans  $hkl$  suc-

### Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline

cessifs la plus élevée ( $d_{hkl}$ ) [51] [52] ainsi qu'une vitesse de croissance la plus faible.

Afin de corrélérer la morphologie des cristaux obtenus avec les vitesses de croissance relatives de chaque face, Wild et al. [56] [57] ont défini un paramètre de croissance  $\alpha$  tel que :  $\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{v_{100}}{v_{111}}$  avec  $v_{100}$  la vitesse de croissance des faces (100) et  $v_{111}$  la vitesse de croissance des faces (111). La paramètre  $\alpha$  définit une forme de monocristal cubique lorsque sa valeur est minimale et vaut 1. Dans ce cas, la vitesse de croissance de la face (100) est inférieure à la vitesse de croissance de la face (111). Ainsi, la surface du cristal ne présentera que des faces 100. En revanche, lorsque la valeur du paramètre  $\alpha$  est maximale et équivaut à 3, la forme cristalline définit est une forme octaédrique. Dans ce cas, la vitesse de croissance de la face (100) est supérieure à celle de la face (111) qui est la seule présente sur la morphologie finale du monocristal (Fig. 3.37).

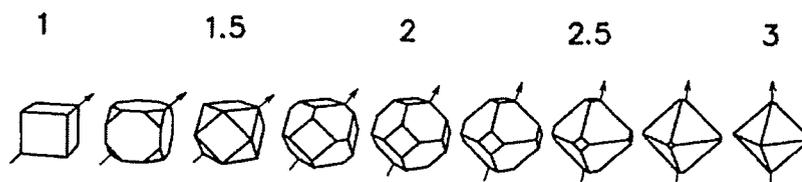


FIG. 3.37 – Évolution de la morphologie des cristaux en fonction du paramètre  $\alpha$

Lors de la croissance cristalline, des défauts peuvent apparaître et donner naissance à de la nucléation secondaire. L'origine de cette nucléation secondaire peut être multiple : elle peut prendre naissance au niveau d'une macle (la plus commune conduisant à la formation d'un cube-octaèdre possédant des faces (100) ré-entrantes dans le cristal [107]) ou d'un défaut d'empilement. La densité de ces défauts est beaucoup plus importante suivant les plans (111) que les plans (100) [108].

L'enjeu de cette partie est de réaliser des cristaux orientés ne présentant pas de nucléation secondaire. Pour ce faire lors des analyses après croissance réalisées au MEB, la qualité des cristaux obtenus a été évaluée en fonction de la quantité de nucléation observable sur les faces de la cristallite (Fig 3.38) et un critère nommé NS pour nucléation secondaire a été défini. Plus ce dernier est élevé, plus les cristallites présentent de la nucléation secondaire. Lors de cette étude le but a bien évidemment été d'atteindre pour des valeurs de alpha égales à 1 et 3 une valeur de NS égale à 0.

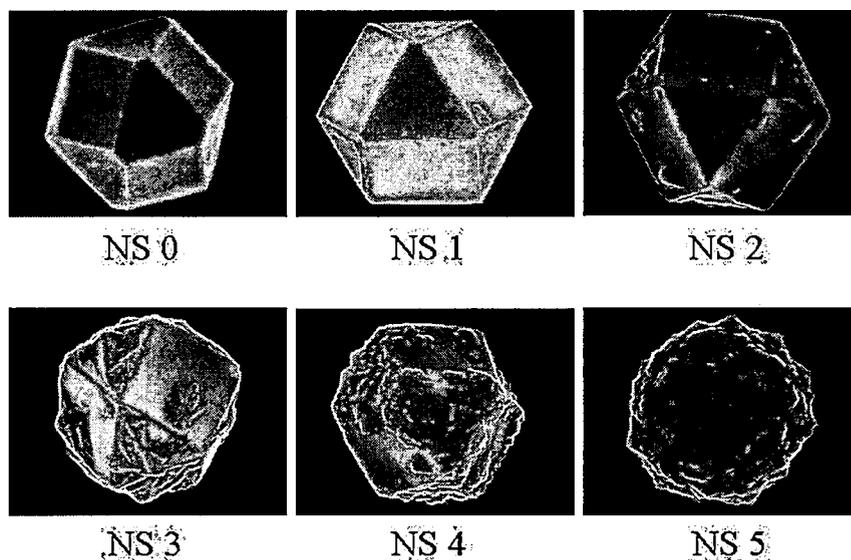


FIG. 3.38 – Évaluation qualitative de la nucléation secondaire présente sur les cristaux à l'aide du paramètre NS

#### Effet de la nature et de la concentration des gaz sur le paramètre de croissance

Cette partie traite de l'étude de la teneur en méthane, de la température et de l'incorporation d'autres gaz afin d'obtenir les deux types de morphologies désirées pour réaliser la croissance séquentielle. En faisant varier le paramètre  $\alpha$  lors de la croissance il sera possible d'obtenir la texturation souhaitée et aussi une couche de croissance contenant une faible quantité de défauts.

Il a par exemple été montré [58] qu'en faisant varier la température de dépôt et en gardant les autres conditions de croissance constantes, les faces (111) sont les faces favorisées à la surface du cristal pour des températures inférieures à une température critique. Pour des températures supérieures à cette dernière, ce sont les faces (100) qui sont majoritairement visibles en surface du cristal et par conséquent que le paramètre de croissance  $\alpha$  tend vers 1. Dans ce dernier cas, les faces (111) sont celles qui ont la vitesse de croissance la plus élevée et l'énergie de surface la plus importante.

De même, l'étude du comportement morphologique des cristaux en fonction de la teneur en méthane dans la phase gazeuse a été réalisée en gardant constants les autres paramètres de croissance. Il a été présenté par Kobashi et Spitsyn [59] [60] que plus la concentration en méthane est faible, plus les faces (100) sont importantes et plus le paramètre  $\alpha$  tend vers 1. En revanche, lorsque la concentration en méthane augmente, les faces (111) sont alors davantage visibles sur le cristal de diamant au détriment des faces (100).

### Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline

À partir de la connaissance de ces tendances générales, les paramètres de croissance ont été optimisés afin d'obtenir les morphologies cubique et octaédrique employées lors de la croissance séquentielle (Fig 3.39).

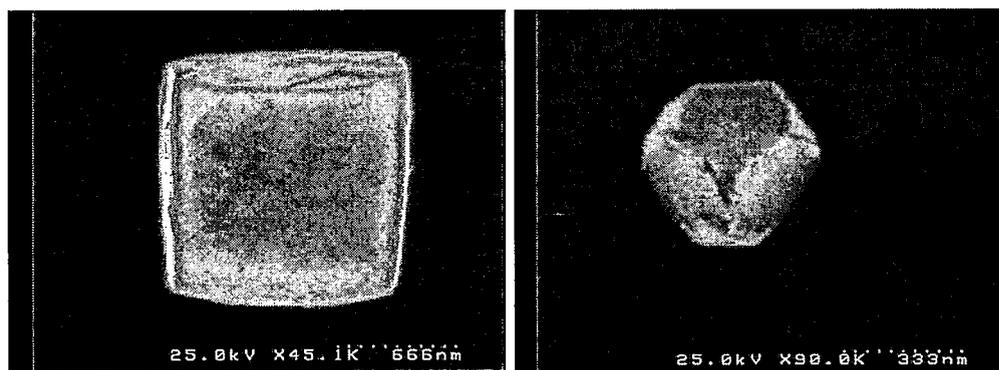


FIG. 3.39 – Obtention des morphologies désirées après optimisation des conditions de croissance

Dans le but de réaliser des couches plus épaisses, l'augmentation de la vitesse de croissance des couches est un enjeu majeur (cette dernière ne dépasse pas  $1 \mu\text{m/h}$  pour les deux morphologies obtenues. Celle-ci sera déterminée par mesures MEB puis optimisée. Dans ce cas même si la morphologie obtenue n'est pas proche du cube, l'important après avoir réussi la texturation est de pouvoir épaissir le matériau quelle que soit la valeur du paramètre alpha sans faire apparaître de nucléation secondaire afin de ne pas nuire à la qualité des couches synthétisées. Cette qualité sera également mesurée par mesures MEB et le critère retenu pour l'évaluer sera le NS présenté dans la partie précédente (Fig 3.38).

Le premier effet testé est l'utilisation d'éthane à la place du méthane dans la phase gazeuse afin de modifier la valeur du paramètre  $\alpha$  sans changer les conditions de croissance (Fig 3.40). Lors de cette étude il est apparu que plus le taux d'éthane incorporé dans la phase gazeuse est important, plus la vitesse de croissance des cristaux augmente mais se fait au détriment de la qualité cristalline. Le taux d'éthane a ensuite été fixé mais la puissance micro-onde injectée a été augmentée ce qui a eu pour conséquence de diminuer la vitesse de croissance et d'augmenter la qualité cristalline des cristaux. La dernière tendance relevée est l'effet de l'augmentation de la température qui augmente le taux de nucléation secondaire. Ces tendances sont les mêmes que celles observées pour le méthane sans réel évolution du paramètre de croissance pour divers couples de paramètres testés. C'est pourquoi, l'utilisation de ce gaz n'a pas été retenue puisqu'il n'apporte pas de réelle amélioration.

Dans un second temps l'effet de l'ajout d'oxygène a été testé puisque ce dernier est connu pour graver les phases graphitiques du diamant comme décrit au début de ce chapitre. L'intérêt de ce dernier est de pouvoir augmenter la concentration en

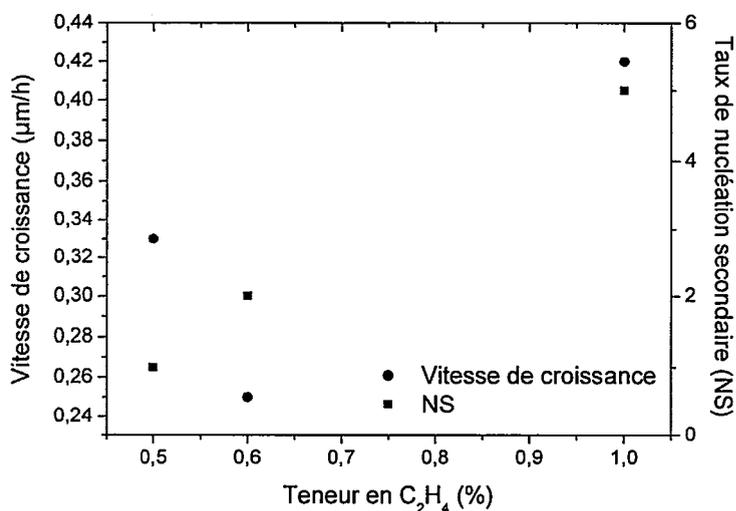


FIG. 3.40 – Effet de l'incorporation d'éthane sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire

méthane dans la phase gazeuse tout en conservant une bonne qualité cristalline : l'ajout de méthane augmente la vitesse de croissance et diminue la qualité cristalline. Ainsi l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse est bénéfique si l'augmentation de la vitesse de croissance obtenue par ajout de méthane est toujours significative et si la qualité cristalline n'est pas trop dégradée. Une étude a été menée (Fig 3.41) afin d'optimiser la densité plasma et a montré que plus la puissance micro-onde injectée est importante, plus le taux de nucléation secondaire chute et la vitesse demeure constante.

Le second ajout de gaz testé est l'argon connu pour ne pas s'incorporer dans la maille diamant et donc ne pas détériorer la pureté cristalline obtenue. L'étude réalisée pour différents teneurs en méthane a montré une amélioration lors de l'ajout d'argon en faible quantité. Elle a également permis de montrer que l'ajout d'argon dans la phase gazeuse présente un faible effet sur la vitesse de croissance (Fig 3.42).

En résumé, il a été montré que l'incorporation de faibles quantités d'oxygène augmente la vitesse de croissance des couches tandis que l'ajout d'argon ne modifie pas celle-ci. L'ajout de fortes concentrations d'oxygène ou de faibles teneurs en argon, améliore la qualité cristalline des couches. Nous avons donc décidé de tirer parti de ces avantages :

- injecter une faible quantité d'oxygène de manière à augmenter la vitesse de croissance des films.
- incorporer en faible quantité de l'argon dans les couches de manière à améliorer la qualité cristalline des couches synthétisées (Fig 3.43).

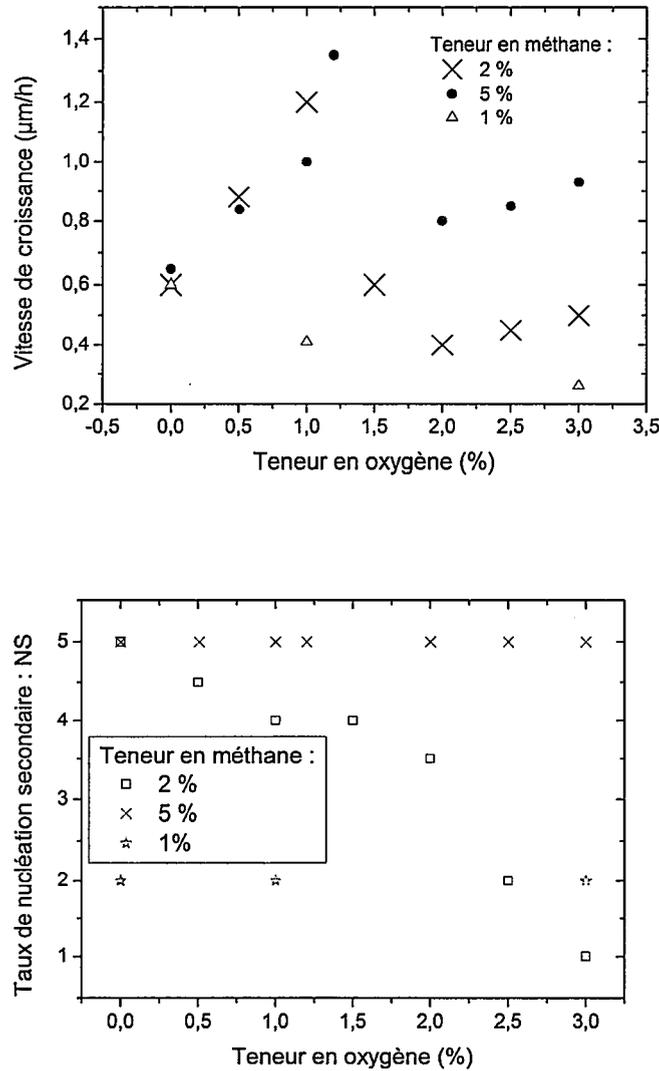


FIG. 3.41 – Effet de l'incorporation d'oxygène sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour différentes teneurs en méthane

En optimisant le taux d'oxygène et la concentration de méthane à 2 %, des vitesses de croissance de  $1,5 \mu\text{m/h}$  ont été atteintes avec une valeur de NS proche de 0 à comparer avec les meilleures vitesses de croissance de  $0,2 \mu\text{m/h}$  obtenues avant cette étude. Après l'étape de texturation les couches synthétisées pourront ainsi être épaissies en 7 fois moins de temps.

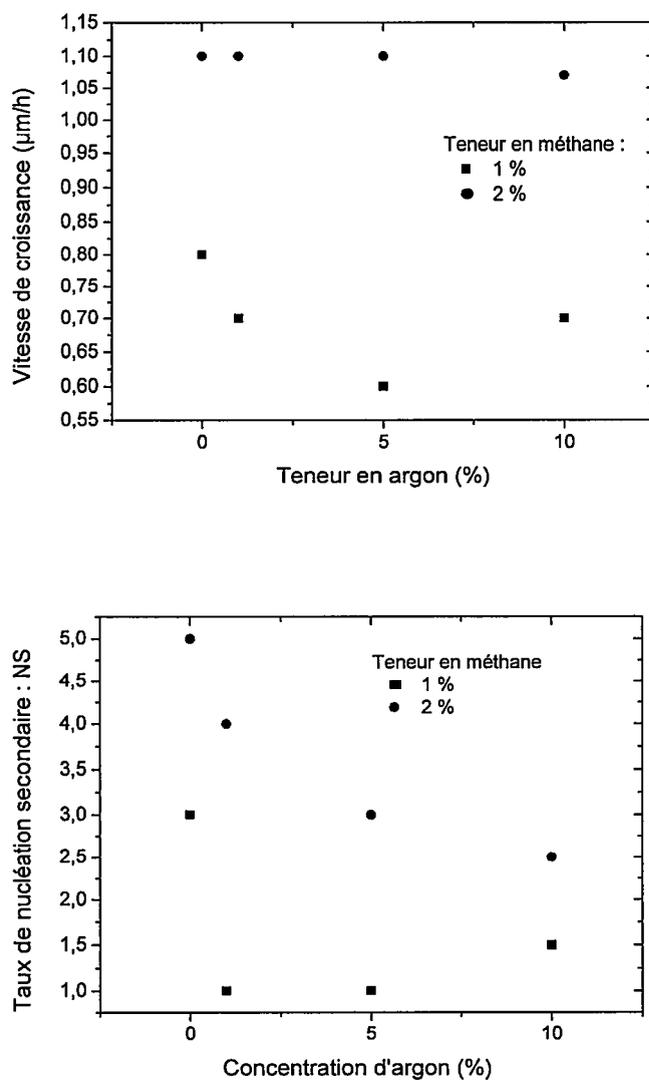


FIG. 3.42 – Effet de l'incorporation d'argon sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour différentes valeurs de méthane

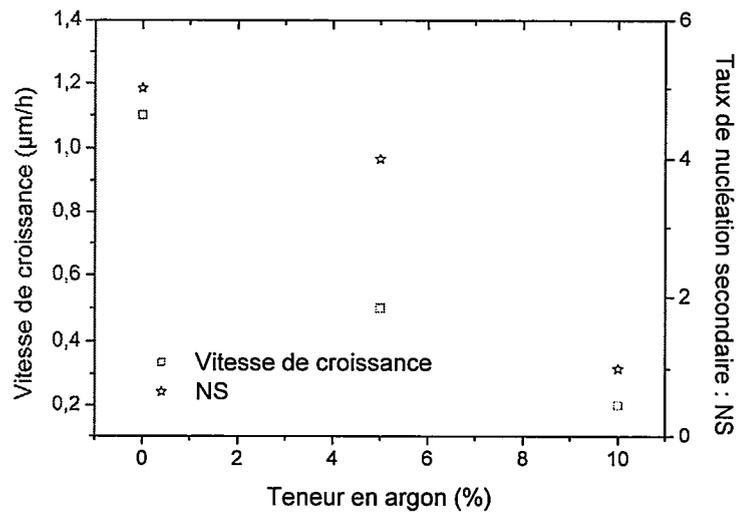


FIG. 3.43 – Effet de l'incorporation d'argon sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour une teneur en oxygène de 1 % dans la phase gazeuse

### 3.4.2 Introduction à la croissance séquentielle

Contrairement à la croissance classique, la croissance séquentielle consiste à découper la croissance en deux ou plusieurs étapes bien distinctes. La première étape après avoir obtenu la densité de nucléation la plus élevée possible est d'utiliser des conditions de croissance permettant de sélectionner les cristaux épitaxiés. Après cette sélection la seconde étape consiste à ouvrir les faces de ces derniers et de faire en sorte que ces cristaux grandissent le plus possible dans le plan du substrat. Dans un cas idéal de non désorientation des cristaux, la couche synthétisée présente des monocristaux non désalignés entre eux et progressivement des domaines tendent vers un échantillon proche d'un monocristal.

#### Principe et enjeux

Le recours à la croissance séquentielle s'opérera lorsque la densité de nucléation est très élevée et lorsque les cristaux synthétisés sont orientés les uns par rapport aux autres et en l'absence de nucléation secondaire. Une technique répandue est celle du Bias Enhanced Nucleation (BEN) favorisant la nucléation du diamant sur le silicium [109]. En effet, cette technique contrairement aux techniques dites de sablage ou "scratchages" permet d'orienter les cristaux. L'ajustement des paramètres de polarisation et du temps de polarisation permettent d'obtenir une nucléation orientée et de couvrir de façon homogène une galette de 2 pouces de diamètre.

Le principe de la croissance séquentielle repose sur la croissance sélective des cristaux lors des premiers instants de la croissance. Pour bien appréhender ce concept, il faut se reporter à la direction de croissance privilégiée de chacun des cristaux (Fig 3.44). Sur cette figure, les cristaux dont la direction de croissance privilégiée correspond à l'axe de sélection sont ceux dont la croissance sera favorisée au détriment des autres cristaux mal ou non orientés. En appliquant des conditions de croissance proches de  $\alpha = 3$ , l'axe de croissance des cristaux va correspondre à l'axe de sélection. Ainsi, les cristaux orientés sont ceux qui ressortiront. Par la suite le choix de conditions de croissance pour lesquelles le paramètre de croissance vaut 1 permettra d'obtenir un taux de recouvrement du diamant de 100% sur l'ensemble du substrat puisque dans ce cas, l'axe de croissance se situe à  $45^\circ$  de l'axe de sélection.

Afin d'obtenir les couches les plus homogènes possibles, les cristaux sont sélectionnés dès le début de la croissance en appliquant des conditions de croissance telles que le paramètre  $\alpha$  soit égal à 3. Dans ce cas seuls les cristaux parfaitement orientés sortiront les premiers autrement dit, ces derniers sont ceux dont les faces seront visibles en regardant la surface du substrat. Les autres dont la direction de croissance privilégiée n'est pas parfaitement aligné avec l'axe de sélection grandiront mais leur hauteur sera toujours inférieure à celle des cristaux orientés (Fig 3.45). Si les cristaux étaient tous parfaitement épitaxiés, cette étape n'aurait pas lieu d'être.

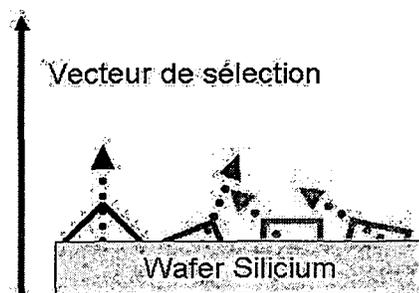


FIG. 3.44 – Direction de croissance privilégiée de cristaux

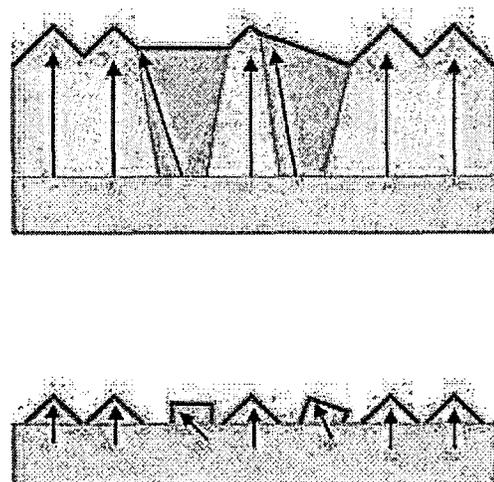


FIG. 3.45 – Étape de sélection des cristaux suivant leur orientation vis à vis de l'axe de fibre

À la suite de cette étape les paramètres de croissance vont être changés de manière à ce que le film réalisé devienne couvrant. Pour ce faire les paramètres de croissance vont être modifiés de manière à ce que le paramètre  $\alpha$  soit égal à 1. Lors de cette étape, les cristaux épitaxiés vont grandir de façon homogène dans toutes les directions de l'espace. Ainsi deux cristaux épitaxiés côte à côte vont pouvoir coalescer. Si ces derniers sont orientés de la même façon l'un vis-à-vis de l'autre, lorsque de leur fusion aucun joint de grain ni dislocation ne vont apparaître. Cette fusion répétée dans un cas idéal pour tous les cristallites permettrait la réalisation de couches monocristallines. Toutefois en pratique, des cristaux ne sont pas parfaitement épitaxiés, et certains se retrouveront "coincés" lors de la fusion de deux cristaux orientés (Fig 3.46) et ne seront alors pas visibles à la surface de la couche synthétisée. La surface finale sera composée d'une jonction parfaite entre des domaines alignés.

Le bon enchaînement de ces étapes permet de réaliser des couches planes et minces. L'intérêt est alors d'appliquer les conditions de croissance étudiées sur les diamants

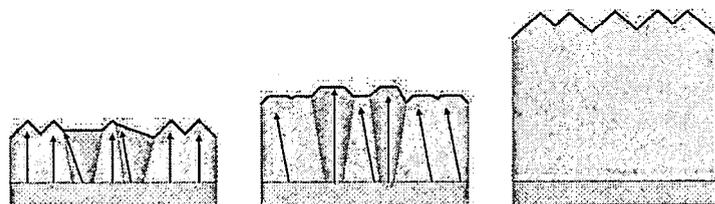


FIG. 3.46 – Étape de croissance suivant l'étape de sélection

monocristallins et d'obtenir à un coût raisonnable de larges monocristaux ce qui n'est pas le cas en homoépitaxie. L'enchaînement de ces trois étapes ainsi que le résultat final est présenté sur la figure 3.47.

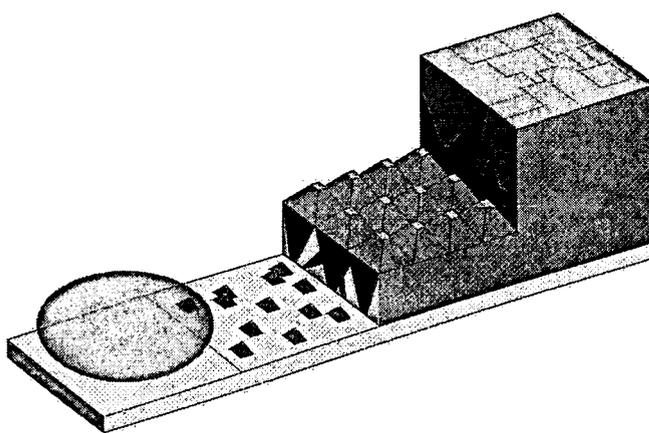


FIG. 3.47 – Résumé de la croissance séquentielle

### Réalisation de modèles prédictifs

Les deux modélisations réalisées se basent sur un modèle de croissance purement géométrique de Van Der Drift (Annexe A). La première modélisation donne la vue de dessus de l'échantillon lorsque les faces (100) de chaque cristal se rencontrent. Le programme réalisé permet de rentrer la densité de cristaux correspondant au nombre de cristaux présents par unité de surface sur le substrat de croissance, en demandant à l'utilisateur le nombre de cristaux isolés souhaités pour une matrice de dimension fixe. Le programme autorise aussi une distribution dans la désorientation des cristaux entre eux. Le logiciel place alors de façon aléatoire les cristaux en fonction du nombre rentré par l'utilisateur et choisit également la désorientation entre eux de façon aléatoire suivant les valeurs sélectionnées sur l'interface du programme (Fig 3.48).

Cette simulation permet de rendre compte de la dernière étape de la croissance séquentielle lorsque les cristaux épitaxiés se rejoignent. Le résultat est alors à mettre en correspondance avec l'image obtenue par microscopie MEB à la fin de

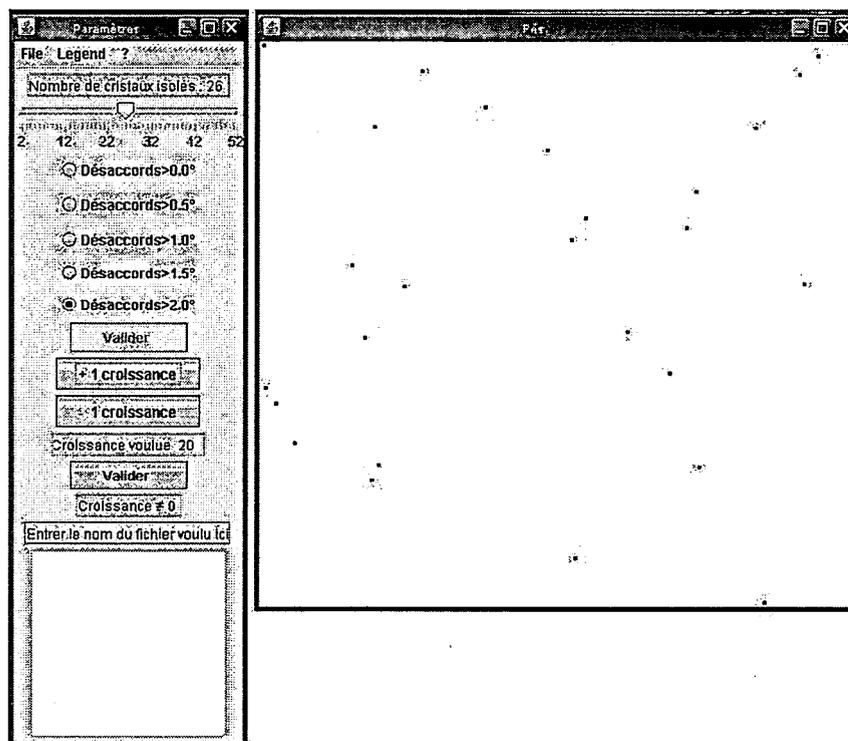


FIG. 3.48 – Interface graphique du programme permettant de modéliser la coalescence des cristaux

la croissance du cristal. Lors de la croissance, deux cristallites peuvent se rejoindre et coalescer. Dans ce cas, une ligne est créée et évolue en fonction de la croissance de ceux-ci. Les défauts cristallins de type dislocations ou joints de grains sont formés au niveau de ces intersections. Pour le programme, les cristaux isolés sont définis comme des segments qui s'agrandissent d'un pixel dans chaque direction du plan lors de chaque croissance demandée par l'utilisateur. Lorsqu'un cristal en intercepte un autre, la ligne formée s'arrête et la croissance du cristal pour ce segment est stoppée (Fig 3.49).

Lorsque deux cristaux parfaitement épitaxiés et orientés coalescent, aucun défaut structural n'apparaît. En revanche, comme le programme l'autorise, lorsque ces derniers sont désorientés l'un envers l'autre des défauts peuvent être créés. La probabilité d'apparition des défauts est donc d'autant plus élevée que la désorientation est forte. Pour rendre compte de cela dans le programme, un code des couleurs a été défini et permet de visualiser une fois la croissance terminée la désorientation de chaque cristallite par rapport à son voisin. En fonction de ce code, l'utilisateur peut choisir de conserver ce désaccord comme ayant généré une dislocation ou non.

Le second modèle présente l'évolution de la croissance des cristallites suivant le plan défini par l'axe de sélection et un axe du substrat. L'intérêt de ce programme

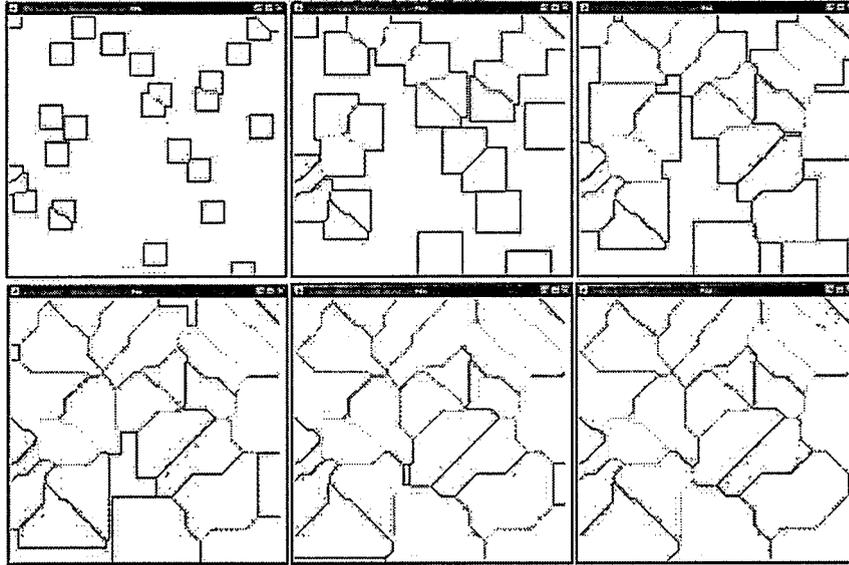


FIG. 3.49 – Coalescence des cristaux au cours de la croissance et formation de défauts

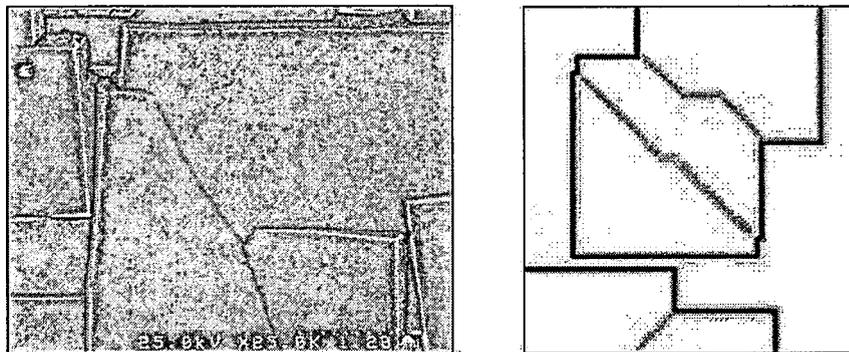


FIG. 3.50 – Comparaison entre le modèle utilisé et les imageries MEB obtenues

est de pouvoir jouer sur les paramètres de croissance en fonction des paramètres expérimentaux observés tels que les valeurs du paramètre alpha, la densité de nucléation ainsi que la durée des deux étapes (sélection puis croissance) de la croissance séquentielle. En ajustant celle-ci par le programme, cela évite à l'utilisateur la réalisation d'un grand nombre d'essais de croissance. Ce modèle prédictif permet de visualiser lequel des paramètres influencera le plus la croissance afin de porter les efforts expérimentaux sur celui-ci.

Afin de prendre en compte les données expérimentales, le programme permet de rentrer la densité de nucléation (obtenue par microscopie MEB puis analyse d'image), la vitesse de croissance des cristaux (obtenue également par microscopie MEB), la valeur du paramètre alpha (ou les conditions de croissance retenues) ainsi que la désorientation et l'épitaxie des cristaux entre eux. La densité de nu-

### Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline

cléation permet de choisir le nombre de cristaux à placer dans la matrice, la valeur du paramètre alpha permet de définir les différentes faces du cristal et de calculer les différentes longueurs par relations géométriques comme présenté sur la figure 3.51.

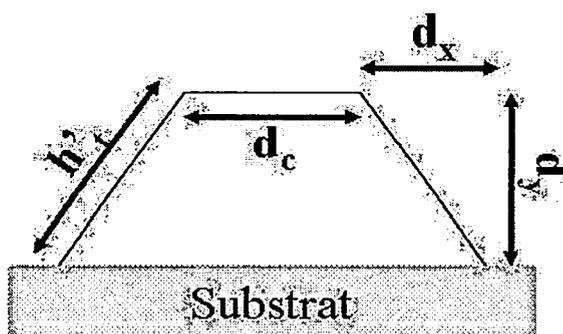


FIG. 3.51 – Définition d'un cristallite de diamant et de ces paramètres géométriques utilisés pour la croissance par le programme

Après simulation, le programme fournit le taux de couverture qui correspond dans ce cas au recouvrement total du substrat, le pourcentage des faces (100) et (111) visible en surface de l'échantillon, la surface du film réalisé ainsi que son épaisseur après chaque simulation (Fig 3.52).

Une interface graphique permet de suivre la morphologie des cristallites au fur et à mesure de la croissance et des changements de conditions expérimentales ou variations du paramètre alpha (Fig 3.53). L'ensemble de ces données peut être sauvegardé puis rechargé pour de futures simulations.

Le dernier programme permet d'optimiser les étapes de la croissance séquentielle ainsi que la maîtrise des conditions de croissance de façon à tendre vers un monocristal. Toutefois, le premier programme a permis de montrer qu'en utilisant la croissance séquentielle, il fallait une parfaite orientation des cristaux entre eux afin de ne pas observer de création de défauts cristallins. À l'heure actuelle l'hétéroépitaxie même sur iridium (Fig 3.54) présente des défauts alors que le désaccord de maille de 52 % entre celui-ci et le diamant est largement supérieur à celui existant entre le diamant et le silicium qui est de seulement 7 %. Ces défauts se propagent le long de l'axe de croissance et vont nuire à la mobilité des porteurs de charges. Ainsi, pour les applications visées, la croissance séquentielle hétéroépitaxiale ne permet pas pour l'instant d'utiliser les couches synthétisées. C'est la raison pour laquelle les caractérisations électroniques faites par la suite n'auront lieu que sur du diamant homoépitaxié.

## Réalisation de surfaces pseudo mono-cristalline

Paramètres		Paramètres	
Densité de cristallin 10 <sup>19</sup> (1/cm <sup>2</sup> )	0	Densité de cristallin 10 <sup>19</sup> (1/cm <sup>2</sup> )	0
Masse cristalline (g/cm <sup>2</sup> )	0.02	Masse cristalline (g/cm <sup>2</sup> )	0.02
Durée synthèse (h)	1	Durée synthèse (h)	1
Paramètre alpha	1.2	Paramètre alpha	1.2
Taux d'épandage (%)	100	Taux d'épandage (%)	100
Angle maximum de la distribution	3	Angle maximum de la distribution	3
Déperdition (%) d'épandage	0	Déperdition (%) d'épandage	0
Paramètre de distribution (m)	1000	Paramètre de distribution (m)	1000
Lancement de la simulation		Lancement de la simulation	
Taux moyen de calcul	10000	Taux moyen de calcul	10000
Taux de couverture	85.0	Taux de couverture	88.0
Taux des faces (100)	53.0	Taux des faces (100)	22.0
Taux des faces (111)	95.0	Taux des faces (111)	77.0
Longueur total de surface (cm)	1.0743529211300346	Longueur total de surface (cm)	1.0743529211300346
Durée totale de synthèse (h)	1.0	Durée totale de synthèse (h)	1.0
Épaisseur moyenne totale (cm)	0.027173041477811294	Épaisseur moyenne totale (cm)	0.07350819493226647
Paramètres		Paramètres	
Densité de cristallin 10 <sup>19</sup> (1/cm <sup>2</sup> )	0	Densité de cristallin 10 <sup>19</sup> (1/cm <sup>2</sup> )	0
Masse cristalline (g/cm <sup>2</sup> )	0.02	Masse cristalline (g/cm <sup>2</sup> )	0.02
Durée synthèse (h)	1	Durée synthèse (h)	1
Paramètre alpha	1.2	Paramètre alpha	1.2
Taux d'épandage (%)	100	Taux d'épandage (%)	100
Angle maximum de la distribution	3	Angle maximum de la distribution	3
Déperdition (%) d'épandage	0	Déperdition (%) d'épandage	0
Paramètre de distribution (m)	1000	Paramètre de distribution (m)	1000
Lancement de la simulation		Lancement de la simulation	
Taux moyen de calcul	10000	Taux moyen de calcul	10000
Taux de couverture	90.0	Taux de couverture	78.0
Taux des faces (100)	27.0	Taux des faces (100)	46.0
Taux des faces (111)	88.0	Taux des faces (111)	54.0
Longueur total de surface (cm)	1.0743529211300346	Longueur total de surface (cm)	1.0743529211300346
Durée totale de synthèse (h)	1.0	Durée totale de synthèse (h)	1.0
Épaisseur moyenne totale (cm)	0.0552212412307613	Épaisseur moyenne totale (cm)	0.1593657294457409

FIG. 3.52 – Évolution des résultats au fur et à mesure de la croissance séquentielle donné par le programme

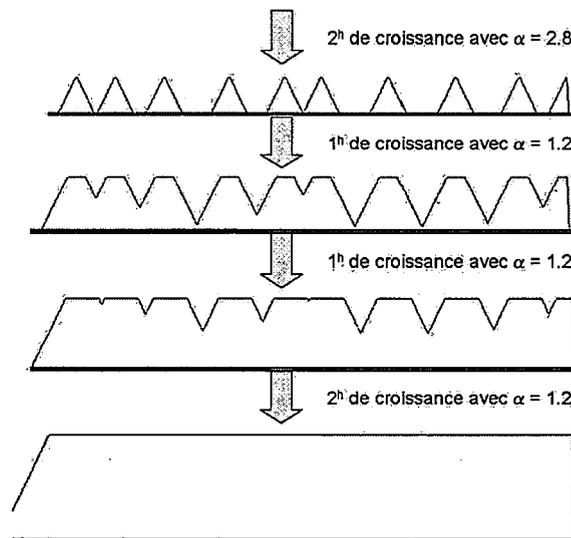


FIG. 3.53 – Évolution de la morphologie des cristaux au fur et à mesure de la croissance séquentielle telle qu'issue de la simulation

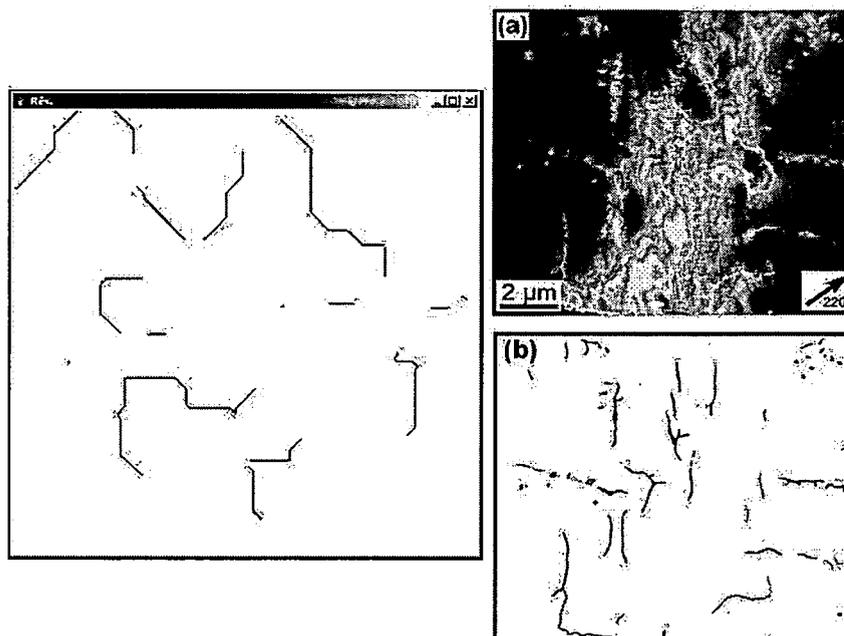
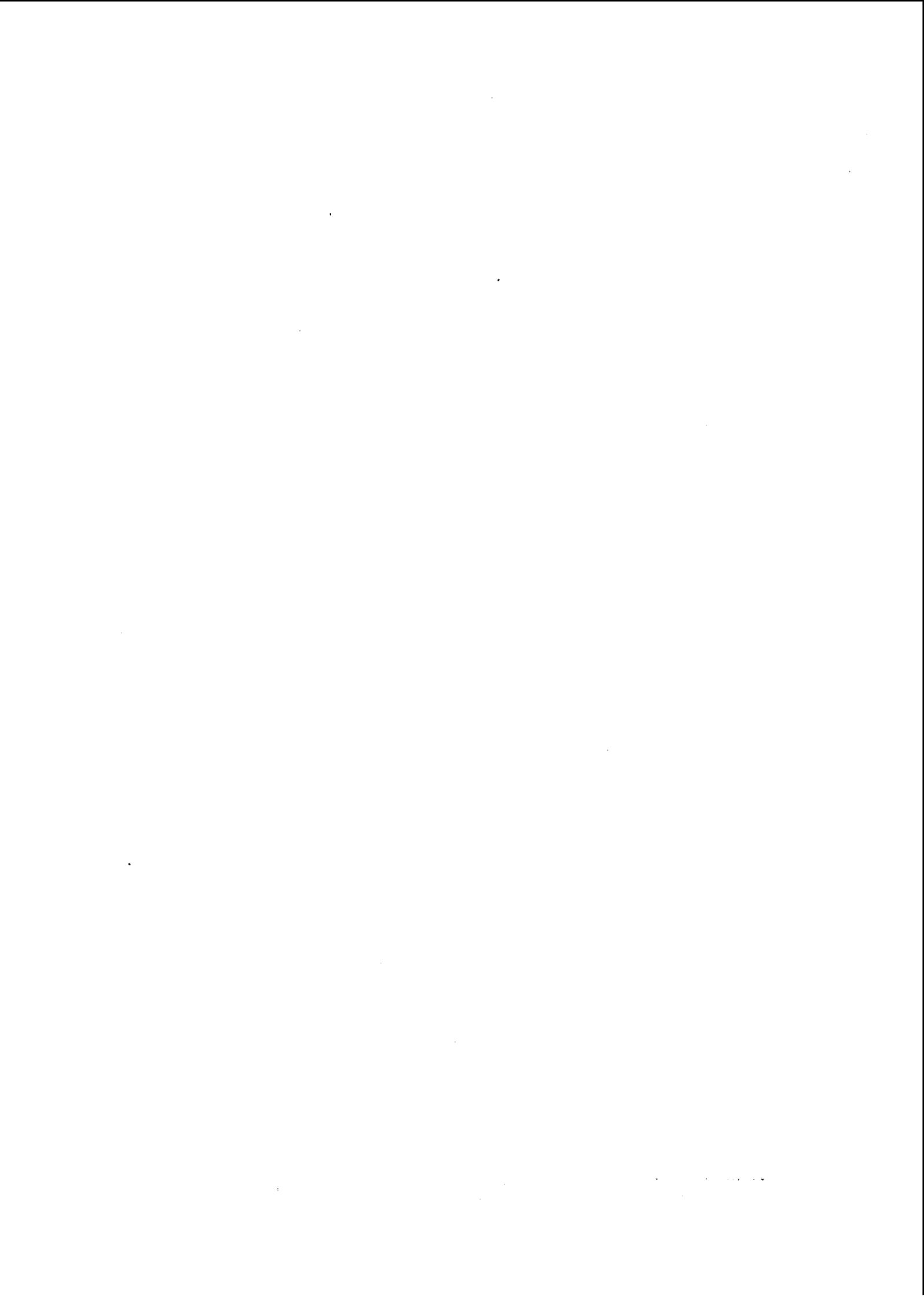
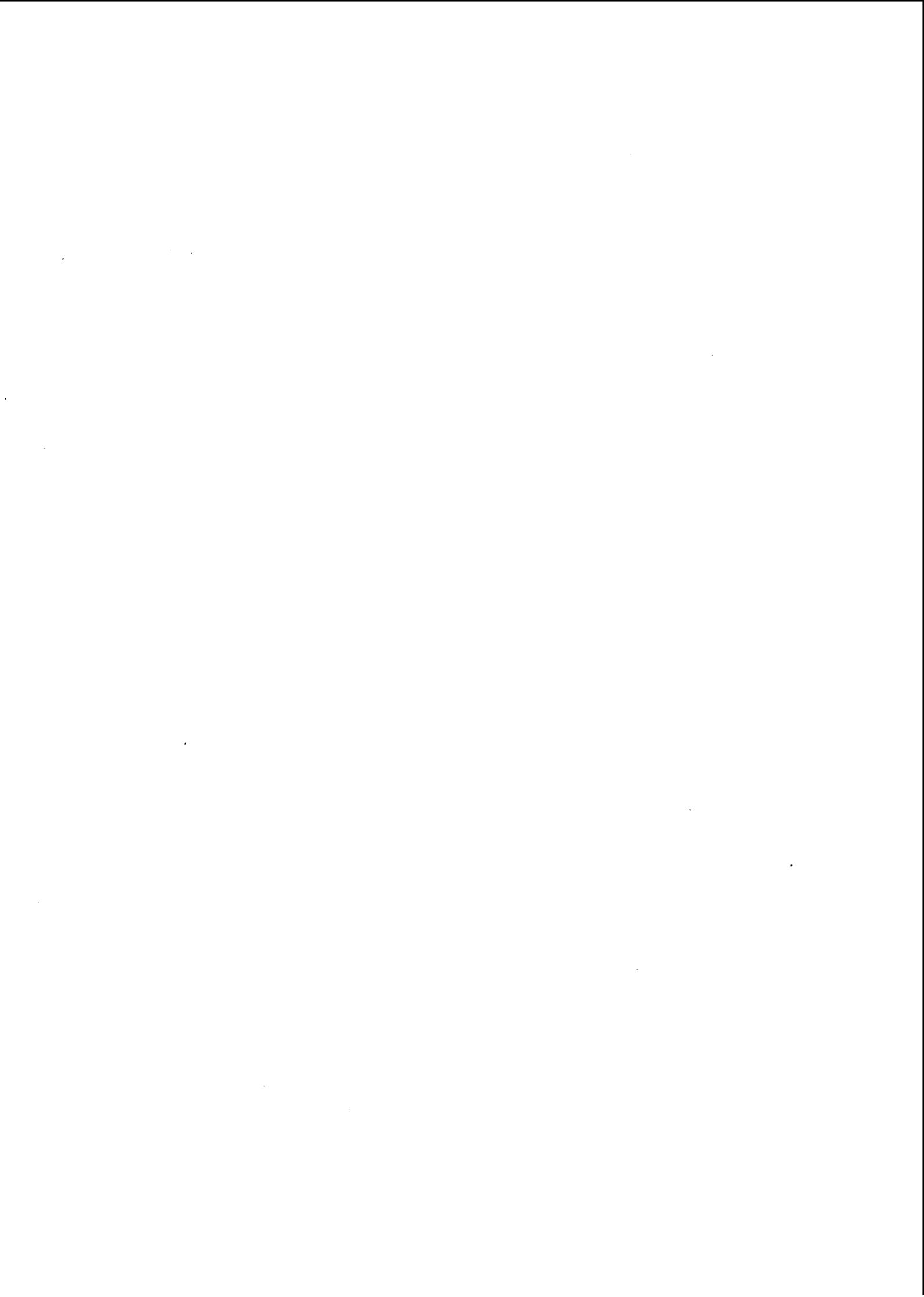


FIG. 3.54 – Comparaison du modèle de coalescence des cristaux avec les résultats obtenus en hétéroépitaxie sur iridium [110]

## 3.5 Conclusion

Lors de ce chapitre il a été montré que les échantillons présentaient des surfaces de croissance différentes d'un échantillon à l'autre. Pour y remédier, un traitement chimique à base d'acide sulfurique et de nitrate de potassium a été employé pour nettoyer et révéler les défauts à la surface du substrat. Par la suite, un traitement oxygène par voie plasma permettant d'éliminer les dislocations ainsi que d'obtenir des couches aussi planes que possible a été mis au point et optimisé. L'étude portant sur la vitesse de croissance des couches en fonction de la teneur en méthane employé a permis de mettre en évidence une relation linéaire entre ces derniers sur une plage allant de 2 à 10 %. En revanche cette même étude en fonction de la puissance micro-onde injectée a montré que la vitesse de croissance des films atteignait rapidement une vitesse de saturation. Les propriétés cristallines des couches ont quant à elles montré qu'une valeur optimale était obtenue sur une faible plage de fonctionnement. Pour terminer, la réalisation par hétéroépitaxie de couches hautement orientées a été simulée en utilisant un modèle de Van Der Drift. Dans ce cas, un grand nombre de défauts structuraux subsistent après une croissance séquentielle. Les couches hétéroépitaxiées ne pourront dans ce cas guère convenir aux applications de détection visées lors de cette étude.





## Chapitre 4

# Conception et analyse de détecteurs en diamant mono-cristallin

Dans un premier temps les différents types d'interaction rayonnement-matière envisagés dans le diamant seront présentés ainsi que les structures de détecteurs utilisés et leur réponse sous rayonnement. L'étude aborde la nature des contacts utilisés ainsi que l'état de la surface du diamant. Des tests sous faisceau de Cobalt ont permis de mettre en évidence deux types de contacts : le premier ohmique et le second Schottky qui a été retenu pour la suite des mesures. Dans le chapitre précédent il s'agissait de caractériser les propriétés cristallines des échantillons en fonction des conditions d'élaboration. Ici, nous viseront plutôt les performances en termes de transport électronique dans les échantillons en fonction des conditions de croissance. Après la mise au point de la technique du temps de vol (ou Time Of Flight), la mobilité des porteurs sera évaluée pour les deux types de porteurs. De ces mesures, la mobilité sous champ nul ainsi que la vitesse de saturation des porteurs seront déterminées pour les différents échantillons, ainsi que leur évolution en fonction de la température. Enfin, l'homogénéité de l'échantillon a été sondée par des mesures d'efficacité de collecte des charges.

## 4.1 Réalisation et réponse d'un détecteur sous rayonnement

À la suite de l'étape de croissance, l'échantillon est séparé du substrat de croissance par découpe laser. Ensuite, un polissage mécanique de la face en contact avec le substrat est réalisé. Cette partie est consacrée à la réponse des détecteurs en diamant sous irradiation. Celle-ci repose sur la création de paires électrons-trous dans le matériau lors de l'interaction entre le détecteur en diamant et le rayonnement incident. Deux modes de fonctionnement des détecteurs seront utilisés pour le reste de cette étude. Le premier mode dit comptage pour lequel chaque impulsion générée lors de l'interaction entre une particule et le détecteur est mesurée individuellement. Le second dit mode courant mesure le courant moyen induit par un grand nombre d'interaction rayonnement-matière dans le détecteur. Le déplacement et la collecte des charges induites lors de ces interactions sont effectués par l'application d'un champ électrique au dispositif. La mesure du mouvement de ces charges dans le matériau permet de remonter aux propriétés de transport des détecteurs. Suivant le type de rayonnement et son mode d'interaction avec le diamant, plusieurs configurations de détection sont envisageables.

### 4.1.1 Dispositif de détection

Deux principaux types de configuration de détection sont rencontrés : la configuration dite sandwich pour laquelle les deux contacts sont déposés sur les faces opposées du diamant et la structure coplanaire où les contacts sont du même côté de la couche active (Fig. 4.1).

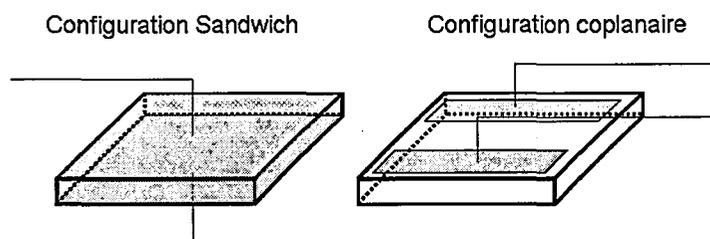


FIG. 4.1 – Configuration sandwich et coplanaire d'un détecteur

La configuration retenue pour la détection de rayons X, gamma et neutrons est la configuration sandwich. Celle-ci présente l'avantage d'obtenir un maximum d'interaction entre le diamant et le rayonnement incident puisque le volume sensible est beaucoup plus important. Pour les mesures de détection de particules alpha, cette configuration est également avantageuse puisque les porteurs de charges traversent l'échantillon de part en part avant d'être collectés ce qui permet de remonter aux propriétés de transport des porteurs comme exposé par la suite. Mais le principal avantage de cette structure comparativement à la structure coplanaire est d'appliquer un champ électrique uniforme à travers le matériau. La formation

## Réalisation et réponse d'un détecteur sous rayonnement

du signal dans une structure sandwich par création de paires électrons trous est exposé par la figure 4.2. Le principe de cette mesure consiste à entraîner les porteurs de charge photo-générés sous l'application d'un champ électrique constant vers l'une des électrodes où ils seront amplifiés.

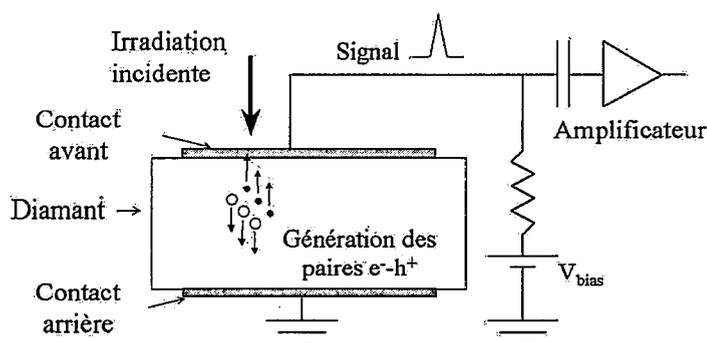


FIG. 4.2 – Vue schématique de la formation du signal dans un détecteur diamant en configuration sandwich

Pour toutes les mesures sous rayonnements nous avons utilisé une configuration sandwich dont le montage est décrit dans ce qui suit. Le détecteur en diamant fonctionne sur le principe d'une chambre à ionisation solide. Deux électrodes métalliques de 30 nm d'épaisseur sont évaporées de part et d'autre du diamant. Afin de permettre le passage du signal électrique ainsi que la polarisation de l'échantillon, ce dernier a été monté sur une plaque en cuivre. La face arrière de l'échantillon est en contact avec la plaque en cuivre via une goutte de laque d'argent et est connectée à la partie externe d'un connecteur SMA relié à la masse. L'autre face (face avant) de l'échantillon est micro-soudée à l'âme d'un connecteur SMA comme présenté sur la figure 4.3.

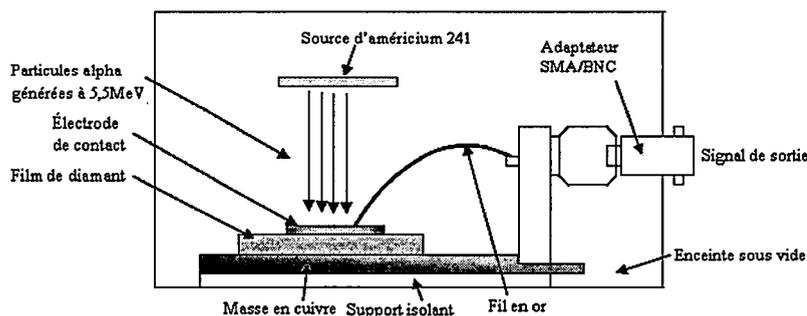


FIG. 4.3 – Montage de détection employé

La micro-soudure a été retenue comme mode de connexion puisqu'elle utilise un

fil de faible dimension interférant le moins possible avec le rayonnement incident. le dispositif est placé par la suite sous vide ou en gel afin d'éviter tout problème d'ionisation de l'air autour des électrodes ou d'atténuation des particules  $\alpha$  dans l'air lors des mesures effectuées avec une source d'américium.

#### 4.1.2 Différentes sources d'interaction rayonnement-diamant

L'interaction entre le détecteur en diamant composé de carbone peut se faire suivant plusieurs processus suivant le type de rayonnement utilisé. L'importance va dépendre des mécanismes mis en jeu mais aussi de la nature du détecteur utilisé ainsi que de l'énergie du rayonnement incident. Dans cette sous-section les principaux effets vont être brièvement rappelés.

##### Rayonnements X et Gamma

Ces rayonnements ne comportent pas de charge électrique et interagissent avec la matière suivant trois processus principaux. L'influence de chacun d'eux est fonction du numéro atomique du matériau constituant le détecteur (pour le diamant  $Z=6$ ) et de l'énergie du rayonnement incident. Pour le diamant le principal effet pour des énergies inférieures à 5 MeV est l'effet photoélectrique. Au-delà et jusqu'à 20 MeV l'effet Compton devient dominant et à plus haute énergie, le processus de création de paires électron-trou prend le relais.

- L'effet photoélectrique repose sur l'absorption d'un photon par un atome ayant pour conséquence d'éjecter un électron lié de l'atome en lui fournissant de l'énergie sous forme cinétique. La section efficace de l'effet photoélectrique varie telle que :  $\sigma \approx \frac{Z^5}{(h\nu)^n}$ . Cet effet sera donc d'autant plus important que le numéro atomique du détecteur est élevé et que l'énergie du rayonnement incident est faible.
- Dans le cas de l'effet Compton, le photon diffuse sur un électron peu lié (quasi-libre) en faisant reculer ce dernier. Le photon incident est alors diffusé suivant un angle  $\theta$  d'autant plus grand que l'énergie du photon diffusé est faible. Après sa diffusion le photon conserve suffisamment d'énergie pour la transporter plus loin dans le détecteur. Cet effet est proportionnel au nombre d'électrons présent dans le matériau traversé et donc proportionnel au numéro atomique de l'élément constituant le détecteur.
- Enfin le processus de création de paires électron-trou réalisé lorsque le photon possède une énergie au moins deux fois supérieure à l'énergie de masse au repos de l'électron. Cet effet est proportionnel au carré du numéro atomique du détecteur utilisé.

Le diamant du fait de son faible numéro atomique ne permet pas la génération d'un signal fort sous ce type de rayonnement. Il permet toutefois de se rapprocher de l'absorption de ces rayonnements par le corps humain, dont le numéro atomique

équivalent est d'environ 7,4 donc proche de celui du diamant, sans recourir à l'utilisation de facteurs de correction lors du calcul de la dose absorbée pour des applications en physique médicale.

### **Particules chargées lourdes**

Ces particules, plus massives que l'électron, à des énergies supérieures au MeV vont transférer leur énergie le long de leur parcours dans le détecteur par ionisations successives des atomes du milieu. Cette perte d'énergie est décrite par la formule de Bethe-Bloch [119] et est proportionnelle au numéro atomique des atomes du détecteur et à sa densité atomique. Pendant le parcours de ces particules, les transferts d'énergie au milieu vont se faire sans incidence sur la trajectoire de la particule puisque la diffusion est inélastique et qu'il n'y a pas de rayonnement de freinage. La perte d'énergie par unité de longueur augmente lorsque l'énergie cinétique de la particule diminue. Autrement dit, le maximum d'énergie est perdu en fin de parcours de la particule dans le détecteur suivant un pic de Bragg. Ce comportement sera revu et utilisée dans le prochain chapitre lors du paragraphe portant sur l'interaction des particules alpha avec les détecteurs en diamant. Cette spécificité est utilisée comme nous l'avons vu au chapitre I en hadronthérapie puisqu'elle permet de délivrer très précisément l'intégralité de la dose à un patient en préservant les tissus sains.

### **Neutrons**

En raison de leur charge nulle, les neutrons n'interagissent presque pas avec les électrons du détecteur. Leur énergie est absorbée au fur et à mesure par les noyaux des atomes rencontrés en fonction de leur vitesse [120]. Les interactions des neutrons avec la matière se font par ionisation indirecte. Premièrement par diffusion élastique; dans ce cas les noyaux de recul chargés sont projetés lors de chocs élastiques. Le deuxième type d'ionisation indirecte est la création d'un photon gamma émis lors de captures radiatives. Dans ce cas le neutron est absorbé par le noyau qui devient excité et retourne vers un état fondamental en général par émission de photons gamma. Les neutrons responsables de ce type d'interaction sont référencés comme des neutrons thermiques. Des techniques de détection des neutrons utilisent des couches de conversion déposée sur le diamant et seront présentées dans le chapitre 5.

#### **4.1.3 Formation et collection du signal dans un détecteur**

La configuration de détection sandwich présentée précédemment et rappelée schématiquement sur la figure 4.4 a été étudiée par Schokley [121] et Ramo [122] et permet de relier la variation de charge aux bornes d'une électrode à la quantité de charges créées en un point du détecteur par exemple lors de la création de paires électron-trou sous particules alpha.

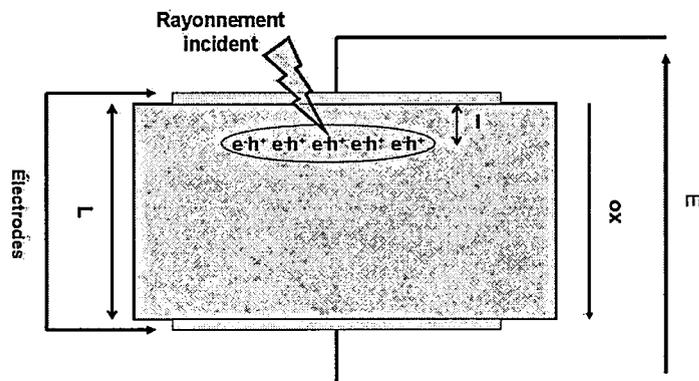


FIG. 4.4 – Schéma de principe de la génération de paires électrons trous dans un détecteur diamant en configuration sandwich

### Théorème de Ramo-Schockley

Le signal électrique induit dans le détecteur est créé par la charge induite sur les électrodes dues au déplacement des porteur sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Lorsque les charges à l'intérieur du matériau se mettent en mouvement, les charges à la surface des électrodes vont être redistribuées. La charge induite sur les électrodes peut-être calculée à partir du théorème de Ramo (1939). Dans ce dernier il est considéré un système à  $n$  électrodes dans lequel un déplacement d'une charge élémentaire  $e$  sur une distance  $dx$  induit une variation de charge  $dQ_i$  sur l'électrode  $i$  :

$$dQ_i = e \cdot E_i \cdot dx \tag{4.1}$$

Dans cette équation,  $E_i$  est le champ électrique relatif à une polarisation de 1V sur l'électrode  $i$  et une polarisation nulle sur toutes les autres électrodes.

Dans le cas des structures sandwichs utilisées, le théorème de Ramo peut-être simplifié puisque dans ce cas le champ électrique devient parallèle à la direction de déplacement des charges. Sa valeur est alors constante et s'écrit suivant l'équation de Maxwell :

$$E = -gradV \approx \frac{\Delta V}{L} \tag{4.2}$$

Avec  $\Delta V$  la différence de potentiel imposé qui est égal à un dans notre cas et  $L$  la distance inter-électrode.

En rapprochant les équations 4.1 et 4.2 il est possible d'écrire la variation de la charge à l'électrode telle que :

$$dQ_i = \frac{e \cdot dx}{L} \tag{4.3}$$

La variation de courant découlant de l'équation 4.3 est donnée par :

$$I = \frac{dQ_i}{dt} = \frac{e \cdot v}{L} \tag{4.4}$$

Où  $v$  est la vitesse des porteurs.

Sachant que la vitesse des porteurs se définit comme :

$$v = \frac{dx}{dt} = \mu \cdot E \quad (4.5)$$

$\mu$  représentant la mobilité des porteurs.

Si aucun piège n'est présent dans le détecteur et si une charge  $Q_0$  est générée à une distance  $x_0$  de l'électrode négative alors le déplacement des électrons va induire la charge  $Q_0 \cdot \frac{(L-x_0)}{L}$  et celle des trous la charge  $\frac{Q_0 \cdot x_0}{L}$ . Dans ce cas la charge totale induite vaut  $Q_0$  d'où le théorème de Ramo-Schockley :

$$\boxed{\frac{dQ_i}{dx} = \frac{Q_0}{x_0}} \quad (4.6)$$

$dQ_i$  représente la charge induite suite au déplacement des charges

### Modèle de Hecht

En présence d'un champ électrique appliqué, les paires électron-trou créées par l'interaction d'une particule chargée ou par un photon avec le détecteur en diamant vont être mises en mouvement vers l'une ou l'autre des électrodes. Les électrons vont se diriger vers la cathode alors que les trous vont se diriger vers l'anode. Ce mouvement de charges suivant les lignes de champ dans le matériau va contribuer à l'établissement d'un courant électrique. Le courant total mesuré aux bornes du dispositif décrit ci-dessus correspondra à la somme du courant induit par les électrons et par les trous. Pour un matériau exempt de défauts et de pièges, le champ électrique appliqué sera uniforme, perpendiculaire aux deux électrodes et le temps de transit des charges sera constant.

Le courant induit par le mouvement des porteurs de charges s'écrit :

$$I(t) = \frac{\delta Q_e}{\delta t} + \frac{\delta Q_h}{\delta t} \quad (4.7)$$

où  $Q_e$  et  $Q_h$  représentent respectivement les charges des électrons et des trous qui se déplacent dans le matériau.

En considérant un champ électrique uniforme et (ox) sa direction, l'équation 4.7 peut alors s'écrire :

$$I(t) = \frac{\delta Q_e}{\delta x_e} \frac{\delta x_e}{\delta t} + \frac{\delta Q_h}{\delta x_h} \frac{\delta x_h}{\delta t} \quad (4.8)$$

où  $x_e$  et  $x_h$  les positions des électrons et des trous dans le matériau à un instant

t donné.

Les grandeurs  $\frac{\delta x_e}{\delta t}$  et  $\frac{\delta x_h}{\delta t}$  représentent la vitesse des porteurs de charges. Celle-ci peut être exprimée en fonction de la mobilité et du champ électrique par l'équation 4.5.

En associant l'équation 4.8 avec le théorème de Ramo (Eq. 4.6) :

$$I(t) = \frac{\delta Q_e}{\delta x_e} \mu_e E + \frac{\delta Q_h}{\delta x_h} \mu_h E \quad (4.9)$$

En examinant les hypothèses formulées par Hetch :

- Absence de diffusion des porteurs de charge
- Absence de dépiégeage pendant la durée de collecte
- Piégeage des porteurs avec des constantes de temps  $\tau_e$  et  $\tau_h$
- Distribution de type Dirac des paires électron-trou
- Uniformité du champ électrique

Celles-ci impliquent que l'évolution des porteurs de charge en fonction du temps varie telle que :

$$n(x, t) = N_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_e}\right) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_h}\right) \quad (4.10)$$

où  $\tau_e$  et  $\tau_h$  correspondent respectivement aux constantes de piégeage des électrons et des trous.  $N_0$  et  $P_0$  représentent quant à eux la quantité totale de charges créée.

L'évolution du courant en fonction du temps devient :

$$I(t) = \frac{qEN_0}{L} \left( \mu_e \exp\left(\frac{-t}{\tau_e}\right) + \mu_h \exp\left(\frac{-t}{\tau_h}\right) \right) \quad (4.11)$$

En intégrant cette équation, la valeur de la charge totale arrivant aux électrodes est déterminée. Deux cas sont à considérer :

- Dans le premier cas, les temps considérés sont inférieurs aux temps de transit le plus court des deux types de porteur. Dans ce cas, l'équation 4.11 s'écrit :

$$Q(t) = \frac{qEN_0}{L} \left[ \mu_e \tau_e \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_e}\right) \right\} + \mu_h \tau_h \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_h}\right) \right\} \right] \quad (4.12)$$

- Dans le deuxième cas, les temps considérés sont ceux pour lesquels tous les porteurs sont collectés (relation de Hetch) :

$$Q(t) = \frac{qEN_0}{L} \left[ \mu_e \tau_e \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t_{te}}{\tau_e}\right) \right\} + \mu_h \tau_h \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-t_{tt}}{\tau_h}\right) \right\} \right] \quad (4.13)$$

Avec  $t_{te}$  et  $t_{tt}$  les temps de transit des électrons et des trous qui peuvent être calculés à l'aide de ses relations :

$$t_{te} = \frac{-(L-x)}{\mu_e E} \text{ et } t_{tt} = \frac{-(-x)}{\mu_h E} \quad (4.14)$$

Le maximum de charges collectées est obtenu en cherchant les maxima de l'équation 4.13. La profondeur de pénétration ( $z_{max}$ ) pour laquelle le maximum de charges collectées est obtenu s'écrit :

$$z_{max} = \frac{L}{1 + \frac{\mu_e \tau_e}{\mu_h \tau_h}} \quad (4.15)$$

Dans le cas d'un matériau ne présentant aucun défaut, la quantité de charges collectées dans le matériau est égale à la quantité de charges induites en supposant avoir appliqué un champ électrique assez intense pour entraîner tous les porteurs de charges vers les électrodes. Dans le cas d'un matériau non idéal présentant des pièges, seule une partie des charges va être piégée ou recombinée lors du déplacement des porteurs de charges suivant la nature des défauts présents. Ainsi, une partie du signal ne va pas être collectée au niveau des électrodes et donc, la quantité de charges collectées va être plus faible que le nombre de charges créées. Pour rendre compte de ce phénomène le rendement de détection nommé efficacité de collecte des charges (CCE) a été défini comme il suit :

$$CCE = \frac{Q_{collecte}}{Q_0} \quad (4.16)$$

Avec  $Q_{collecte}$  la charge effectivement collectée et mesurable et  $Q_0$  la charge totale générée dans le détecteur.

En se rappelant de (4.15) :

$$CCE = \frac{\mu_e \tau_e E}{L} \left[ 1 - \exp\left(\frac{x-L}{\mu_e \tau_e E}\right) \right] + \frac{\mu_h \tau_h E}{L} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-x}{\mu_h \tau_h E}\right) \right] \quad (4.17)$$

Considérons le cas d'une irradiation "surfactive" c'est à dire une irradiation pour laquelle la profondeur de pénétration des rayonnements sera très inférieure ( $< 1\%$ ) à l'épaisseur du détecteur, comme pour les particules alpha ou le rayonnement UV présentés dans la suite, l'équation 4.17 peut se simplifier en considérant dans ce cas  $x$  petit devant  $L$  et en ne considérant qu'un seul type de porteur celle-ci devient :

$$CCE = \frac{\mu_e \tau_e E}{L} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-L}{\mu_e \tau_e E}\right) \right] \quad (4.18)$$

À partir de l'équation 4.18, il est possible d'extraire le produit  $\mu_e \cdot \tau_e$  pour différentes valeurs du champ électrique appliqué.

La présence de centres de recombinaisons et de pièges va affecter le signal induit aux électrodes en diminuant la quantité de charges collectées et donc l'efficacité de collecte de charges. En effet, lorsqu'un porteur de charge va se faire capturer par un centre de recombinaison, il va se recombiner et ne participera donc plus à la

### Réalisation et réponse d'un détecteur sous rayonnement

---

conduction. Le temps moyen de recombinaison sur un de ces centres ( $\tau_{recombinaison}$ ) est donné par :

$$\tau_{recombinaison} = \frac{1}{n^i \cdot v_{th} \cdot \sigma_m} \quad (4.19)$$

avec  $\sigma_m$  la section efficace de capture du centre considéré,  $n^i$  le nombre de centre vide et  $v_{th}$  la vitesse thermique des porteurs de charge.

De plus, la présence de niveaux pièges peut perturber localement le champ électrique par des phénomènes de piégeage-dépiégeage des porteurs et ainsi modifier le modèle présenté ci-dessus. Le phénomène de piégeage va également diminuer le nombre de porteurs participant à la conduction. Un phénomène de dépiégeage peut également avoir lieu. Dans ce cas un courant non nul est observé après le temps de transit du plus lent des deux types de porteur. Ce courant est absent avant irradiation et suggère la présence de ce phénomène. Toutefois, aucune relation ne permet de remonter directement à la valeur de ce dépiégeage à partir du courant mesuré sur les électrodes.

Le temps moyen de piégeage ( $\tau_{piégeage}$ ) sur un niveau d'énergie  $E_n$  est donné par :

$$\tau_{piégeage} = \frac{1}{(N_t - n_t) \cdot v_{th} \cdot \sigma_t} \quad (4.20)$$

où  $\sigma_t$  est la section efficace de capture de ces pièges,  $N_t$  représente le nombre total de pièges et  $n_t$  le nombre de pièges occupés.

Le dépiégeage thermique pour ce même niveau est lui donné par :

$$\tau_{depiégeage} = \frac{\exp[(E_c - E_n) \cdot k_B \cdot T]}{N_t \cdot v_{th} \cdot \sigma_t} \quad (4.21)$$

En plus des défauts présents dans le matériau, le signal va être modifié par le bruit présent dans tout photo-détecteur. Ce bruit peut avoir plusieurs origines : thermique, de génération-recombinaison ou surfacique (Annexe E).

## 4.2 Incidence des électrodes sur la réponse du détecteur

Afin de caractériser le détecteur sous rayonnement, nous avons étudiés dans un premier temps l'influence des électrodes réalisées sur la réponse du dispositif. Les contacts réalisés sur les échantillons ont été élaborés par évaporation par bombardement électronique (Annexe D). Avant évaporation, les échantillons monocristallins ont été préalablement préparés en utilisant des masques afin de délimiter les zones de contact. En général une distance de 0,5 mm est laissé entre le contact et le bord de l'échantillon afin d'éviter tout risque de claquage entre la face supérieure et inférieure du diamant.

### 4.2.1 Influence de la nature des contacts sur la photo-réponse des détecteurs

Suivant la nature du métal évaporé, deux types de réponse vont être observés par les détecteurs sous irradiation en mode courant. Le premier type est une réponse dite ohmique pour laquelle le courant mesuré augmente proportionnellement au champ électrique appliqué. Le deuxième type dit bloquant ou Schottky n'est pas symétrique et présente pour un type de polarisation une réponse exponentielle et pour l'autre une réponse constante quelle que soit la polarisation appliquée (Fig. 4.5).

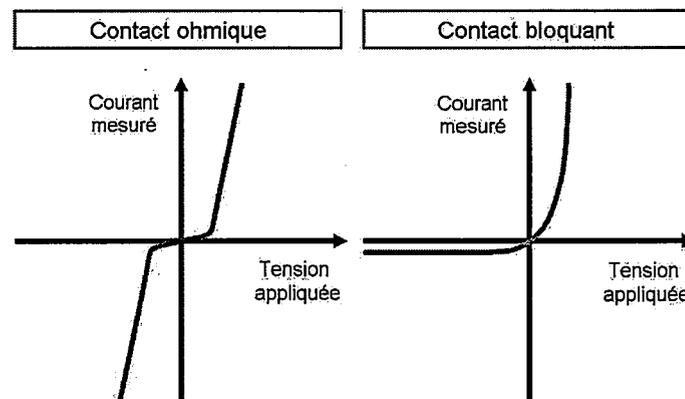


FIG. 4.5 – Illustration de la réponse en courant des détecteurs sous rayonnement pour des contacts ohmiques et bloquants

#### Contacts Ohmiques

Dans ce cas de figure le comportement des électrodes est non rectifiant et symétrique comme présenté par la figure 4.5. Ainsi les porteurs de charge peuvent

## Incidence des électrodes sur la réponse du détecteur

passer librement à travers l'une ou l'autre des électrodes et de ce fait la concentration à l'équilibre des porteurs va être maintenue. Lorsqu'un des porteurs de charge est collecté par une électrode un porteur de charge de même signe va apparaître au niveau de l'électrode opposée afin de maintenir l'équilibre électronique dans le détecteur. Ceci constitue le principal intérêt de ce contact pour la détection à savoir la non accumulation de charges au niveau des électrodes. Ainsi le champ électrique imposé correspond bien à la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes et ne fluctue pas dans le temps.

Ce type de contact fonctionne lorsque le nombre de porteurs photo-générés n'est pas trop important. Dans le cas contraire un gain de photo-conduction est observé. Ce gain d'origine quantique correspond au rapport de la durée de vie des porteurs sur le temps de transit des porteurs dans le matériau. Lorsque la durée de vie est plus importante que le temps de transit, ce rapport devient supérieur à 1. Dans ce cas, plusieurs porteurs vont être mesurés pour un seul photon incident. Ces porteurs une fois collectés par une des électrodes sont ré-émis par l'électrode opposée afin d'assurer l'équilibre électronique du semi-conducteur. Dans le cas extrême ou le gain de photoconduction est trop important, le nombre de porteurs traversant le diamant est trop élevé et le diamant peut alors chauffer et se carburer.

### Contacts Schottky

Les contacts Schottky à l'inverse des contacts ohmiques réduisent le courant traversant le détecteur. En effet, les porteurs de charge qui sont balayés par une électrode ne sont pas remplacés au niveau de l'électrode opposée. Ainsi le nombre total de porteurs de charges après irradiation va décroître lentement sous l'effet du champ électrique appliqué. Une autre conséquence est l'abaissement du courant d'obscurité des détecteurs ce qui a pour effet d'augmenter la discrimination du signal par rapport au bruit.

L'inconvénient de ce type de contact intervient pour des faibles valeurs de champ électrique lorsque les charges collectées par le contact bloquant ne sont pas évacuées. Un champ électrique interne va être créé et va s'opposer au champ électrique imposé. Le champ électrique total résultant sera la somme du champ appliqué diminué de la valeur du champ interne. Le champ électrique amoindri ne permettra pas la collection de l'ensemble des charges mais d'une partie seulement.

### 4.2.2 Importance de l'état de surface

Le deuxième point important concernant l'élaboration des contacts est l'état de surface du détecteur. Pour un même échantillon sur lesquels des électrodes en aluminium, il a été montré qu'une surface terminée hydrogène présente un caractère bloquant tandis qu'une surface terminée oxygène possède un comportement linéaire (Fig. 4.6).

Les propriétés de transport ont ensuite été étudiées sur un même échantillon après dépôt de contacts en aluminium sur des surfaces hydrogénées dans un premier

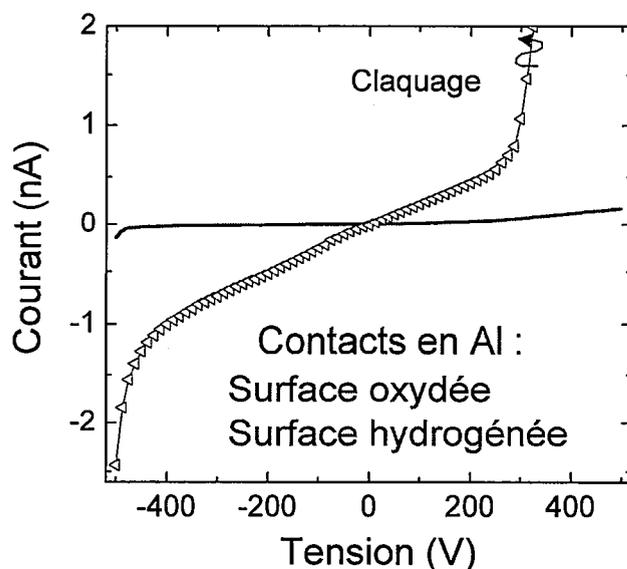


FIG. 4.6 – Caractéristiques  $I(V)$  d'un échantillon en fonction de sa terminaison de surface

temps puis oxydées. La mobilité des porteurs a ensuite été étudiée en fonction de la polarisation (Fig. 4.7). Les deux types de contact présentent des valeurs de mobilité en accord avec leur ajustement pour les fortes valeurs de champ électrique (comme présenté dans le chapitre 4.4). En revanche, pour les faibles valeurs de champ, seule la surface hydrogénée présente des valeurs de mobilité en accord avec celles ajustées.

Ces différences s'expliquent par la différence de travail de sortie du diamant en fonction de sa terminaison de surface. Dans le cas d'une surface hydrogénée ce dernier est de 1,6 contre 5,1 eV dans le cas d'une surface oxydée [78]. Des porteurs de charges s'accumulent dans le cas d'une surface oxydée au niveau de l'électrode collectrice réduisant localement le champ électrique entraînant les porteurs de charge. Leur collecte se fera alors plus lentement du fait de l'abaissement de leur vitesse d'entraînement. Si le temps de collecte ( $t_t$ ) est augmenté à cause du champ électrique interne, la mobilité des porteurs ( $\mu$ ) est également réduite puisque cette dernière se calcule selon :  $\mu = \frac{L^2}{V \cdot t_t}$ .

Ceci explique les valeurs de mobilité mesurée à bas champ pour les surfaces oxydées comparativement aux surfaces hydrogénées. Lorsque le champ électrique augmente, l'écrantage du champ électrique global par ces charges devient négligeable devant le champ électrique appliqué et ce phénomène d'abaissement des valeurs de mobilité disparaît comme illustré sur la figure 4.7.

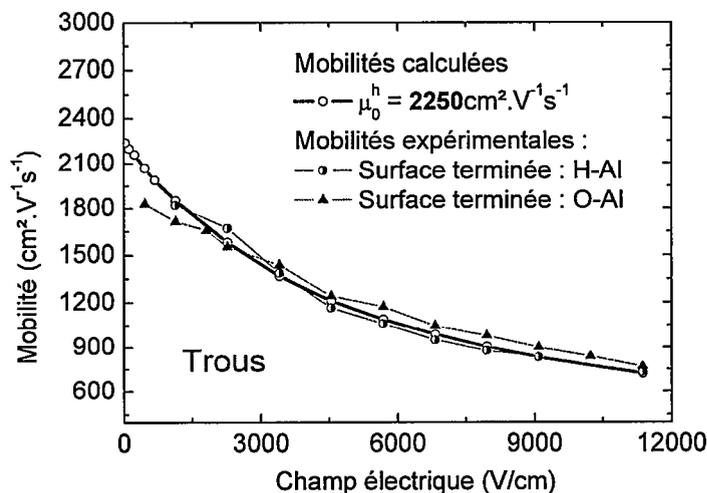


FIG. 4.7 – Évolution de la mobilité des trous en fonction de la terminaison de surface de l'échantillon

Dans la suite de ce chapitre une surface oxydée sera utilisée du fait de la stabilité de cette terminaison de surface évoqué au chapitre précédent. En contre partie, les ajustements des valeurs de mobilité seront effectués sous fort champ électrique afin d'éviter une mauvaise estimation de celles-ci.

### 4.2.3 Réponse obtenue sous irradiation gamma

Afin de tester la réponse sous rayonnement des dispositifs, la caractéristique  $I(V)$  a été enregistrée à l'aide d'un programme permettant de réaliser plusieurs cycles de polarisation successifs. La source utilisée pour cette étude est une source de  $^{60}\text{Co}$  d'une activité de  $3,5 \cdot 10^{14}$  Bq. Afin d'éviter l'ionisation de l'air autour des électrodes les échantillons ont été encapsulés dans un gel silicone. Les tests ont été réalisés sur plusieurs échantillons simultanément comme présenté sur la figure 4.8. Dans un premier temps, des évaporations d'or ont été réalisées sur les deux cotés des échantillons avant d'être testés. Par la suite, la même épaisseur de métal a été évaporée mais cette fois avec du nickel. La dernière configuration testée est une évaporation de nickel sur une face de l'échantillon et une évaporation d'or de même épaisseur sur l'autre face. Ces tests ont été réalisés plusieurs fois de suite en éliminant les contacts métalliques par voie acide et en ré-évaporant de nouveaux contacts métalliques par la suite. Lors de chacune de ces mesures, les échantillons ont présentés le même caractère sous rayonnement.

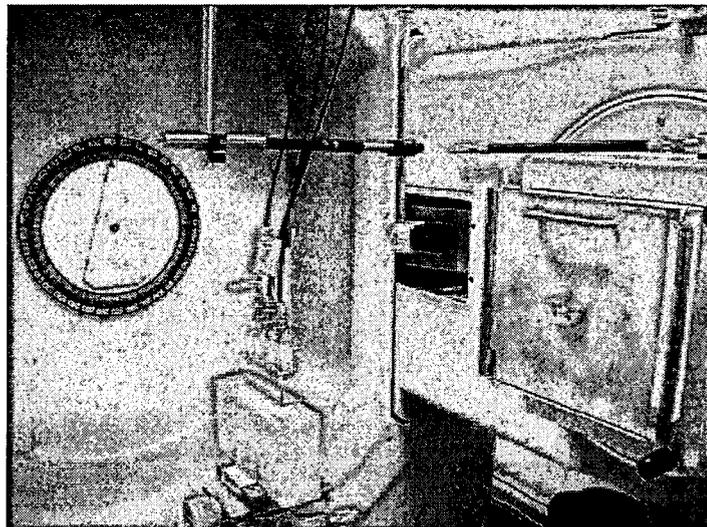


FIG. 4.8 – Positionnement des échantillons pendant l'irradiation

### Obtention de contacts ohmiques

La réponse sous irradiation a montré le caractère ohmique des contacts dans le cas où le même métal est déposé pour les deux électrodes. Toutefois, ce caractère quasi-ohmique est davantage présent pour des évaporations réalisées avec de l'or qu'avec du nickel. La réponse de l'échantillon dénommé A050307 sur lequel deux contacts en or ont été déposés est présentée sur la figure 4.9.

De  $-1$  à  $4 \text{ kV.cm}^{-1}$  le caractère ohmique de ce contact est facilement reconnaissable par la symétrie de la courbe. Au delà de ces valeurs, l'échantillon claque à cause de la forte densité de courant qui le parcourt. Afin d'utiliser ce détecteur en tant que dosimètre, différentes tensions de polarisation ont été appliquées à l'échantillon. Lorsqu'une valeur stable de courant est mesurée, l'échantillon est irradié pendant deux minutes puis l'irradiation est coupée pendant deux autres minutes avant d'étudier une autre tension de polarisation. En fonction de la tension de polarisation, différents phénomènes ont pu être observés tels que des phénomènes transitoires de stabilisation du photo-courant ou pompage pour de faibles champs appliqués ainsi que des phénomènes de gain en photo-conduction pour de fortes tensions appliquées [123]. Ces phénomènes allongent le temps d'établissement d'un signal stable ainsi que son temps de retour à l'équilibre de façon plus ou moins importante suivant le champ électrique appliqué (Fig. 4.10). Le problème posé par ce type de contact apparaît clairement : pour chaque échantillon et à chaque montage il faut optimiser la tension de polarisation de l'échantillon afin d'obtenir la réponse stable souhaitée à savoir un signal rapide et reproductible. Les contraintes de fonctionnement d'un contact ohmique ne permettent pas l'utilisation en environnement clinique de ces détecteurs. Pour s'affranchir d'éventuelles fluctuations, nous avons réalisé des contacts Schottky [82].

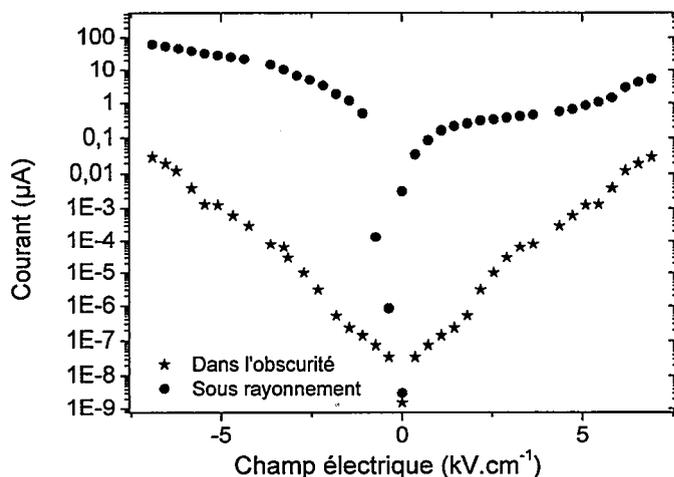


FIG. 4.9 – Réponse sous irradiation de l'échantillon A050307 sur lequel des contacts en or ont été déposés de part et d'autre

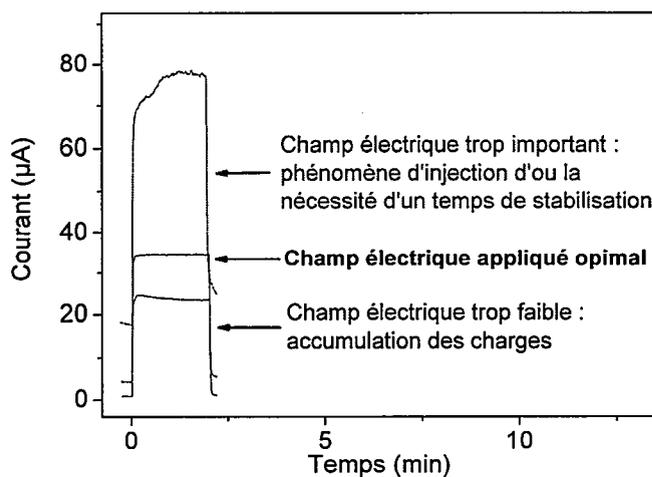


FIG. 4.10 – Réponse sous irradiation de l'échantillon A050307 sur lequel un contact ohmique a été réalisé

### Réalisation de contacts Schottky

La même étude a été réalisée sur ces échantillons mais avec cette fois un dépôt de 30 nm de nickel d'un côté de l'échantillon et de 30 nm d'or de l'autre. Dans cette configuration, le courant mesuré varie linéairement avec le champ électrique

### *Incidence des électrodes sur la réponse du détecteur*

appliqué pour des tensions négatives. En revanche le courant n'évolue pas en fonction du champ électrique imposé pour des tensions positives. Ce comportement est présenté sur la figure 4.11.

De -2 à 12  $\text{kV.cm}^{-1}$ , le courant mesuré est quasi-indépendant de la tension de po-

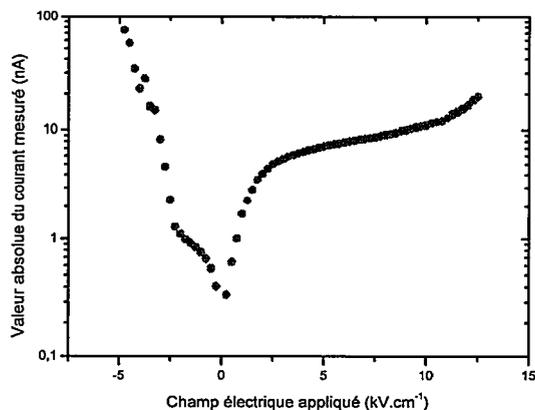


FIG. 4.11 – Réponse sous irradiation ( $^{60}\text{Co}$ ) de l'échantillon A050307 sur lequel un contact bloquant a été réalisé

larisation. C'est donc dans cette plage de mesure que nous avons réalisé les mêmes tests de réponse que ceux réalisés pour les contacts ohmiques. Dans ce cas, quelle que soit la tension de polarisation appliquée, la réponse obtenue est toujours une réponse en créneaux (Fig. 4.12) sans les phénomènes transitoires de stabilisation du photo-courant et d'injection rencontrés pour des contacts ohmiques dont la tension de polarisation n'a pas été optimisée.

Durant le reste de cette étude nous avons choisi de travailler avec des contacts bloquants puisque ces derniers permettent d'améliorer le rapport signal sur bruit et ne présentent pas de phénomènes instables lors de l'allumage et lors de la coupure de l'irradiation. De plus le signal obtenu est reproductible comme le présente la figure 4.12. Ce point est crucial puisqu'il détermine la possibilité d'utiliser ou non les détecteurs réalisés pour des applications de détection des rayonnements.

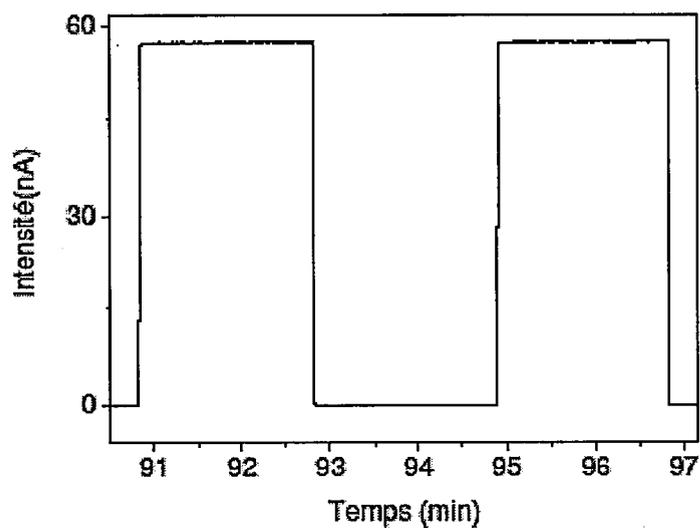


FIG. 4.12 – Réponse sous irradiation ( $^{60}\text{Co}$ ) de l'échantillon A050307 sur lequel un contact Schottky a été réalisé

### 4.3 Appréciation de la résolution en énergie des détecteurs

Afin d'évaluer la résolution en énergie des détecteurs, différentes techniques ont été mises en place mettant en jeu des sources d'excitations différentes et seront présentées au cours de cette section. Cette résolution est obtenue en mesurant la quantité de charges déposées dans la chambre solide à ionisation en diamant comme décrit dans la section précédente. Ceci permet d'apprécier l'homogénéité de la réponse suivant l'endroit où a lieu l'interaction. Il s'agit donc d'une technique déterminante afin d'évaluer l'homogénéité du diamant. À partir de l'efficacité de collecte de charges (CCE) et en utilisant le théorème de Hecht, il est possible de remonter au produit  $\mu \cdot \tau$  et donc aux propriétés de transport du matériau indépendamment du champ électrique appliqué. Le tableau 4.1 présente les valeurs de ce produit obtenus par Isberg [126] et al. sur des détecteurs en diamant commerciaux.

Épaisseur de l'échantillon $\mu\text{m}$	$\mu_{e^-} \cdot \tau_{e^-}$ ( $10^{-6}\text{cm}^2/\text{V}$ )	$\mu_{h^+} \cdot \tau_{h^+}$ ( $10^{-6}\text{cm}^2/\text{V}$ )
690	1700	650
496	3300	1400
550	1700	700

TAB. 4.1 – Produits  $\mu \cdot \tau$  reportés en 2004 par Isberg et al. sur des échantillons monocristallins commerciaux

Par la suite, la distance de collecte des charges ( $d_{cc}$ ) définie par :  $d_{cc} = \mu \cdot \tau \cdot E$  détermine la sensibilité des détecteurs et permettra la sélection des conditions de croissance des couches monocristallines. L'optimisation de ces dernières vont permettre de réaliser des détecteurs présentant une efficacité de collecte de charges de 100 %.

#### 4.3.1 Système d'acquisition

Différents systèmes d'acquisition ont été utilisés afin d'évaluer la CCE de chacun des détecteurs réalisés avec des contacts bloquants.

#### Présentation de la chaîne de mesure

La chaîne de mesure utilisée [124] pour traiter le signal est composée de différents éléments (Fig. 4.13) :

- Une alimentation haute tension afin de polariser le détecteur.
- Un pré-amplificateur à contre-réaction de type CANBERA 2003BT à collecte de charges dont le but est de récupérer la charge délivrée à chaque ionisation. Le signal issu du pré-amplificateur est une impulsion dont l'amplitude est proportionnelle à l'énergie cédée au détecteur.

## Appréciation de la résolution en énergie des détecteurs

- Un amplificateur de type ORTEC 672 modulant le signal et l'amplifiant jusqu'à ce que ce dernier entre dans la plage de fonctionnement de la carte d'acquisition.
- Une carte informatique multi-canal composée de 2048 canaux. Elle compte le nombre d'impulsions en les classant par canaux d'énergie selon leurs amplitudes respectives variant de 0 à 10 V. Le spectre obtenu représente le nombre de coups détectés en fonction de l'énergie correspondant à un canal de la particule ionisante.

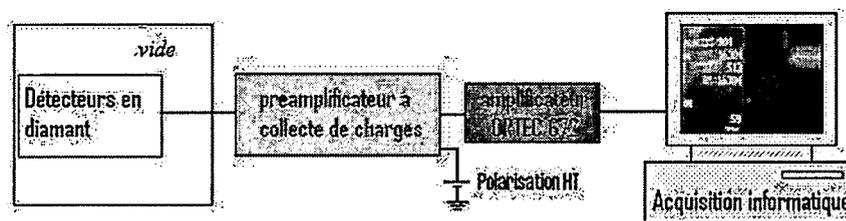


FIG. 4.13 – Principe de la chaîne d'acquisition pour la mesure de l'efficacité de collecte des charges

Un programme permet de mettre en forme les signaux récupérés par la carte d'acquisition. Après chaque mesure une diode PIN permet de calibrer en énergie la chaîne de mesure c'est à dire de faire correspondre à chaque canal une valeur d'énergie.

### Spécificités en fonction de l'excitation retenue

Le premier type d'irradiation retenue pour la création de paires électrons trous est l'irradiation par des particules alpha issues d'une source d' $^{241}\text{Am}$ . Les particules sont émises de façon spontanée et il est impossible de déclencher une mesure synchronisée sur l'émission d'une particule. C'est la raison pour laquelle la carte d'acquisition est munie d'un échantillonneur bloqueur permettant de prélever à intervalle de temps régulier le signal.

La seconde source d'excitation est une lampe Xénon pulsé émettant dans l'UV entre 225 et 1100 nm qui autorise la création de paires électron-trou dans le détecteur. Un filtre est placé à la sortie de la lampe permettant de ne laisser passer que les longueurs d'onde dont l'énergie est supérieure à l'énergie du gap du diamant. L'avantage de ce dispositif sur le précédent est que la lampe au deutérium peut émettre une impulsion à intervalle de temps périodique. Ainsi il est possible de déclencher la mesure de manière synchrone avec l'impulsion lumineuse.

Enfin le dernier dispositif utilise une source de protons accélérés sous 20 kV et ayant une énergie de 2,58 MeV. Ce type d'excitation sera utilisé pour mesurer la réponse des diamants par Ion Beam Induced Current (IBIC) en collaboration avec l'université de Guilford (Surrey). La profondeur de pénétration des protons est de l'ordre de la dizaine de microns donc bien inférieure à la l'épaisseur des échantillons étudiés. Le spot peut être dévié le long des axes X-Y permettant d'obtenir

## Appréciation de la résolution en énergie des détecteurs

la valeur d'efficacité de collecte des charges en divers points de l'échantillon et de réaliser une cartographie en CCE de ce dernier. En utilisant le logiciel OMDAQ il est alors possible de moyenner l'ensemble de ces CCE afin d'obtenir une valeur moyenne sur l'ensemble de l'échantillon et également d'obtenir une image de la CCE suivant une échelle linéaire de couleur.

## Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes

Les différentes méthodes présentées permettent de déterminer la CCE des échantillons. Dans cette partie nous nous proposons d'étudier la corrélation entre les mesures effectuées sous un flux de particules alpha avec celles mesurées sous UV provenant de la lampe Xénon (Fig. 4.14).

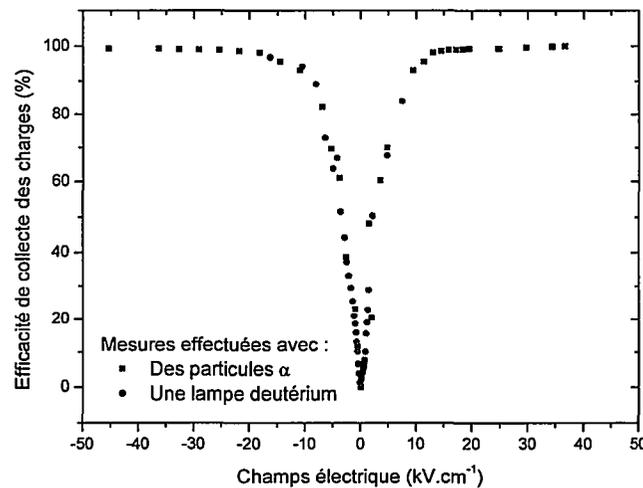


FIG. 4.14 – Comparaison des techniques de mesure de l'efficacité de collecte des charges sur un échantillon monocristallin

Les deux méthodes donnent toutes les deux une valeur de collecte de charges de 100 % sous fort champ électrique. À plus faible champ il apparaît que les deux méthodes donnent les mêmes valeurs de CCE aux incertitudes de mesure près. Sur ce graphique l'intérêt de l'excitation par la lampe UV apparaît pour les mesures effectuées sous faible champ électrique. Dans ce cas la précision obtenue avec la lampe UV est supérieure à celle obtenue en irradiant les échantillons avec des particules alpha. En revanche les particules alpha permettent quand à elles de travailler sous plus fort champ puisque le nombre de porteurs photo-générés est beaucoup plus faible : le phénomène de claquage dû à un trop fort courant traversant l'échantillon intervient pour de plus hautes valeurs de polarisation.

### Réponse en fonction de la nature du matériau choisi

Lors de cette étude, nous avons mesuré sur un premier lot d'échantillons de diamant la réponse de ces derniers en fonction de leur nature (Fig. 4.15). Une seconde mesure a été effectuée sur un second lot d'échantillons dont un échantillon monocristallin réalisé au laboratoire après optimisation des paramètres de croissance (A140605). Ses performances ont été mises en regard de celles d'un échantillon polycristallin intrinsèque réalisé par CVD (Airix 6), d'un échantillon naturel (A06) et d'un monocristal intrinsèque commercial réalisé par CVD (T7) (Fig. 4.16).

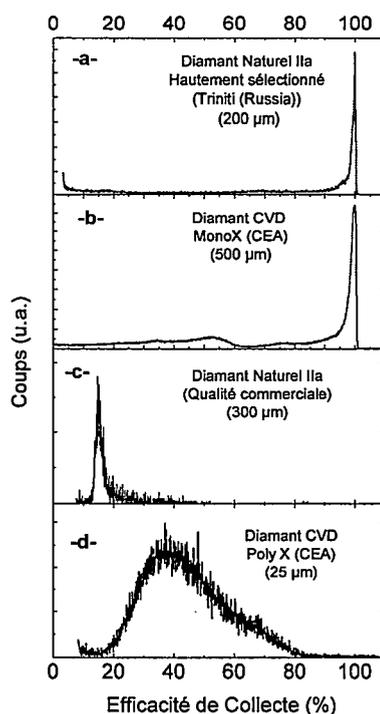


FIG. 4.15 – Comparaison de l'efficacité de collecte des charges en fonction de la nature de l'échantillon sous flux de particules alpha

La CCE est de 100 % pour les deux échantillons monocristallins contre 0,4 % seulement pour l'échantillon polycristallin justifiant l'intérêt du diamant monocristallin pour des applications de spectroscopie par exemple pour lesquelles, il est nécessaire de discriminer l'énergie des particules incidentes. Le diamant monocristallin d'origine naturelle présente une CCE de 6.8 %. La diminution de la CCE s'explique par la présence de défauts localisés dans le matériaux Il est à noter que la plupart des échantillons naturels testés ne permettent pas la détermination de leurs CCE du fait de leurs très faible résolution. Tout l'intérêt du développement

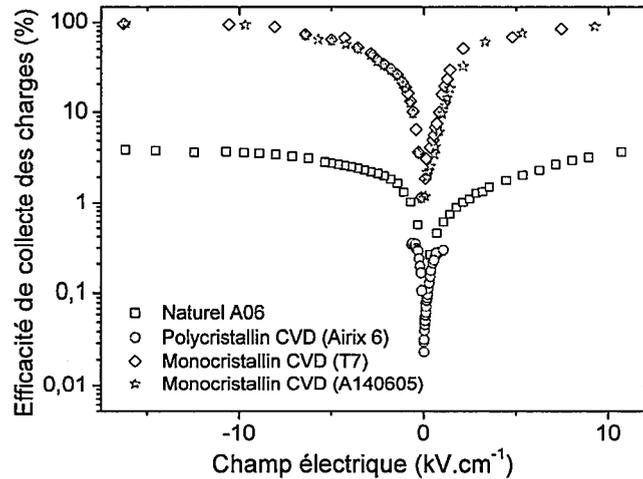


FIG. 4.16 – Comparaison de l'efficacité de collecte des charges en fonction de la nature de l'échantillon par excitation UV pulsée

technologique du diamant monocristallin synthétique réside dans la possibilité de fabriquer de manière reproductible et à faible coût des diamants présentant des efficacités de détection de 100 %.

### 4.3.2 Imagerie de l'homogénéité des propriétés de détection sous faisceau de protons

Pour cette étude une cartographie de l'efficacité de collecte des charges (CCE) ainsi que les temps de montée pour chaque échantillon ont été évalués par création de charges induites sous faisceau de protons (IBIC [134] [135])  $H^+$  d'énergie 2,582 MeV à l'université de Guilford (Surrey). La cartographie réalisée à l'aide d'une table X-Y permet de déplacer l'échantillon suivant un plan formé par ces deux directions. Le faisceau de protons incidents est focalisé de manière à ce que ce dernier soit le plus fin possible (généralement  $100 \mu m^2$ ) afin d'obtenir la meilleure résolution possible pour les cartographies. Ces protons sont arrêtés dans  $35 \mu m$  de diamant comme le montre la figure 4.17 réalisée à l'aide du logiciel de calcul SRIM.

Toutes les mesures ont été effectuées à 300 K. Du fait du montage utilisé, lorsque la polarisation appliquée est positive, le signal détecté est principalement dû aux trous en revanche, ce dernier est principalement dû aux électrons lorsque la polarisation est négative.

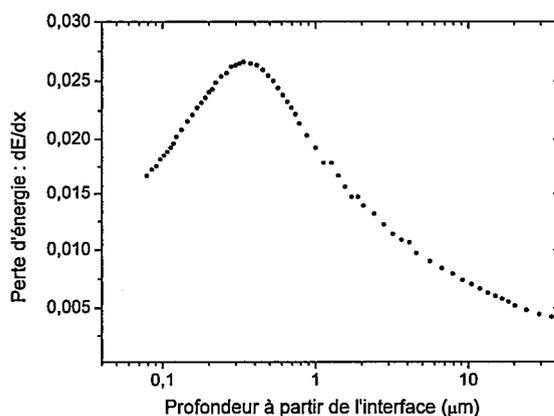


FIG. 4.17 – Courbe de perte d'énergie d'un proton  $\text{H}^+$  d'énergie 2,582 MeV dans le diamant

### Réponse d'un échantillon en fonction de la polarisation

L'effet de la polarisation sur les échantillons a été testé par cette technique en particulier sur l'échantillon A170307 qui a été synthétisé après optimisation des conditions de croissance. La figure 4.18 présente l'évolution de l'efficacité de collecte ainsi que le temps de montée du signal de cet échantillon en fonction de la polarisation. Il apparaît clairement que les zones présentant les meilleures efficacités de collecte sont celles dont le temps de montée est le plus court. À mesure de l'augmentation de la polarisation, les porteurs de charges acquièrent une vitesse de plus en plus importante ce qui permet d'augmenter leur collecte. Ainsi à mesure de l'augmentation du champ électrique, de plus en plus de zones vont voir leur efficacité de collecte augmenter jusqu'à la valeur de polarisation de 250 V pour les deux types de porteurs. Dans ce cas, toutes les zones collectent 100 % des charges même celles qui apparaissaient comme moins sensible à faible polarisation.

Le temps de montée du signal est indépendant de la tension de polarisation appliquée et vaut 125 ns. Ce temps correspond à la durée que mettent les porteurs de charge pour atteindre l'électrode la plus proche qui se situe à  $35 \mu\text{m}$  de la surface irradiée (Fig. 4.17). Les variations de vitesse des porteurs ne seront alors pas perceptibles contrairement aux porteurs traversant tout le détecteur ( $400 \mu\text{m}$ ). À titre d'illustration, si la vitesse des porteurs passait de  $10^6 \text{ cm/s}$  à  $10^7 \text{ cm/s}$  la différence de temps de transit ne serait que de 3 ns.

La caractéristique la plus intéressante concerne le temps de transit du signal (Tab. 4.2) qui correspond au temps mis par un type de porteur pour traverser l'épaisseur de l'échantillon. Lorsque la polarisation augmente, la vitesse des porteurs augmente de façon linéaire. Par conséquent le temps de transit diminue également de façon linéaire et ceci jusqu'à ce que la vitesse de saturation des porteurs

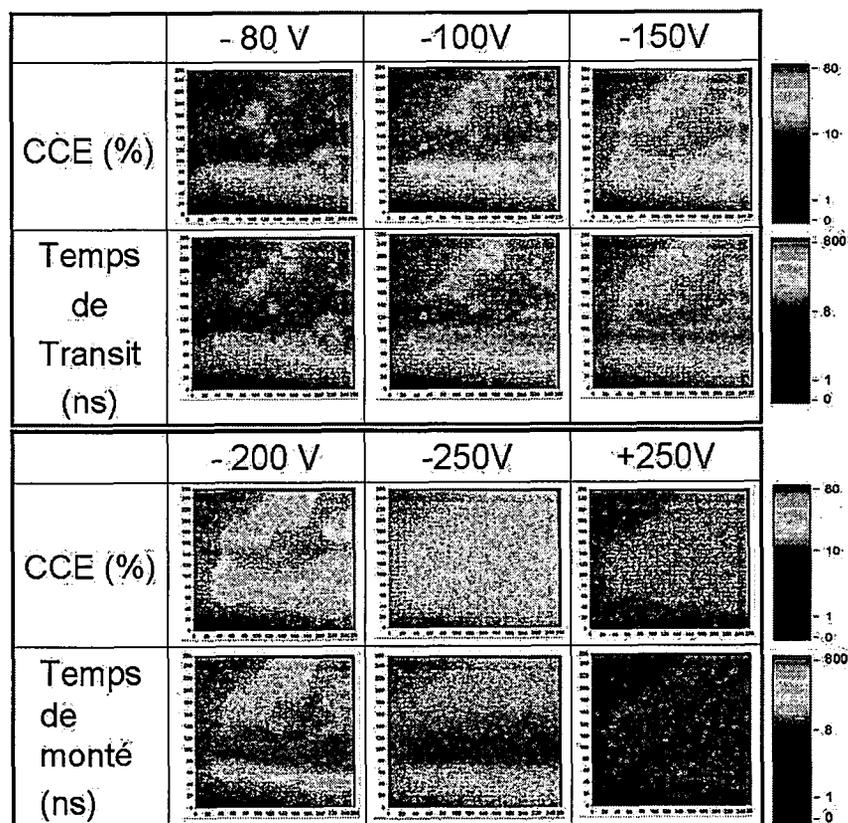


FIG. 4.18 – Cartographie de l'efficacité de collecte des charges et du temps de transit de l'échantillon A170307 en fonction de la polarisation

Polarisation (V)	CCE (%)
-80	16
-100	22
-150	64
-200	84
-250	94
-275	94
+200	94
+250	100

TAB. 4.2 – Mesure de l'efficacité de collecte des charges de l'échantillon A170307 sous flux d' $H^+$  en fonction de la polarisation

soit atteinte. Dans ce cas, le temps mis par les porteurs pour transiter correspond au temps minimum de transit autorisé par l'échantillon. La figure 4.19 montre bien que le temps de transit des porteurs diminue de manière linéaire en fonction de la polarisation. Lors de ces tests la polarisation négative n'a pas été augmentée suffisamment pour atteindre la vitesse de saturation des porteurs. En revanche

pour une polarisation de +200 ou de +250 V, le temps de transit des porteurs est constant et vaut 32 ns. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus dans le paragraphe suivant concernant les propriétés de transport des porteurs. Cette étude a montré pour ces mêmes conditions de croissance, que la mobilité des trous est supérieure à celle des électrons expliquant le temps de transit plus faible de ces derniers.

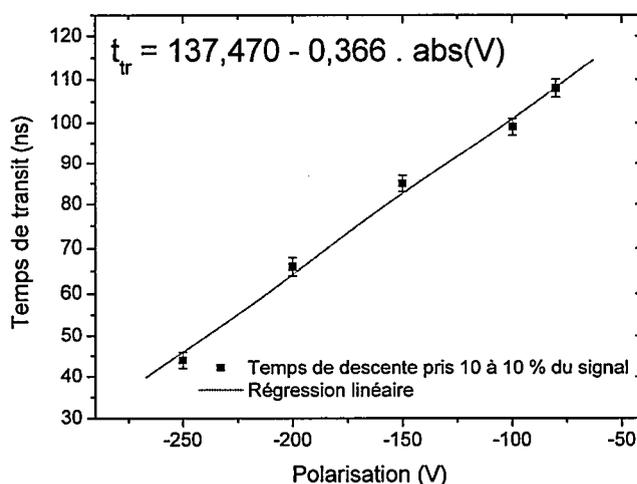


FIG. 4.19 – Évaluation du temps de transit de 10 à 10 % du signal en fonction de la polarisation négative appliquée à l'échantillon

### Étude de la tenue au rayonnement des détecteurs

Après avoir caractérisé les échantillons pour de faibles doses de protons  $H^+$ , l'étude s'est alors portée sur l'effet d'une forte fluence intégrée sur la réponse en CCE. Les valeurs des doses souhaitées se sont basées sur des travaux réalisés sur du diamant polycristallin [136]. Dans ce cas les doses étudiées allaient de  $10^{15}$  à  $10^{19} H^+.cm^{-2}$  et des différences de réponse ont pu être observées. Dans notre cas nous avons fait varier la dose de  $10^{12}$  à  $10^{16} H^+.cm^{-2}$  correspondant à un compromis entre un temps d'implantation raisonnable et des débits compatibles avec l'accélérateur utilisé.

Afin de déterminer le courant imposé en fonction des doses souhaitées, une durée d'implantation raisonnable ainsi qu'une suffisamment longue exposition de manière à ne pas commettre une erreur trop importante, le temps d'exposition a été calculé par la formule suivante :

$$t_{expo} = \frac{e \cdot S_{scan}}{I} \quad (4.22)$$

I est le courant en sortie de la cage de Faraday de l'accélérateur,  $S_{scan}$  la surface de balayage demandée,  $e$  la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) et  $t_{expo}$  le temps pendant lequel l'échantillon sera irradié. Par la suite à l'aide du logiciel SRIM, le nombre de dislocations engendrées dans le détecteur en diamant a été calculé pour chaque valeur de dose réalisée. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le tableau 4.3.

Dose ( $H^+ \cdot cm^{-2}$ )	Courant (nA)	Lacunes créées
$10^{16}$	9,6	$2,5 \cdot 10^{12}$
$10^{15}$	0,95	$2,7 \cdot 10^{11}$
$10^{14}$	0,21	$2,6 \cdot 10^9$
$10^{13}$	0,02	$2,1 \cdot 10^9$
$10^{12}$	0,02	$2,4 \cdot 10^8$

TAB. 4.3 – Implantations réalisées dans l'échantillon A290306 et évaluation du nombre de lacunes créées

L'étude de tenue aux rayonnements a été effectuée volontairement sur un échantillon ayant une CCE  $\leq 100$  %. Les autres étant réservés pour des mesures ultérieures de détection.

Avant irradiation, l'échantillon a été caractérisé en efficacité de collecte de charge et a montré une efficacité de collecte optimale uniforme sur l'ensemble de la zone balayée et égale à 25 % pour une polarisation de 1 kV (Fig 4.20).

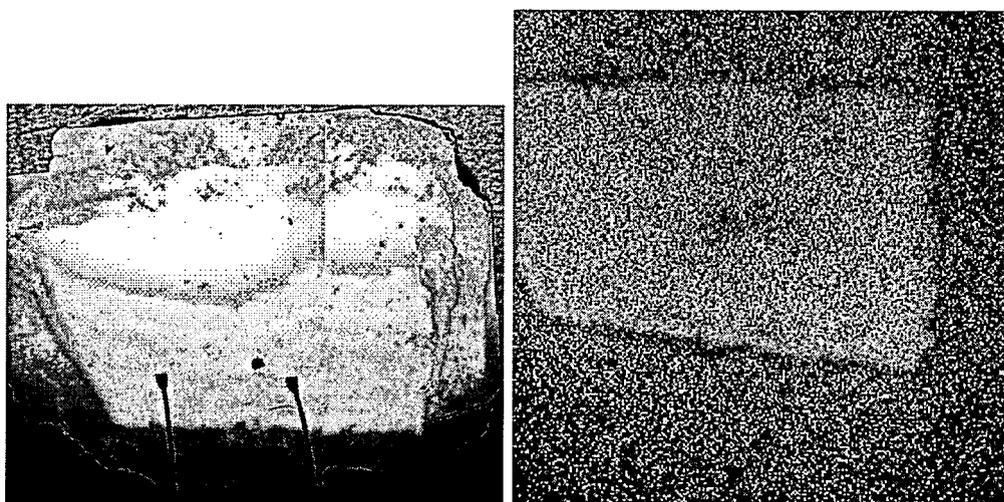


FIG. 4.20 – Photographies des contacts et de la réponse en efficacité de collecte des charges de l'échantillon A290306b avant irradiation sous diverses doses

### Appréciation de la résolution en énergie des détecteurs

Les différentes zones où les doses ont été implantées sont repérées sur la figure 4.21. Sur celle-ci, l'efficacité de collecte des charges est représentée sur la même zone que la figure 4.20 avant implantation. Sur cette cartographie les zones où l'implantation a été supérieure à  $10^{15}$  sont facilement repérable puisque pour ces dernières aucune charge n'est collectée. En revanche pour des valeurs inférieures c'est à dire inférieure à  $10^{14}$ , l'efficacité de collecte n'a pas changé et est toujours égale à 25 %.

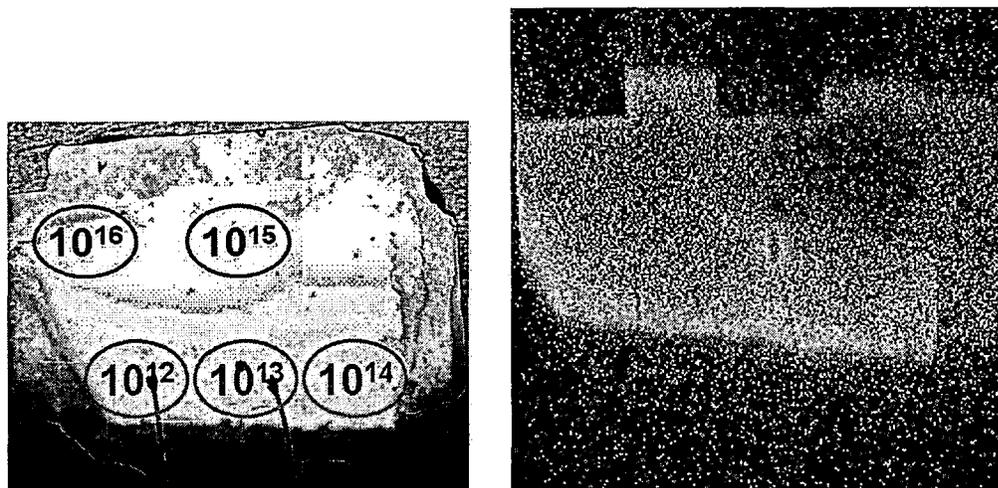


FIG. 4.21 – Photographies des contacts et de la réponse en efficacité de collecte des charges de l'échantillon A290306b après irradiation sous diverses doses

### Caractérisation par spectroscopie Raman

Après l'implantation, la réponse de l'échantillon par spectroscopie Raman confocale a été réalisée. Dans un premier temps, nous avons essayé de mesurer la réponse de A290306 sans enlever les contacts en jouant sur la profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon et en focalisant en dessous des contacts réalisés. Toutefois, le faible signal sortant de l'échantillon ne permettait pas de conclure sur l'effet de l'irradiation sur l'échantillon. Ainsi, ce dernier a été démonté puis nettoyé avant de réaliser à nouveau des mesures de spectroscopie Raman dans une zone irradiée et dans une zone neutre (Fig 4.22).

La zone non irradiée montre un diamant ne présentant aucune zone graphitique ni la présence de défauts. Son pic Raman principal est positionné à  $1331.7 \text{ cm}^{-1}$  et sa largeur à mi-hauteur vaut  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ . Dans la zone irradiée, le pic Raman s'est décalé et est maintenant positionné à  $1332.3 \text{ cm}^{-1}$  en revanche, sa largeur à mi-hauteur n'a pas évolué et vaut toujours  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ . Le décalage de pic Raman est dû à la présence de tensions internes dans le diamant. Ces tensions ont du être créées lors de l'implantation de l'échantillon par modification de la structure cristalline de ce dernier et la création de lacunes.

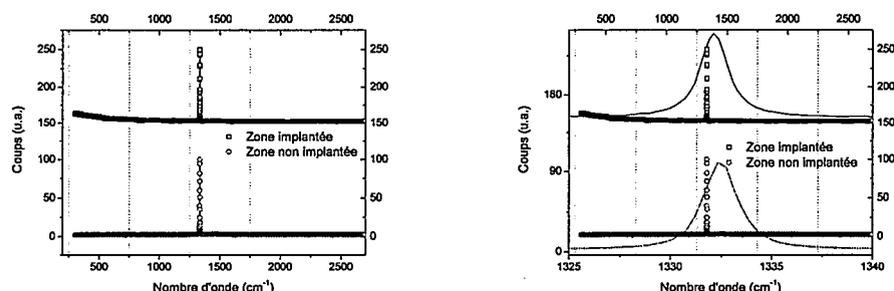


FIG. 4.22 – Caractérisation par spectroscopie Raman des zones implantées et non implantées

### Réponse en photo-luminescence

Cette expérience a été réalisée en collaboration avec le laboratoire LPQM (ENS Cachan). Le principe de cette expérience consiste à envoyer un rayonnement laser à 550 nm en le focalisant dans l'échantillon. Le signal revient par la suite en suivant par le même parcours optique. L'excitatrice à 550 nm est ensuite éliminée par le biais d'un filtre enfin la photo-luminescence de l'échantillon est détectée à l'aide d'un photo-multiplicateur. Le déplacement motorisé de l'échantillon via une table X-Y permet de réaliser des cartographies en fonction de l'intensité de photo-luminescence émise en chaque point sondé (Fig 4.23).

Lors de la cartographie d'une zone irradiée, il apparaît des spots carrés de différentes tailles allant de 1 X 1 à 30 X 30  $\mu\text{m}^2$  (Fig 4.24). Ces spots sont répartis de façon non uniforme au sein des zones irradiées. En dehors de ces zones, aucun spot n'a pu être observé soulignant le rôle de l'implantation quant à la création de ces derniers.

La répartition spectrale de la photo-luminescence du diamant a ensuite été étudiée (Fig 4.25) et permet de voir que les spots colorés sont dus à la présence de centres azotés dans le diamant. Le premier centre coupé en partie par le filtre optique utilisé émet à 575 nm et correspond au centre  $\text{NV}^0$  pour lequel des atomes d'azote interstitiels sont liés aux lacunes environnantes. Le second pic présent est situé à 637 nm et correspond au centre  $\text{NV}^-$  du diamant. Dans ce cas, une lacune du réseau cristallin est liée à un atome d'azote substitutionnel. La taille des spots s'explique par la présence en plus ou moins grande quantité des impuretés d'azote. Lors de l'irradiation des lacunes ont été créées et ont formé des complexes avec les atomes d'azote présents initialement dans le diamant. Si un recuit était effectué, les lacunes engendrées par l'irradiation devraient se relaxer et permettre de récupérer en partie les caractéristiques de l'échantillon avant irradiation.

L'étude portant sur le recuit sous ultra-vide à 1000 °C de l'échantillon est en cours de manière à suivre l'évolution en photo-luminescence de ces centres azotés

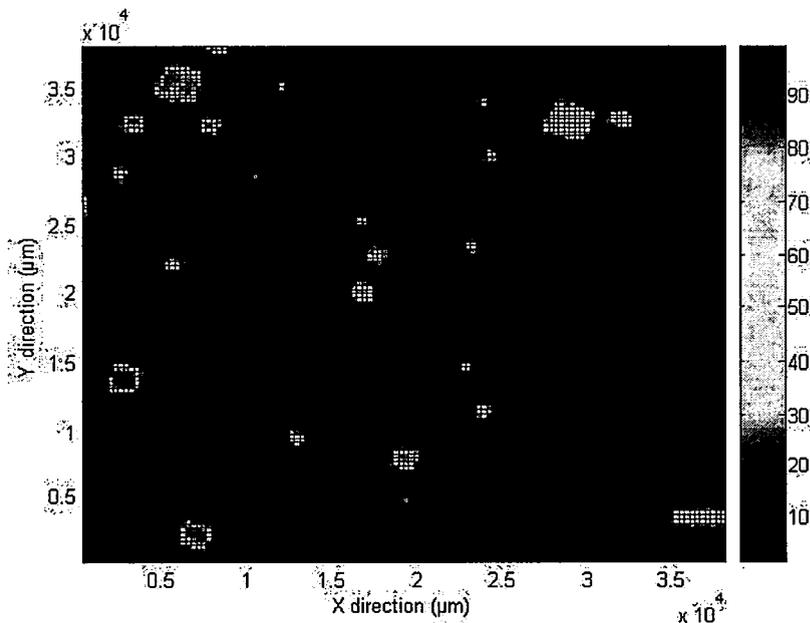


FIG. 4.23 – Exemple de photoluminescence d'un monocristallin au niveau d'une zone irradiée

ainsi que des propriétés de transport de cet échantillon à la suite de ce recuit.

### 4.3.3 Étude de l'influence des paramètres de croissance sur la réponse

L'étude des échantillons et de leurs propriétés électroniques va permettre de sélectionner les échantillons présentant les meilleures réponses et donc d'optimiser les paramètres de croissance. Pour ce faire, nous avons mesuré la CCE sur différents échantillons en fonction de la teneur en méthane introduit dans la phase gazeuse ou de la densité plasma utilisée lors de la croissance. Enfin l'intérêt d'incorporer volontairement des impuretés pendant la synthèse est également discuté et évalué.

#### Influence de la teneur en méthane injectée lors de la croissance

Afin de vérifier l'influence de la teneur en méthane sur les propriétés de transport et sur la résolution en énergie des détecteurs, des diamants monocristallins synthétisés avec différentes teneurs de méthane durant la croissance ont été réalisés au laboratoire en conservant les autres paramètres de croissance constants. La teneur en méthane injectée varie dans une gamme de concentration allant de 2 à 9 % dans la phase gazeuse. La puissance micro-onde injectée est de 500 W, la pression stabilisée à 240 mBar et la température de dépôt de 900 °C ce qui correspond à des conditions de croissance "standard". C'est-à-dire des conditions autour desquelles les paramètres de croissance peuvent être changés dans une large

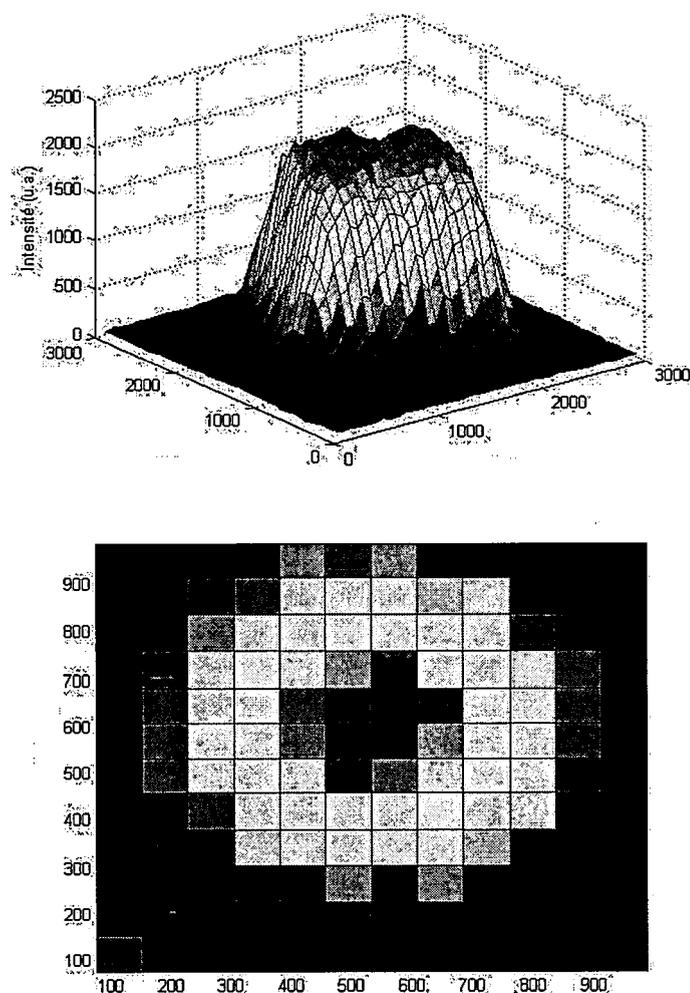


FIG. 4.24 – Zoom sur deux spots caractéristiques de la figure 4.23 ( d'une taille de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  sur la figure de gauche et de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  sur la figure de droite)

gamme tout en permettant l'accroche plasma ainsi que la croissance monocristalline. Les résultats des mesures de la CCE en fonction de la teneur en méthane sont présentés sur la figure 4.26.

Lorsque la concentration en méthane augmente, la CCE augmente également jusqu'à passer par un optimum puis rechute. Pour ces conditions de croissance, la plage de teneur en méthane permettant d'obtenir une réponse de détection convenable (supérieure à 90 % de CCE) pour les deux types de porteurs se situe entre 4 et 7 %. Lorsque la polarisation est positive, les porteurs de charge étudiés sont les trous et dans le cas contraire, il s'agit des électrons. Dans ces conditions de croissance, les électrons présentent une plus faible efficacité de collecte de charges que les trous ce qui signifie qu'il existe un plus grand nombre de pièges à électrons et /

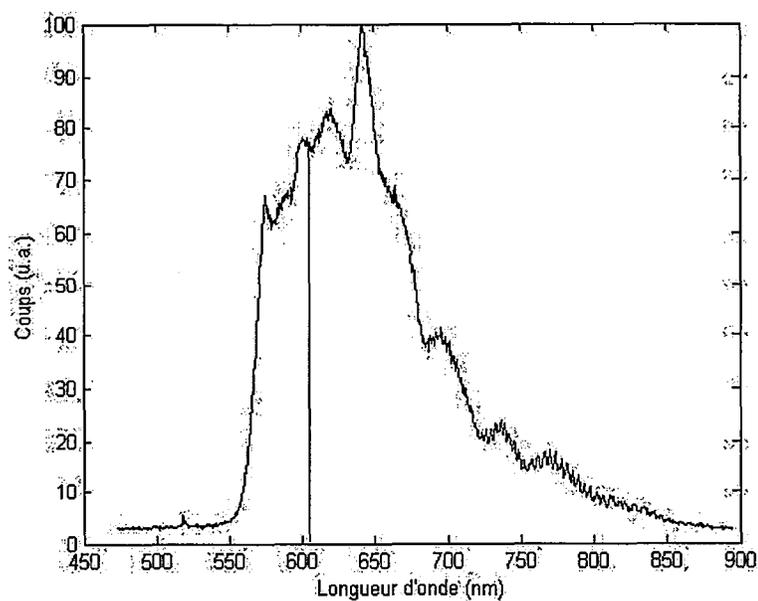


FIG. 4.25 – Spectre de photoluminescence du plus grand spot présenté sur la figure 4.24

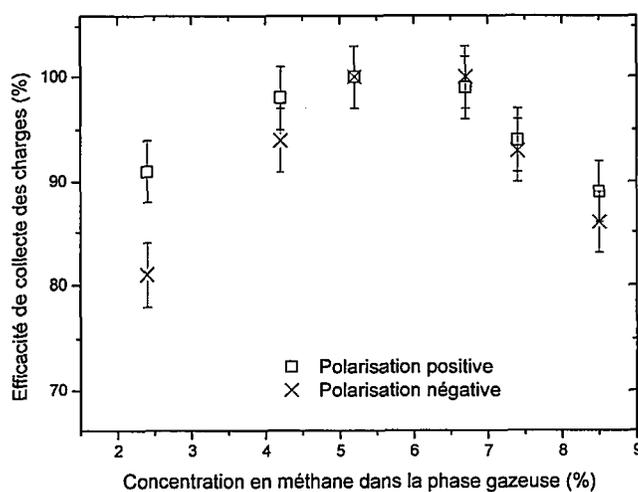


FIG. 4.26 – Évolution de l'efficacité de collecte de charges des détecteurs en fonction de la teneur en méthane injectée dans la phase gazeuse

ou que le nombre de centres de recombinaison à électrons est plus élevé que celui des électrons. Dans le chapitre 3, la qualité cristalline optimale des échantillons a été obtenue pour des teneurs en méthane proche de 5-6 %. Ce résultat montre

que la qualité cristalline des échantillons mesurée par spectrométrie Raman est bien corrélée avec les mesures de CCE. Ainsi, il serait possible de sélectionner directement les échantillons après croissance à partir de leur spectre Raman.

### Influence de la densité plasma

Dans un second temps l'influence de la densité plasma sur la qualité de détection des échantillons synthétisés a été étudiée en faisant varier la puissance micro-onde de 500 à 700 W en conservant les autres paramètres constants. La concentration de méthane employée est de 2,4 %, la pression de 240 mBar et la température de 920 ° C. Sur la figure 4.27 est présentée l'évolution de la CCE en fonction de la puissance micro-onde utilisée.

Lorsque la puissance augmente, la CCE des détecteurs augmente également jus-

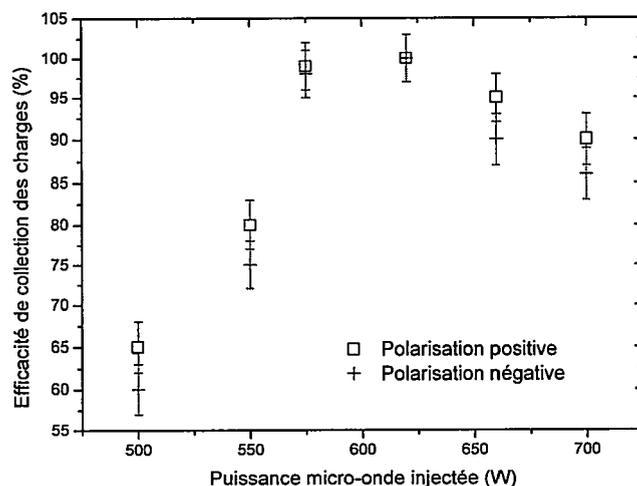


FIG. 4.27 – Évolution de l'efficacité de collection de charges des détecteurs en fonction de la puissance micro-onde employée

qu'à atteindre un maximum comme observé pour la concentration en méthane. Toutefois la perte d'efficacité de collecte de charges est moins sensible dans le cas de variations de la densité plasma que dans le cas de celles de la teneur en méthane (plus large gamme balayée). De plus, la CCE des porteurs de charges est quasiment identique quelle que soit la nature de ces derniers. En conclusion il apparaît que dans ces conditions de faibles teneurs en méthane, il vaut mieux opérer avec un plasma dense afin d'améliorer la CCE des détecteurs. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de la qualité cristalline des échantillons qui montrait que celle-ci était optimale pour des valeurs approchant les 620 W soit les plus hautes valeurs de collection étudiées ici.

### Influence de l'incorporation d'azote lors de la croissance

L'incorporation d'azote dans les films est connue pour diminuer de manière drastique les propriétés de transport du diamant. Dans cette partie nous avons réalisé un échantillon ne contenant pas d'azote et un autre en incorporant dans la phase gazeuse 0,8 % d'azote. Les autres échantillons qui nous ont servi à étalonner la vitesse de croissance n'étaient pas assez épais ou ont été détruits en grande partie lors du polissage et ne seront donc pas présentés dans cette partie. Les conditions de croissance retenues pour ces deux échantillons sont une pression dans le bâti de 240 mBar, une puissance de 580 W et une température de 920 ° C.

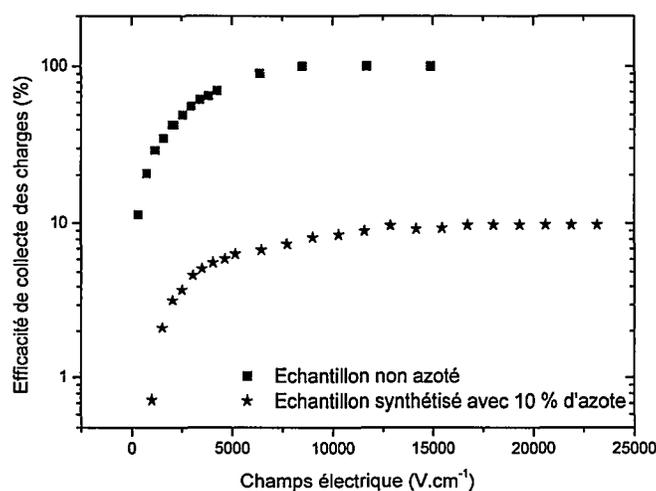


FIG. 4.28 – Évolution de l'efficacité de collecte de charges de deux détecteurs azoté et intrinsèque en fonction du champ électrique imposé

L'étude de la CCE en fonction du champ électrique (Fig. 4.28) fait apparaître pour l'échantillon contenant 0,8 % d'azote une valeur de CCE 10 fois plus faible que l'échantillon qui en est exempt. L'incorporation d'azote diminue les performances des échantillons en terme de sensibilité. C'est la raison pour laquelle la fabrication d'un matériau aussi pur que possible est recherché dans les applications de comptage et de spectrométrie. L'incorporation d'azote lors de la croissance des échantillons monocristallins sera abordée dans le chapitre 5 pour les études de rapidité des détecteurs et les applications de monitoring d'impulsions ultra-rapide [123].

## 4.4 Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

### 4.4.1 Présentation des systèmes d'acquisition et de la méthode retenue

Dans cette première sous-partie les systèmes d'excitation et de mesures employés à la mesure du temps de vol (Time Of Flight ou TOF) seront décrits ainsi que le principe de la mesure. De cette technique il est possible de déduire la mobilité des porteurs de charges ainsi que la durée de vie des porteurs de charges en couplant ces résultats avec les valeurs des produits  $\mu \cdot \tau$  obtenus par les mesures de CCE.

#### Les systèmes d'acquisition

Deux systèmes d'acquisition ont été mis en place comme pour la mesure de la CCE faite dans la section précédente : à savoir des particules alpha provenant d'une source d' $^{241}\text{Am}$  et un rayonnement impulsional UV monochromatique de longueur d'excitation égale à 220 nm :

- Dans le cas de l'excitation par des particules alpha, le système d'acquisition se compose d'un té de polarisation, d'un pré-amplificateur de courant de type ORTEC VT120 (gain de 200), d'un oscilloscope de type Lecroy 7300A (échantillonnage de 3 GHz) et d'une source de tension stable. Le montage expérimental est le même que celui décrit dans la section précédente (Fig. 4.3 et 4.29). En revanche, l'acquisition et le traitement des informations sont effectués différemment comme nous le verrons dans la sous-section suivante. L'avantage de cette technique est la faible quantité de paires électrons trous créées.
- La seconde technique utilisée met en jeu un oscilloscope sans l'utilisation de pré-amplificateur (Fig. 4.30). Ces mesures ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire IMO-IMEC (Université de Louvain, Belgique). Ceci est permis par la large création de paires électrons trous générés par le signal UV. Ainsi, sous faible polarisation il est aisé de recueillir le signal. Inversement sous forte polarisation, les forts courants traversant l'échantillon vont créer un court-circuit à des tensions de polarisation plus basses pour un même échantillon. Le dernier avantage de cette technique est de pouvoir synchroniser l'acquisition du signal avec le flux lumineux à l'aide d'une diode de référence en silicium. Enfin, en diminuant le taux de répétition il est possible de réduire les phénomènes d'accumulation de charges au niveau des électrodes ceux-ci ; sont rencontrés lors de l'utilisation de contacts bloquants sous faible champ électrique comme décrit précédemment.

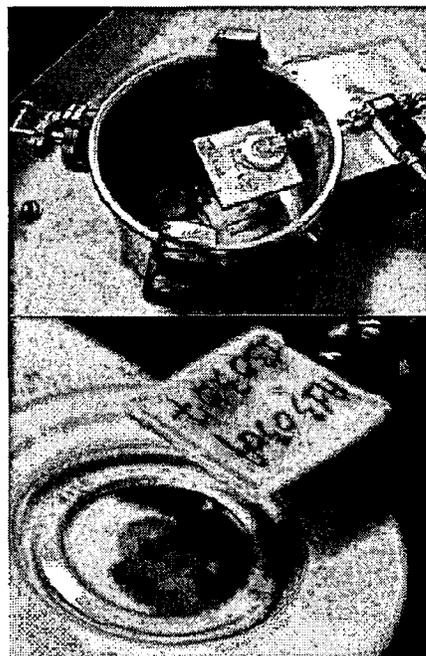


FIG. 4.29 – Montage de mesure du temps de vol utilisant les particules alpha

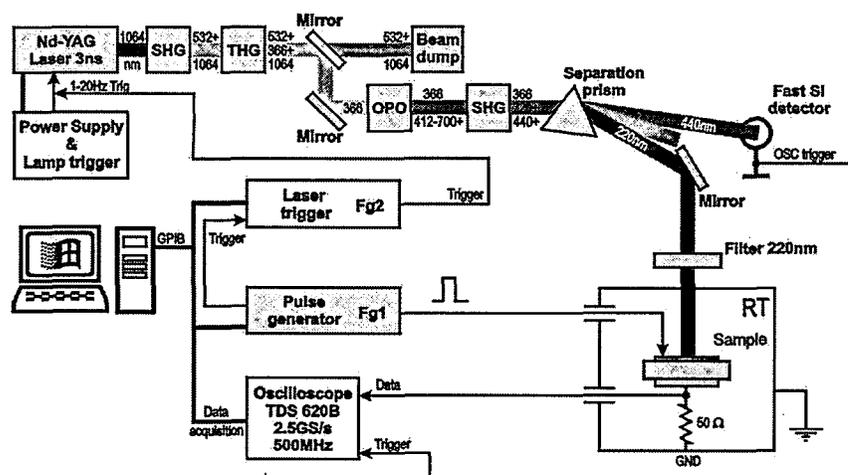


FIG. 4.30 – Montage de mesure du temps de vol utilisant une excitation monochromatique UV à 220 nm

### Principe et méthodologie de la mesure effectuée

Dans le cas d'une irradiation sous particules  $\alpha$ , les paires électrons trous sont générées dans le diamant à proximité de la face exposée et sont arrêtées dans les 15 premiers microns. Le tracé 4.31 représente directement les charges créées en fonction de la profondeur de pénétration de la particule. En effet, il suffit de diviser l'énergie de freinage de la particule par le nombre de paires électron-trou

### Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

par eV (13 dans le cas du diamant) et de multiplier cette valeur par la charge élémentaire.

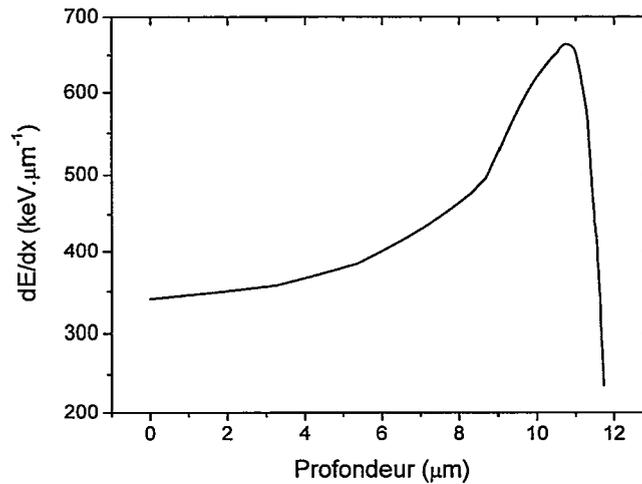


FIG. 4.31 – Courbe de perte d'énergie d'une particule alpha de 5,5 MeV dans le diamant (SRIM)

Sous l'effet du champ électrique appliqué les porteurs vont être entraînés vers une électrode ou l'autre suivant leur nature et le signe de la polarisation appliquée. Une partie des porteurs n'aura donc que 15 microns à parcourir avant d'être collectée par une électrode tandis que les autres auront environ 500 microns à traverser avant d'être collectés par l'autre électrode (en considérant des échantillons d'une épaisseur typique de 500 microns). À la suite de la création des paires, le signal se forme instantanément. Ainsi le début du signal observé sur l'oscilloscope et valable pour les deux types d'excitation va correspondre à la création des premières paires.

En utilisant la formule 4.2 il vient :

$$i = \frac{dQ}{dt} = q \cdot v \cdot E = q \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\Delta V}{L} \quad (4.23)$$

Si cette équation est ré-écrite pour chaque porteur pour une profondeur de création des paires de 15  $\mu\text{m}$  :

$$Q^{h^+} = q \cdot E \cdot \Delta V \frac{L-x}{L} \quad (4.24)$$

$$Q^{e^-} = q \cdot E \cdot \Delta V \frac{x}{L} \quad (4.25)$$

## Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

Sachant que la charge totale vaut :  $Q_{Tot} = Q_{h^+} + Q_{e^-}$  il est possible de distinguer trois situations :

- Dans un premier temps l'ensemble des porteurs va se mettre en mouvement avant de se recombiner. Dans ce cas la charge totale sera :  $Q_{Tot} = q \cdot E \cdot \Delta V$ .
- Dans un second temps les électrons créés à proximité de la cathode vont disparaître ainsi que leur charge associée. La profondeur de pénétration des  $\alpha$  étant de  $15 \mu\text{m}$  et la vitesse des porteurs dans le diamant de l'ordre de  $10^7 \text{ cm/s}$ , le calcul de ce transit nous montre qu'il n'excédera pas 150 ps.
- Par la suite seul le mouvement des trous contribuera au signal. Cette dernière représente 97 % du signal contre 3 % pour celle des électrons. Il est alors raisonnable de négliger la contribution des électrons au signal total et de ne pas prendre en compte l'étape précédente.
- En considérant l'absence de recombinaison et en utilisant un raisonnement analogue à celui de l'étape deux, il apparaît que le temps de disparition de l'ensemble des porteurs au niveau de l'anode est d'environ 150 ps. Au-delà sous l'hypothèse de l'absence de pièges dans le matériau, la charge collectée à cette électrode est nulle.

Le courant mesuré lorsque seuls les trous contribuent au signal peut être déduit à l'aide de la formule 4.23 et l'équation 4.17 appliquée aux trous et s'écrit alors :

$$CCE = \frac{\mu \cdot \tau \cdot E}{L} \cdot \left[ 1 - \exp\left(\frac{(x-L)}{\mu \cdot \tau \cdot E}\right) \right] \quad (4.26)$$

En combinant l'équation 4.26 avec 4.16 il vient que la valeur du courant mesurée à l'oscilloscope est constante et vaut :

$$I_{Tot} \approx I_{h^+} = \frac{Q_0 \cdot v}{L} \quad (4.27)$$

L'ensemble du processus de formation et de disparition des paires créées est présenté sur la figure 4.32.

Cette forme carrée du signal n'est vraie qu'en l'absence de recombinaison ou de piégeage des porteurs de charge. Dans le cas réel, les défauts vont modifier la forme de ce signal. Les centres de recombinaison vont modifier la hauteur du signal puisque ces derniers vont réduire le nombre de porteurs de charge. Le piégeage des porteurs a pour conséquence de modifier à la fois l'amplitude du signal mais aussi sa durée : ces centres agissent comme des lignes à retard. Les porteurs ré-émis arriveront décalés par rapport au signal. La somme de ces modifications fait que le signal obtenu peut différer grandement d'un signal carré (Fig. 4.33).

La méthode retenue pour déterminer de façon plus précise et reproductible le

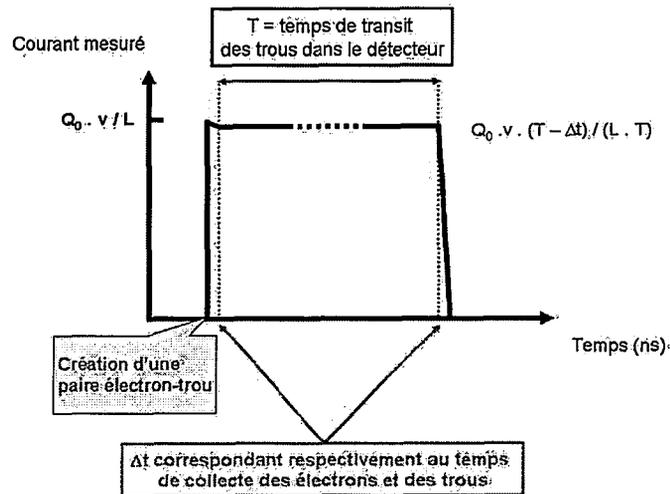


FIG. 4.32 – Évolution du courant parcourant le détecteur à la suite de la création d'une paire électron-trou

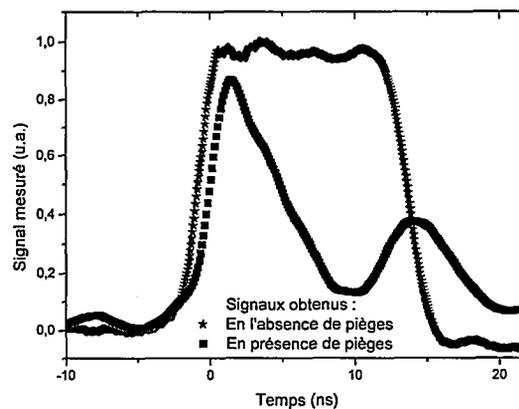


FIG. 4.33 – Signaux obtenus par la technique de temps de vol dans un échantillon contenant beaucoup de pièges (noir) et peu de pièges (rouge)

temps de transit des porteurs est la méthode des asymptotes qui sera utilisée pour toutes les mesures de temps de vol effectuée (Fig 4.34).

Enfin pour chaque polarisation, plusieurs impulsions sont enregistrées par l'oscilloscope puis traitées. La valeur finale du temps de transit présentée pour une polarisation est alors la moyenne des temps de transit calculés pour chaque tension et non la valeur moyennée de différents pulses pour une polarisation.

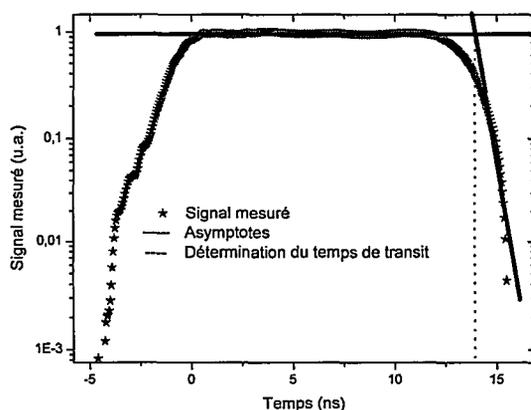


FIG. 4.34 – Détermination du temps de transit de la figure 4.33 pour l'échantillon exempt de pièges par la méthode des asymptotes

Après la détermination du temps de transit des porteurs pour diverses polarisations, la mobilité des porteurs est déduite (pour chaque polarisation imposée) par la formule suivante :

$$\mu = \frac{L^2}{V \cdot t_t} \quad (4.28)$$

L'ensemble de ce couple de valeurs donne un tracé de la mobilité de chaque type de porteur en fonction du champ électrique appliqué (Fig. 4.35). La mobilité diminue à mesure que le champs électrique appliqué augmente à cause de la vitesse de saturation des porteurs de charge au-delà d'un champ électrique critique.

À partir de ce tracé il est possible d'extraire la vitesse de saturation des porteurs ainsi que la mobilité à champ nul. Pour ce faire, pour chaque valeur de polarisation et de mobilité correspondante, la méthode des moindres carrés a été employée en ajustant ces paramètres dans la formule empirique suivante :

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + \frac{\mu_0 \cdot E}{v_s}} \quad (4.29)$$

L'évaluation de la mobilité lorsque la polarisation est faible est difficile à ajuster avec les valeurs expérimentales puisque dans ce cas, les porteurs n'ont pas atteint leur vitesse de saturation.

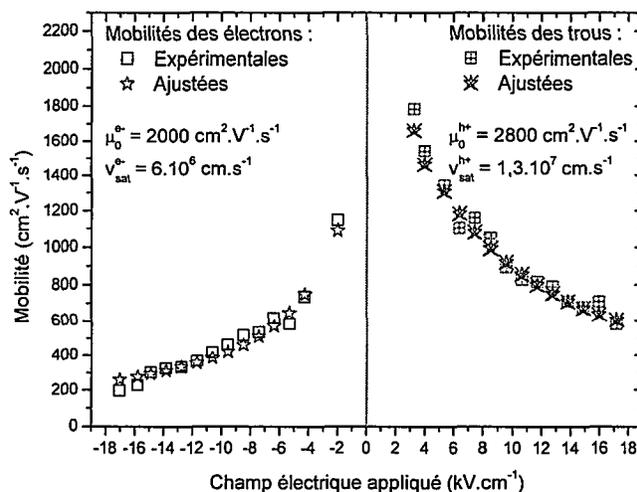


FIG. 4.35 – Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la polarisation sur un échantillon monocristallin synthétisé

#### 4.4.2 Étude de l'influence des paramètres de croissance et de la qualité cristalline sur la réponse

Après avoir étudié la formation du signal et la méthode de détermination de la mobilité des porteurs par la technique de temps de vol, nous allons nous intéresser à l'influence des paramètres de croissance et donc de la qualité cristalline des couches sur les valeurs de mobilités obtenues.

##### Influence de la nature de l'échantillon

Les mobilités de différents types d'échantillons (Tab. 4.4) ont été évaluées par la technique du temps de vol sous particules  $\alpha$  présenté dans la section précédente. Trois échantillons de type naturel ont été testés ainsi que l'échantillon polycristallin (AIRIX 6) et deux échantillons monocristallins réalisés par CVD. L'un étant d'origine industrielle (T7) tandis que le second a été synthétisé dans le cadre de cette étude.

Les échantillons naturels présentent une grande disparité quant à leurs propriétés de transport : l'échantillon A06 présentant les plus hautes et l'échantillon V32 les plus basses quel que soit le type de porteur considéré. Du fait des défauts cristallographiques présents dans le diamant polycristallin, ce dernier présente des mobilités de porteurs 3 fois plus faibles que le plus mauvais diamant naturel testé. En revanche, les diamants monocristallins synthétisés possèdent des caractéristiques de transport équivalentes à celles du meilleur diamant naturel testé. Ces résultats montrent qu'après optimisation des conditions de croissance, il est

Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

Origine		Naturel			Polycristallin	Monocristallin	
Nom		A06	A20	V32	AIRIX 6	A020307	T7
$v_{sat}$ ( $10^7$ cm/s)	électrons	1,2	0,8	0,47	1,6	0,72	0,51
	trous	0,78	0,8	0,25	4,3	0,39	1,3
$\mu_0$ ( $cm^2/V/s$ )	électrons	2035	1584	1033	504	2962	2001
	trous	3083	2090	1481	477	2288	2784

TAB. 4.4 – Propriétés de transport des diamants étudiés

possible de synthétiser des diamants monocristallins dont les caractéristiques de transport sont équivalentes à celles des meilleurs diamants naturels. Il n'est ainsi plus nécessaire de réaliser une sélection drastique des échantillons comme effectué actuellement sur les échantillons naturels.

**Influence de la teneur en méthane injectée lors de la croissance**

Comme pour la mesure de la CCE, l'influence de la teneur en méthane sur la mobilité des porteurs de charge a été testée pour un couple de paramètres de croissance constants (Fig. 4.36). Les paramètres de croissance retenus ont été fixés à une puissance micro-onde injectée de 500 W, une pression de travail de 240 mBar et une température de dépôt de 920 °C.

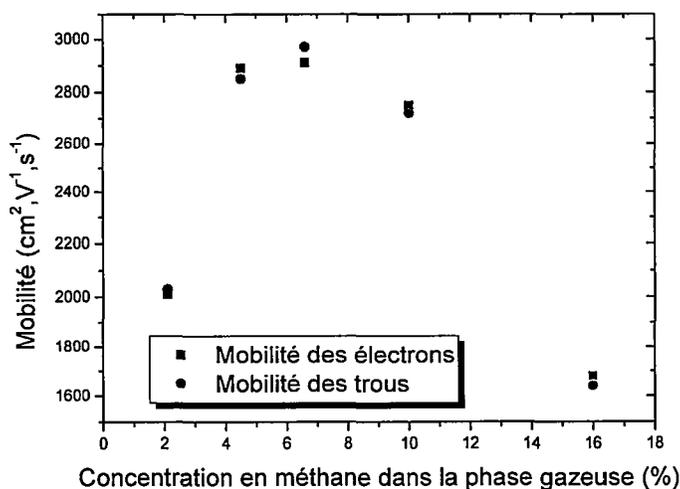


FIG. 4.36 – Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en méthane dans la phase gazeuse

Comme observé lors de la mesure de la CCE, cette combinaison de conditions de croissance semble correspondre à une meilleure mobilité pour les deux types

### Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

de porteurs pour des teneurs en méthane comprises entre 4 et 10 %. Les valeurs de mobilité semblent alors atteindre une sorte de plateau puis chutent de façon brutale lorsque les conditions de croissance s'éloignent de ces teneurs. Les valeurs de mobilité suivant ces conditions de croissance sont similaires pour les deux types de porteurs. La teneur de 5 % pour laquelle les mobilités sont les plus importantes et valent environ  $2900 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$  pour les deux types de porteurs.

En considérant les valeurs présentées et en se plaçant pour le plus haut couple de mobilité et de CCE, le calcul du temps de vie des porteurs (Tab. 4.5) permet de mettre en évidence la présence de pièges à trous en plus grand nombre que ceux des électrons puisque leur durée de vie est trois fois plus faible.

Temps de vie des porteurs	
Électrons	17 ns
Trous	5 ns

TAB. 4.5 – Temps de vie des porteurs sur un échantillon dont la teneur en méthane injectée dans la phase gazeuse a été optimisée

### Influence de la densité du plasma imposée

Dans un second temps nous avons voulu tester les propriétés de transport des échantillons en fonction de la densité plasma imposée lors de la croissance (Fig. 4.37). Pour ce faire la pression de travail a été fixée à 240 mBar, la concentration en méthane à 2,4 % et la température de dépôt à  $920^\circ \text{C}$ .

Une tendance similaire à ce qui a été observé pour la mesure de CCE est obtenue.

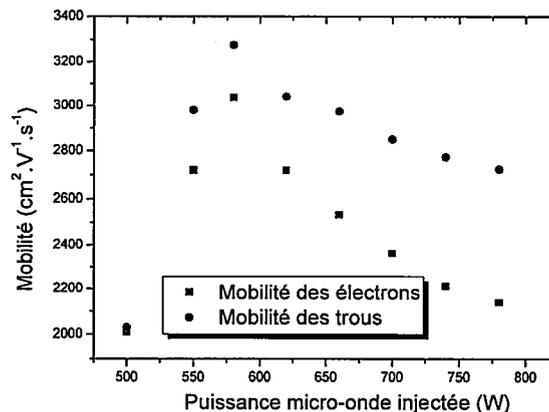


FIG. 4.37 – Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la puissance micro-onde injectée

### Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

Un optimum est atteint pour les valeurs de mobilité des deux types de porteurs lorsque les puissance micro-ondes injectées sont comprises entre 500 et 700 W. Dans ce cas et contrairement à ce qui a été observé en jouant sur la teneur en méthane, la mobilité des électrons est toujours plus faible que celle des trous. Après optimisation les plus fortes valeurs de mobilité sont atteintes pour une puissance injectée de 580 W. Dans ce cas, les mobilités mesurées atteignent  $3300 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  pour les trous et  $3000 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  pour les électrons.

En se plaçant de même suivant les conditions de croissance optimum et en calculant la durée de vie des porteurs de charge (Tab. 4.6), il vient que la durée de vie des deux types de porteurs est équivalente.

Temps de vie des porteurs	
Électrons	10 ns
Trous	10 ns

TAB. 4.6 – Temps de vie des porteurs sur un échantillon dont la puissance micro-onde injectée durant la croissance a été optimisée

### Influence de l'incorporation d'impuretés lors de la croissance

Dans un premier temps, nous avons testé l'influence de l'ajout d'azote sur les valeurs de mobilité des électrons et des trous. Les résultats de mobilité obtenus pour les deux échantillons testés sont présentés sur la figure 4.38. À partir de ces mesures, les valeurs de mobilité et de durée de vie des deux types de porteurs ont été déduites (Tab. 4.7) et leur rapport n'excède pas un facteur 1,5 alors que le rapport des durées de vie des porteurs chute lors de l'ajout d'azote dans la phase gazeuse d'un facteur  $10^4$ . Ce phénomène s'explique par la création de centres de recombinaisons ou de pièges en quantité équivalente pour les deux types de porteurs entraînant une chute de leur mobilité. Ces centres capturent les porteurs et réduisent ainsi leur durée de vie et donc leur distance de collecte des charges.

Teneur en azote (%)	Mobilité électronique	Mobilité des trous	Durée de vie des électrons	Durée de vie des trous
0	$2550 \text{ cm}^2/\text{V/s}$	$2050 \text{ cm}^2/\text{V/s}$	10 ns	9 ns
0,8	$1675 \text{ cm}^2/\text{V/s}$	$1600 \text{ cm}^2/\text{V/s}$	0,1 ps	0,2 ps

TAB. 4.7 – Évolution des propriétés de transport des porteurs en fonction de l'injection d'azote dans la phase gazeuse

Afin d'améliorer la qualité cristalline de l'oxygène a été ajouté dans la phase

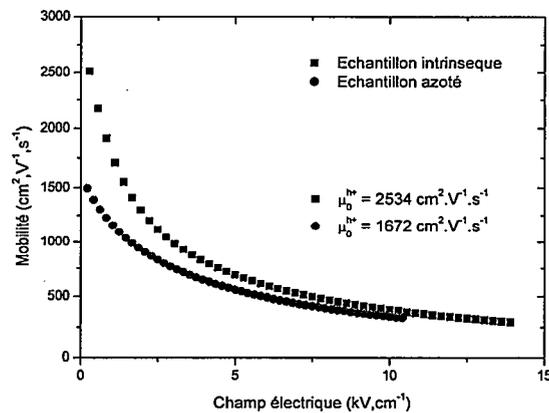


FIG. 4.38 – Comparaison de la mobilité des trous entre un échantillon intrinsèque et un échantillon azoté

gazeuse puis les mobilités des échantillons réalisés ont été évaluées (Tab. 4.8). Pour des teneurs en oxygène supérieures à 1 %, la température du substrat augmente énormément (jusqu'à 1000 °C) et dans ce cas, il n'est plus possible de synthétiser du diamant. C'est la raison pour laquelle nous n'avons pas pu injecter une plus grande teneur d'oxygène dans la phase gazeuse pour en étudier les conséquences sur les propriétés de transport. Lors de l'ajout d'oxygène, la mobilité des électrons reste quasi constante. En revanche, la mobilité des trous diminue fortement. Même si l'ajout d'oxygène dans la phase gazeuse permet pour des échantillons polycristallins d'améliorer la morphologie des faces ainsi que la qualité cristalline, celui-ci ajout ne permet pas pour ces conditions de croissance d'améliorer les propriétés de transport du diamant monocristallin.

Teneur en oxygène (%)	Mobilité électronique (cm²/V/s)	Mobilité des trous (cm²/V/s)
0	2625	2400
0,4	2425	1600
0,9	2250	1250

TAB. 4.8 – Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse

#### 4.4.3 Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température

L'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température a été suivie sur un échantillon monocristallin (A140605) élaboré au laboratoire. Dans

## Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

un premier temps les mobilités des porteurs ont été évaluées à température ambiante (Fig. 4.39).

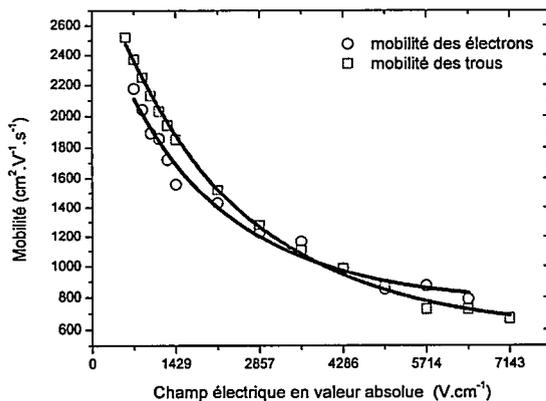


FIG. 4.39 – Évolution de la mobilité des porteurs à la température ambiante

La mobilité sous champ nul a été ajustée à  $2700 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  pour les électrons et à  $2400 \text{ cm}^2/\text{V/s}$  pour les trous. En couplant ces valeurs avec les mesures effectuées en CCE, cet échantillon présente une durée de vie pour les deux types de porteurs d'environ 13 ns.

La variation de la mobilité des porteurs en fonction de la température va dépendre de la nature des vibrations du réseau que nous allons résumer dans ce qui suit.

Ces vibrations quantifiées du réseau ou phonons obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Elles sont induites par le déplacement d'un ou plusieurs atomes du réseau autour de leur position d'équilibre. L'amplitude de l'onde dépendra de l'amplitude du déplacement de l'atome par rapport à sa position d'équilibre tandis que la fréquence de l'onde dépendra quant à elle du plus petit intervalle entre deux répétitions identiques du réseau cristallin. L'origine de ces déplacements est multiple et peut être due à une excitation optique à laquelle est soumise le matériau, à la relaxation de contraintes dans le matériau ou encore à l'agitation thermique que ce dernier subit. Dans ce cas, les vibrations thermiques du réseau sont des phonons excités thermiquement analogues aux photons émis par un corps noir chauffé.

Deux types de phonons sont distingués dans les solides : les phonons acoustiques et optiques. Les premiers ont lieu dans un réseau linéaire monoatomique et correspondent au déplacement des ondes sonores dans le réseau. Les phonons optiques sont présents dans les solides comportant plusieurs atomes par maille. Ainsi dans le diamant, les deux types de phonons pourront être rencontrés. Ceux-ci seront prépondérants ou non en fonction de la température étudiée. La présence d'im-

puretés dans le réseau cristallin modifie les modes de vibration du réseau et donc la réponse des phonons à une excitation [128]. La diffusion des phonons opérant à hautes fréquences est due à des défauts ponctuels de type impuretés, aux isotopes au  $^{14}\text{C}$  et aux joints de grains tandis que la diffusion des phonons opérants à basse fréquence est due à la taille des grains.

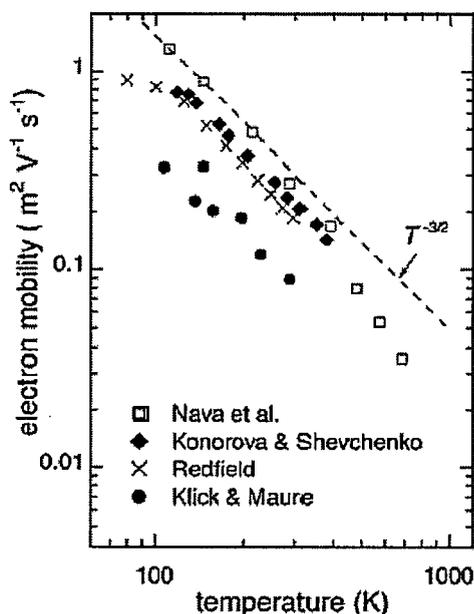


FIG. 4.40 – Évolution de la mobilité des électrons en fonction de la température

Des études sur des diamants monocristallins de haute pureté ont déjà été réalisées (Fig. 4.40) en mesurant la mobilité des deux types de porteur en fonction de la température. Ainsi, les modes d'excitation des phonons changent et il est alors possible de mettre en évidence la dépendance en température des propriétés de transport du diamant [125] [126] [127]. Ces études ont permis de montrer que pour une température de transition d'environ 350 K pour les deux types de porteur, le mode de transition passe du mode acoustique au mode optique pour des valeurs de température croissante. La dépendance en température de la mobilité suit la loi suivante :

$$\mu \propto T^\alpha \quad (4.30)$$

Le paramètre  $\alpha$  dépend du mode de vibration du réseau mis en jeu. Pour les phonons acoustiques, ce paramètre a été évalué à -1,5 et à -3 pour les phonons optiques [129]. Lors du déplacement sous champ électrique, les porteurs de charge interagissent plus ou moins avec les phonons du réseau. À mesure de l'augmentation de la température, les interactions électrons phonons augmentent et diminuent alors la mobilité des porteurs de charges puisque ces derniers vont soit créer soit annihiler un phonon lors de leur interaction avec le réseau.

### Évaluation des propriétés de transport des films monocristallin synthétisés

Afin de tester la diffusion des porteurs de charges et de vérifier l'absence d'impuretés, les valeurs de mobilité à champ nul de l'échantillon A140605 ont été testées dans une gamme de températures allant de 150 à 600 K (Figs. 4.41 et 4.42). La détermination du paramètre  $\alpha$  (Eq. 4.30) par la méthode des moindres carrés a permis d'évaluer ce dernier à -1,5 pour les trous et -1,4 pour les électrons pour des températures inférieures à 350 K correspondant au mode de diffusion acoustique. Pour les températures supérieures, le mécanisme dominant est la diffusion optique pour laquelle le paramètre  $\alpha$  a été ajusté à 2,8 pour les trous et à 3,2 pour les électrons. Ces valeurs sont en bon accord avec les prédictions théoriques (Fig. 4.40) pour des échantillons exempts d'impuretés [129]. La limitation des propriétés de transport observées dans cet échantillon est due aux limitations intrinsèques du matériau et non à la présence d'impuretés.

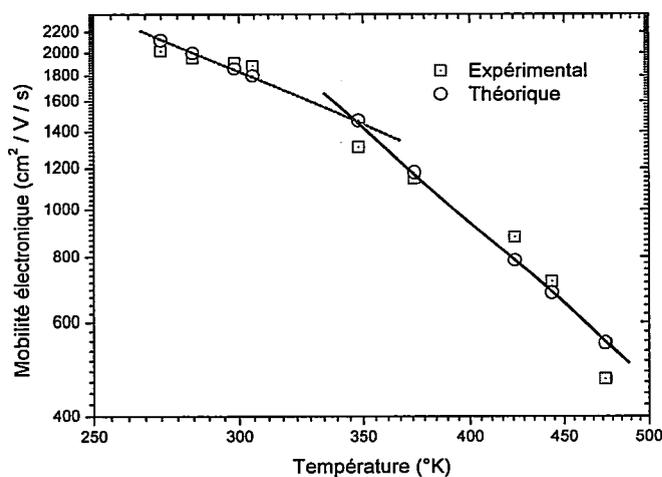


FIG. 4.41 – Évolution de la mobilité des électrons en fonction de la température

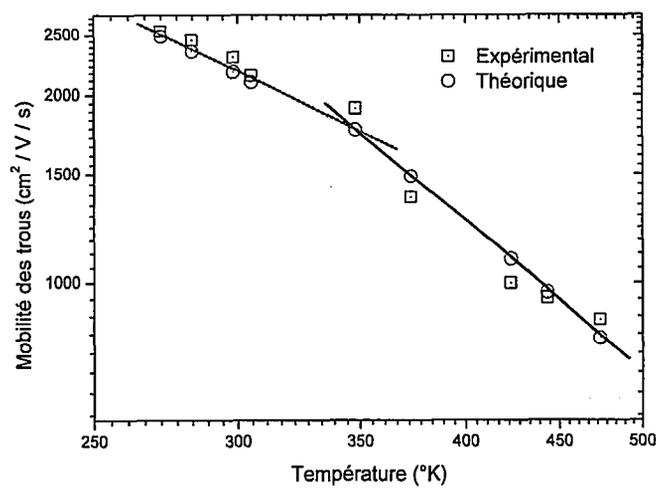
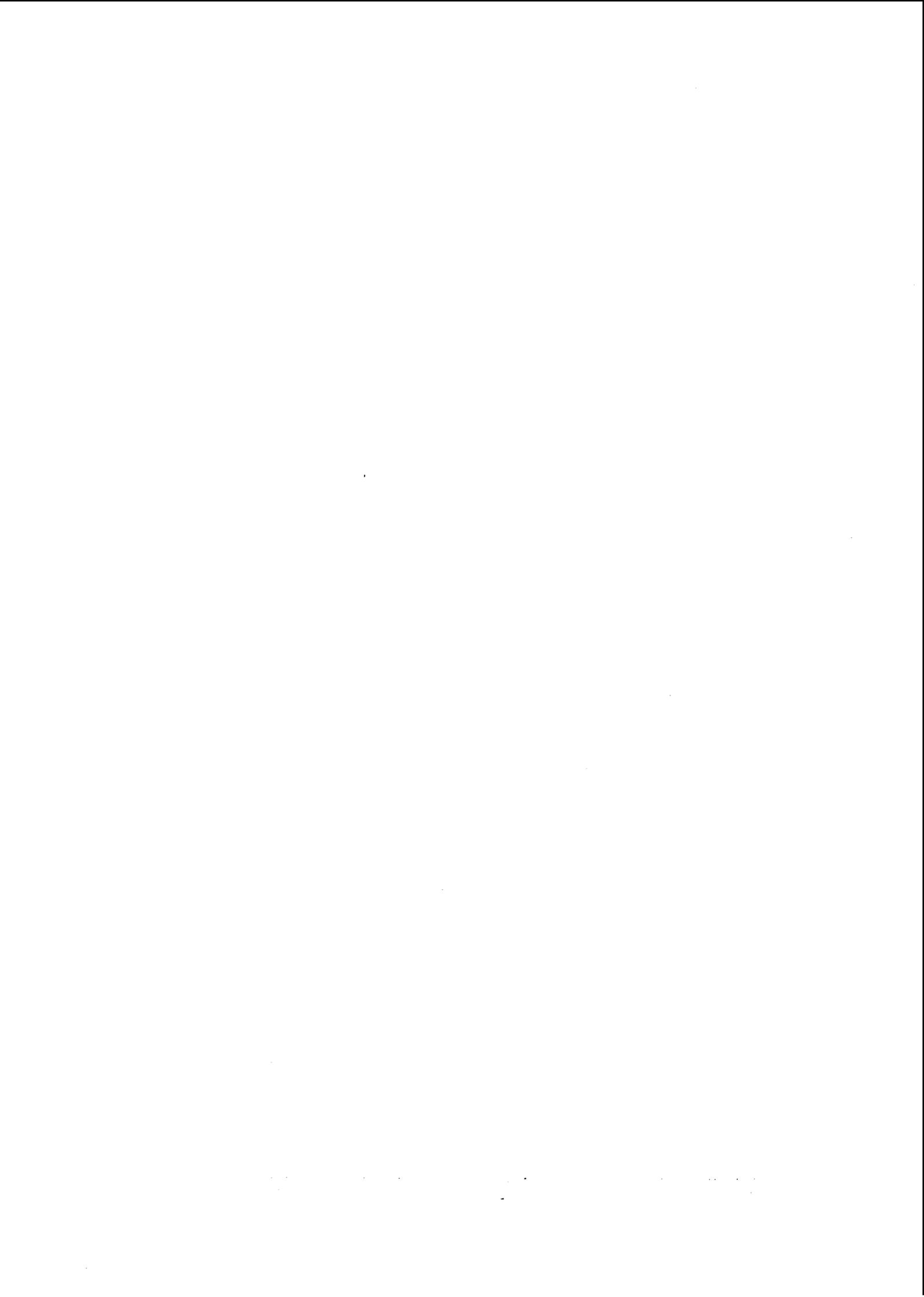
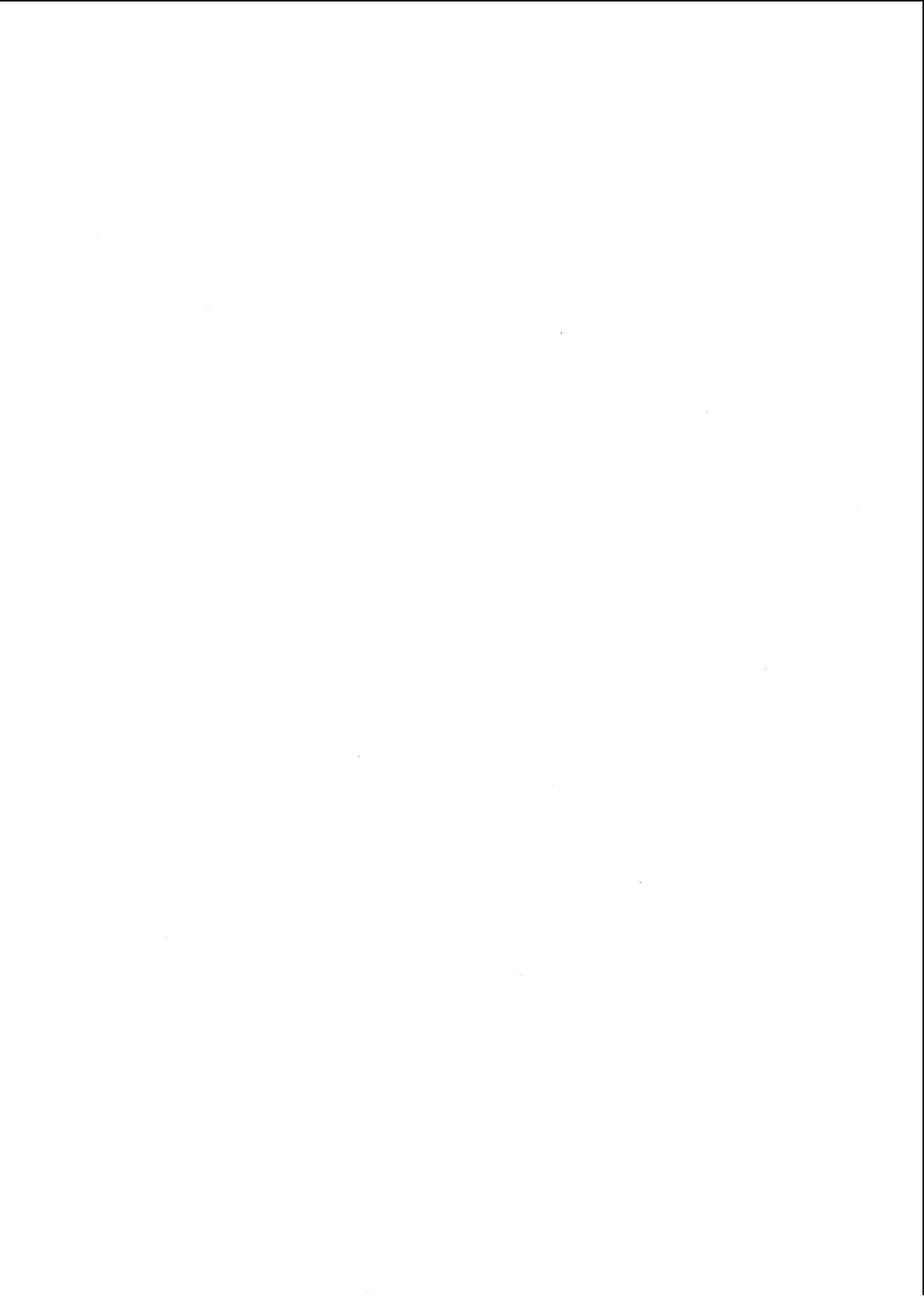


FIG. 4.42 - Évolution de la mobilité des trous en fonction de la température

## 4.5 Conclusion

L'étude de la réponse sous rayonnement des échantillons en fonction des contacts évaporés a mis en évidence deux types de comportement : un comportement ohmique lorsque les métaux évaporés de chaque côté de l'échantillon sont de même nature et un contact bloquant lorsque du nickel est évaporé sur une face de l'échantillon et de l'or sur l'autre côté. L'étude sous  $^{60}\text{Co}$  a démontré l'intérêt du contact bloquant puisque la réponse de ce dernier sous irradiation est indépendante du champ électrique appliqué. L'étude de la mobilité des porteurs a montré qu'après optimisation des conditions de croissance, il était possible d'atteindre des valeurs de mobilités sous champ nul allant jusqu'à  $3000 \text{ cm}^2/\text{V}/\text{s}$  ainsi que des vitesses de saturation de l'ordre de  $2.10^7 \text{ cm}/\text{s}$ . L'étude de la mobilité des porteurs en fonction de la température a montré une dépendance proche des prédictions théoriques pour un diamant monocristallin pur : les limitations dues aux phonons acoustiques et optiques ont ainsi pu être mises en évidence. Enfin l'homogénéité des échantillons a été testée en mesurant l'efficacité de collecte des charges (CCE). De cette mesure et de la connaissance de la mobilité des porteurs, la durée de vie des porteurs a pu être déterminée et des valeurs de 22 ns ont été atteintes. En comparant les propriétés de transport des porteurs en fonction des conditions de croissance, il est apparu que les performances obtenues suivent les mêmes tendances que celles observées au chapitre précédent pour la qualité cristalline des couches synthétisées.





## Chapitre 5

# Application du diamant monocristallin aux mesures de détection

Ce dernier chapitre traite d'applications du diamant à la détection de rayonnement. Dans un premier temps des diamants monocristallins et polycristallins sont étudiés sous flux de neutrons. Deux types de convertisseurs ont été utilisés de façon à détecter les neutrons : l'un en uranium et l'autre en bore. Lors de cette étude, l'efficacité de collecte des charges des différents échantillons est étudiée en fonction de la fluence intégrée. Après irradiation, les propriétés cristallines et de transport des échantillons sont réalisées et comparées aux données initiales. De même, l'étude des recuits sur le traitement des défauts éventuels sur des diamants irradiés est abordée.

La forte vitesse de réponse des diamants est mise à profit pour le développement de moniteurs d'impulsions ultrarapides. Dans un premier temps les échantillons monocristallins et polycristallins sont testés sous un accélérateur d'électrons afin de sélectionner les échantillons présentant les meilleures caractéristiques temporelles puis sous flux de neutrons. Lors de cette étude deux principaux paramètres sont éprouvés : la rapidité et la sensibilité de chaque détecteur.

Enfin, les échantillons synthétisés sont testés sous accélérateur médical afin d'évaluer les paramètres dosimétriques des divers échantillons. Lors de ces tests, la linéarité de la réponse en fonction de la dose, du débit de dose ainsi que le rapport signal sur bruit et le temps de réponse des détecteurs sont évalués et comparés aux recommandations émises par l'AIEA pour les détecteurs dosimétriques utilisables en milieu clinique.

## 5.1 Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence

### 5.1.1 Conditions expérimentales et procédure de mesure

Dans cette partie la réponse sous neutrons ainsi que le vieillissement des échantillons monocristallins et polycristallins ont été étudiés sous neutrons pour des doses intégrées supérieures à  $6,5 \cdot 10^{14}$  neutron/cm<sup>2</sup>/s. Le réacteur utilisé est un réacteur nucléaire d'étude, présentant un flux nominal de  $1,6 \cdot 10^{12}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s. Le flux choisi pour les mesures de détection est de  $1,6 \cdot 10^{11}$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s et résulte d'un compromis entre les durées d'irradiation, le temps mis par le réacteur pour se stabiliser (dans notre cas ce temps est d'environ 5 minutes), le temps de descente du réacteur et le temps de désactivation des dispositifs utilisés. Le flux neutronique résultant est constitué à 16 % de neutrons rapides, 47 % de neutrons épithermiques et 37 % de neutrons thermiques.

Les mesures ont également été effectuées sur des échantillons monocristallins testés ici (T8 et T9) fournis par la société Element 6 (Tab. 5.1). Dans les paragraphes suivants nous allons présenter les caractéristiques des échantillons avant, après irradiation neutron et après recuit thermique ainsi que les dispositifs associés aux mesures sous neutrons. Les neutrons thermiques n'interagissent pas suffisamment aux fluences étudiées pour être détectés directement par les détecteurs en diamant. Pour les détecter des convertisseurs neutroniques sont nécessaires. Après irradiation les échantillons seront testés à nouveau afin de voir l'évolution de leurs caractéristiques puis recuits afin de déterminer s'il est possible de retrouver leurs caractéristiques initiales.

Nom de l'échantillon	T8	T9
Taille (mm)	3,5 x 3,5	4 x 4
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	300	300
Taille des contacts (mm <sup>2</sup> )	9	15

TAB. 5.1 – Principales caractéristiques des monocristallins utilisés pour le vieillissement sous neutrons

### 5.1.2 Caractérisation des échantillons avant irradiation

#### Mesure d'efficacité de collecte des charges et de stabilité des échantillons

Afin de quantifier l'effet de l'irradiation sur les échantillons, des mesures d'efficacité de collecte de charges et de temps de vol utilisant les techniques décrites dans le chapitre précédent ont été mises en oeuvre avant et après irradiation. Dans un premier temps la mesure d'efficacité de collecte des charges (CCE) a été

### *Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence*

réalisée sur les deux échantillons monocristallins et a permis de montrer que pour une polarisation de 100V, leur CCE valait 100% (Fig. 5.1). L'élargissement pour les plus faibles énergies pour l'échantillon T8 est dû à l'effet de bord lors de la polarisation (champ électrique non uniforme). Afin de s'affranchir de cet effet, la collimation de la source alpha dans la suite des mesures permet de ne collecter les charges qu'à l'endroit où le champ électrique appliqué est constant.

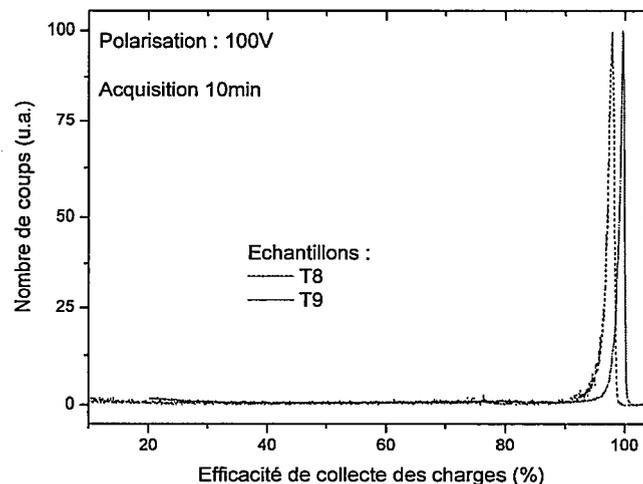


FIG. 5.1 – Mesure de la CCE sur les échantillons monocristallins T8 et T9 avant irradiation

Afin de vérifier l'absence de pièges dans les diamants étudiés, la stabilité de leur CCE a été étudiée dans le temps. Lorsque des charges se piègent et se dépiègent dans le matériau au cours du temps, le signal mesuré est modifié et il en résulte un déplacement de la position du spectre en fonction du numéro du canal, dû à l'évolution de l'efficacité de collecte des charges. Pour ce faire, 12 acquisitions d'une durée de 1 heure chacune sont enregistrées. La stabilité du signal est vérifiée par le nombre de coups comptés pour chaque durée ainsi que par la valeur de la CCE de chaque échantillon. Les spectres obtenus pour les échantillons T8 (Fig. 5.2) montrent qu'aucun phénomène de piégeage, dépiégeage n'apparaît au cours des acquisitions puisqu'aucun déplacement du pic de CCE n'est observé.

La dernière caractéristique que nous avons essayée de déterminer est la mobilité des porteurs de charges en fonction du champ électrique appliqué. Dans ce but le montage utilisant la source d' $^{241}\text{Am}$  présenté dans le chapitre précédent a été employée. Les valeurs de mobilité des porteurs de charge sont reportées sur la figure 5.3. La face avant notée "face1" de l'échantillon est présentée sur la figure de gauche tandis que la face arrière ou "Face2" est présentée à droite de cette figure. La face avant de l'échantillon étant celle qui recevra le flux de neutrons.

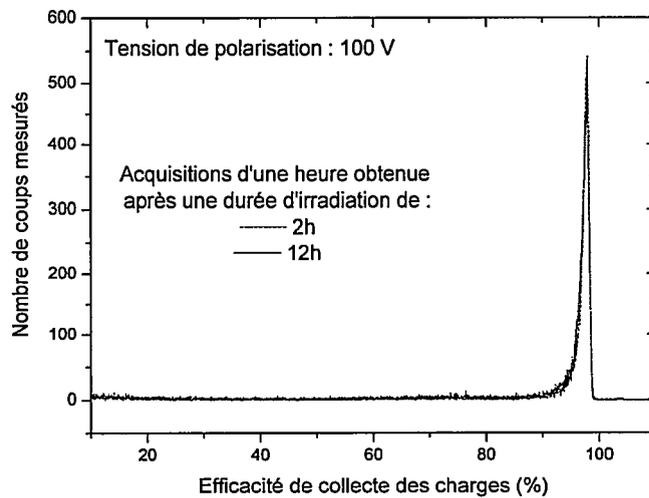


FIG. 5.2 – Évolution de la CCE pour l'échantillon T8 avant irradiation en fonction du temps pour une durée d'acquisition d'une heure

La première constatation est que la mobilité des électrons quelle que soit la face considérée est plus faible que celle des trous. Enfin, la face arrière des échantillons présente une réponse supérieure à celle de la face avant. Au vue des caractérisations Raman présentées au chapitre 3, la face arrière est la face croissance tandis que la face avant était celle en contact avec le substrat.

## Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence

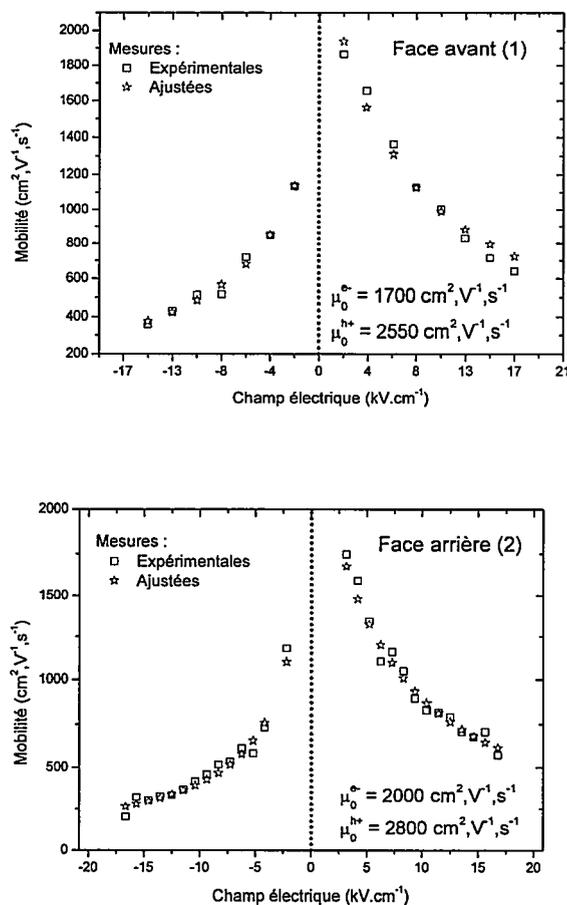


FIG. 5.3 – Évolution de la mobilité des porteurs en fonction du champ électrique appliqué en fonction de la face concernée

### Dispositifs de détection pour les mesures sous neutrons

La détection directe des neutrons par les détecteurs diamant n'est pas possible. Afin de les détecter, une méthode indirecte reposant sur la conversion des neutrons en un autre type de particule donnant lieu à un signal mesurable a été utilisée. Le signal pourra ensuite être détecté par les échantillons en diamant montés en chambre à ionisation (Fig. 5.4).

Deux types de couches de conversion ont été employées :

- Une couche de conversion réalisée en bore. Sous l'effet des neutrons, le bore va se scinder en deux en émettant une particule alpha et un atome de lithium 6. Les produits de la réaction nucléaire vont interagir dans le dia-

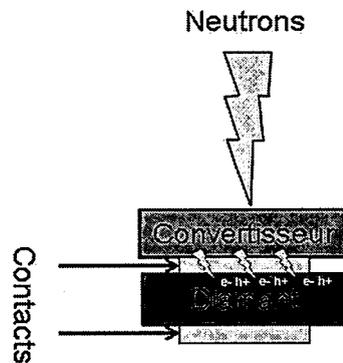


FIG. 5.4 – Dispositif de détection de neutrons utilisant un convertisseur

mant. La réaction nucléaire des neutrons sur le convertisseur en bore s'écrit :  ${}^1_0n + {}^{10}_5B \rightarrow {}^7_3Li + {}^4_2He + 2,79MeV$ . La section efficace de capture du bore est de  $3,84 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ . Dans 6 % des cas le résultat de cette réaction produit : des particules de lithium d'une énergie de 1,02 MeV et des particules alpha d'énergies 1,78 MeV. Dans la majorité des cas la particule de lithium possède une énergie de 840 keV, la particules alpha une énergie de 1,47 MeV et un rayonnement gamma d'énergie 480 keV est émis. Le détecteur associé à cette couche de conversion en bore détectera les particules  $\alpha$  d'énergie 1,47 MeV.

- Une couche de conversion réalisée en uranium. Dans ce cas il y a création de deux fragments de fission et de deux ou trois neutrons suivant la réaction nucléaire suivante :  ${}^1_0n + {}^1_0U \rightarrow FF_1 + FF_2 + 2 \text{ ou } 3 {}^1_0n + 194MeV$ . Les noyaux ayant les meilleurs rendements de fission ( $\approx 6\%$ ) sont le Xénon 138 et le Strontium 97 d'énergie cinétique respective de 65 et 97 MeV. La section efficace de l'uranium est 6,6 fois moins importante que celle du bore ( $5,8 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$  pour l'uranium). En revanche les énergies des fragments de fission provenant du convertisseur en uranium sont respectivement 40 à 70 fois plus importante que celle des noyaux émis par le convertisseur en bore.

Le choix de l'épaisseur de la couche de conversion résulte d'un compromis entre une efficacité de conversion optimale nécessitant une forte épaisseur de couche et la possibilité pour les particules secondaires de pouvoir s'échapper de la couche de conversion. Les particules émises par le convertisseur en bore possèdent une faible énergie. Nous avons donc testé les deux diamants afin de déterminer celui qui permettra de collecter au mieux les particules  $\alpha$  de basses énergies. Pour ce faire, la CCE des deux échantillons a été mesurée à l'aide d'une source d' ${}^{241}\text{Am}$  émettant des particules de 5,5 MeV atténuées par un filtre en aluminium de 18  $\mu\text{m}$  de manière à obtenir des particules de 1,5 MeV d'énergie seulement (Fig. 5.5).

L'épaisseur de filtre a été calculée en conséquence à l'aide du logiciel SRIM.

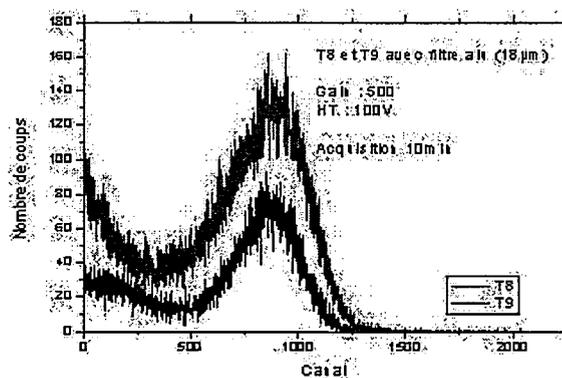


FIG. 5.5 – Réponse des monocristallins T8 et T9 sous particules alpha de 1,5 MeV

Le filtre en aluminium diffuse les particules alpha ce qui réduit le nombre de particules atteignant le détecteur. Les particules alpha en sortie du filtre ne possèdent pas la même énergie car le filtre ne possède pas une épaisseur homogène d'où l'élargissement observé du spectre de la figure 5.5 par rapport à celui de la figure 5.1.

La réponse sous particules alpha est la même pour les deux échantillons. Toutefois, le diamant T9 compte plus de coups que le diamant T8. Le diamant T9 sera donc couplé avec le convertisseur en bore de manière à collecter un maximum de coups et le monocristallin T8 sera quant à lui utilisé avec le convertisseur en uranium.

### 5.1.3 Étude de la tenue au rayonnement en fonction du type de convertisseur employé

Les deux diamants présentent la même réponse avant irradiation neutron. Toutefois en utilisant les deux types de convertisseurs, nous avons vu que les énergies mises en jeu lors de détection diffèrent. C'est la raison pour laquelle le vieillissement sous neutrons a été abordé en fonction du type de convertisseur employé. Le vieillissement des échantillons s'est déroulé en plusieurs paliers de fluence intégrée de 0,42 ; 0,74 ; 1,7 ; 2,7 ; 3,3 ; 3,6 ; 4,6 ; 5,5 et  $6,2 \cdot 10^{14}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>. Cette étude a également été réalisée sur des échantillons de diamant polycristallins afin de mettre en évidence leur tenue au rayonnement comparativement aux échantillons monocristallins.

#### Convertisseur au bore

Lors du fonctionnement du réacteur, le nombre de coups comptés par l'échantillon T9 situé derrière le convertisseur en bore a été enregistré pour différentes puissances du réacteur de façon à déterminer les conditions optimales de mesures

## Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence

pour l'étude de vieillissement (Fig. 5.6). Sur cette figure, la bosse présente sur tous les spectres correspond à l'interaction du noyau de lithium avec le diamant. La seconde bosse visible seulement pour des puissances du réacteur allant de 1 à 10 kW correspond à l'ionisation du diamant par une particule alpha.

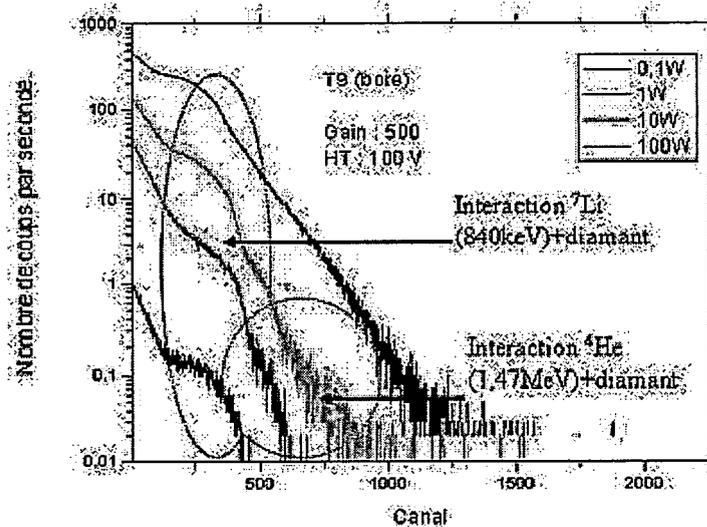


FIG. 5.6 – Réponse sous neutrons de l'échantillon associé au convertisseur en bore pour plusieurs puissances du réacteur

Dans un second temps, la réponse pour une puissance de réacteur de 1 kW a été enregistrée en fonction du vieillissement de l'échantillon. Son effet sur les propriétés de détection du monocristal T9 ont été enregistrées (Fig. 5.7).

Lors d'une irradiation à 10 kW, une grande quantité de charges est créée au sein du diamant engendrant deux conséquences :

- Un phénomène réversible de retour à l'équilibre qui consiste à attendre suffisamment longtemps pour que les charges se recombinent ou soient évacuées.
- Un phénomène irréversible qui correspond à la dégradation des propriétés électroniques de surface du diamant. Cette dégradation est liée à la création de défauts et à l'augmentation des porteurs libres qui engendrent une augmentation du bruit de fond.

Le phénomène réversible permet d'expliquer les trois spectres à  $2,7 \cdot 10^{14}$ ,  $4,6 \cdot 10^{14}$  et  $6,2 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup> où l'on ne distingue pas l'épaulement dû à l'interaction des particules secondaires du bore. Ces spectres ont été réalisés après deux irradiations de plusieurs minutes à 10 kW générant un courant de fuite important. Après une période de repos (une nuit), le diamant s'est déchargé et les spectres à  $1,7 \cdot 10^{14}$ ,  $3,3 \cdot 10^{14}$  et  $5,5 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup> montrent que le bruit de fond (courant de fuite) a diminué mais que les propriétés électroniques du diamant se sont dégradées.

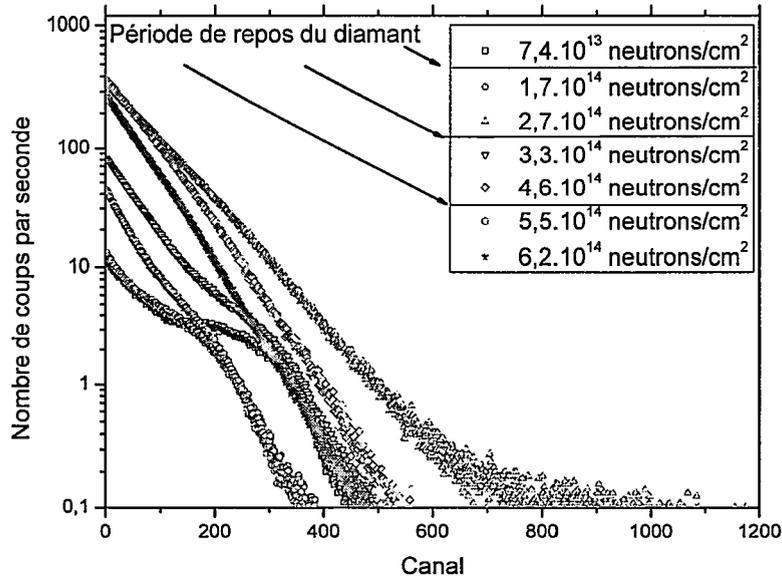


FIG. 5.7 – Réponse sous neutrons de l'échantillon associé au convertisseur en bore pour différentes fluences intégrées et une puissance de réacteur de 1kW

### Convertisseur en uranium

Au cours de l'étude, l'évolution du nombre de coups comptés par seconde pour un échantillon a été réalisé pour une puissance de réacteur de 1 kW à chaque fois (Fig. 5.8). Sur la figure 5.8 deux bosses apparaissent dans le spectre correspondant aux deux énergies des produits de fission de l'uranium clairement visible sur l'acquisition réalisée à  $3,3 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. La bosse présente aux faibles énergies (ou canal) correspond aux fragments lourds tandis que la seconde correspond aux fragments légers. Les échantillons réalisés permettent donc de discriminer les deux types de fragment ainsi que leur proportion.

Lorsque la fluence intégrée augmente le spectre se décale vers les plus faibles énergies. Par exemple, pour une fluence intégrée de  $6,2 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, la deuxième bosse correspond aux fragments de fission de grande énergie et est fortement atténuée. Inversement, le taux de comptage correspondant aux fragments de fission de faible énergie augmente. La totalité des charges créées n'est pas collectée et il n'y a plus de discrimination d'énergie entre les fragments lourds et légers.

Le processus de vieillissement peut être mis en évidence par l'évolution du taux de comptage en fonction de la fluence intégrée (Fig 5.9). Le comptage ne prend pas en compte le bruit de fond grâce à la détermination d'un seuil de discrimination (barre verticale sur la figure 5.8).

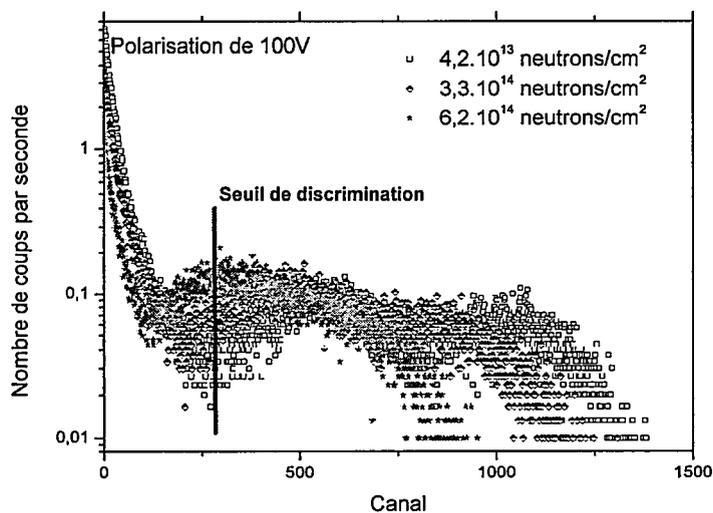


FIG. 5.8 – Réponse du monocristallin T8 associé à un convertisseur en uranium pour différentes valeurs de fluences intégrées

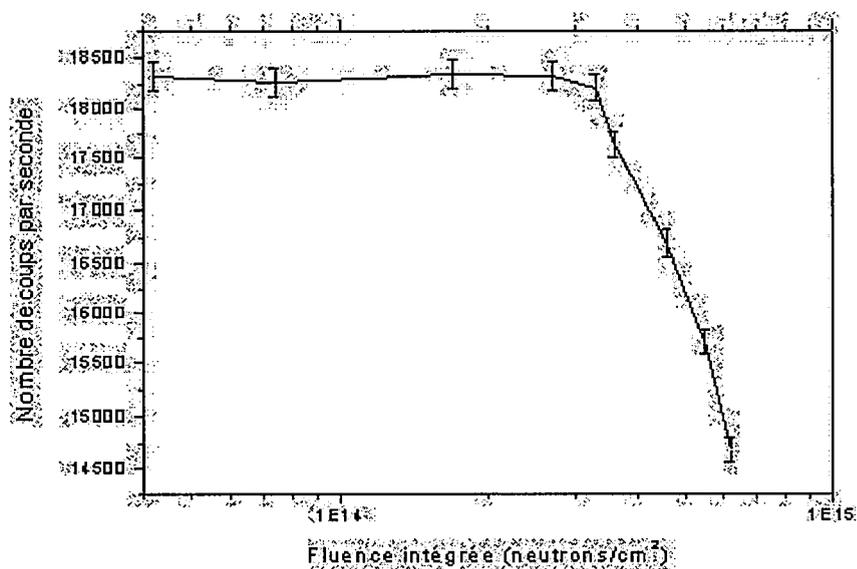


FIG. 5.9 – Évolution du nombre de coups par seconde compté au-delà du seuil de discrimination en fonction de la fluence intégrée

Pour des fluences intégrées de  $4,2 \cdot 10^{13}$  à  $3,3 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, le taux de comptage est sensiblement le même. Au-delà de  $3,3 \cdot 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>, le taux de comptage chute. La majeure partie des coups n'est alors plus comptabilisée car leur énergie est inférieure au seuil de discrimination fixé. Ce seuil n'a pas été plus abaissé car dans ce cas les coups enregistrés auraient pour origine du bruit.

L'irradiation sous flux de neutrons affecte les propriétés de détection des monocristaux à mesure de l'augmentation de la fluence intégrée sur les détecteurs. L'évolution de leurs performances est due à la génération de défauts par les neutrons et les fragments de fission ce qui affecte la CCE des détecteurs en diamant.

#### 5.1.4 Caractérisations des échantillons après irradiation

Après irradiation les dispositifs ont été démontés, nettoyés à l'acide puis remontés de façon identique afin de réaliser les mesures des propriétés de transport par CCE et temps de vol ainsi que d'évaluer la qualité cristalline des échantillons.

##### Mesures de l'efficacité de collecte des charges

L'efficacité de collecte des charges pour les deux détecteurs est présentée sur la figure 5.10. L'efficacité de collecte des charges avant et après irradiation diminue de l'ordre de 5 à 8 % pour les deux diamants T8 et T9, un élargissement des spectres est également observé. Ce dernier est dû à la présence de défauts créés pendant l'irradiation. Les charges créées lors de leurs parcours vont rencontrer plus ou moins de pièges suivant l'endroit où la particule alpha s'est arrêtée conduisant à une dispersion des charges collectées. Un dédoublement du spectre correspondant à la réponse du détecteur T9 (convertisseur en Bore) apparaît après irradiation et n'est pas observable pour le détecteur T8 (Fig 5.11).

Afin de déterminer si ce phénomène de dédoublement du spectre est lié à la profondeur de pénétration des particules alpha dans le diamant, et plus particulièrement aux défauts induits par le convertisseur en bore, deux filtres en aluminium d'épaisseurs différentes ont été utilisés. La profondeur des particules alpha après passage dans le filtre dit "3 mg" ou "5 mg" est modifiée comme présenté dans le tableau 5.2.

Nom du filtre	Masse (mg)	Épaisseur du filtre ( $\mu\text{m}$ )	Parcours des alpha ( $\mu\text{m}$ )
Filtre 3 mg	3	2,7	6,83
Filtre 5 mg	5	11	2,7

TAB. 5.2 – Calcul par le logiciel SRIM du parcours des particules alpha dans le diamant après passage dans des filtres

Les mesures à l'aide de ces filtres pour les échantillons T8 et T9 ont permis de mettre en évidence que l'efficacité de collecte des charges de l'échantillon T8

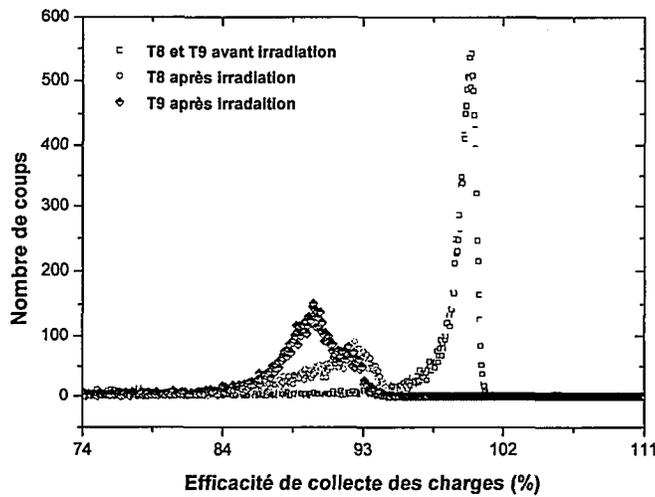


FIG. 5.10 – Comparaison de l'efficacité de collecte des charges des échantillons T8 et T9 avant et après irradiation

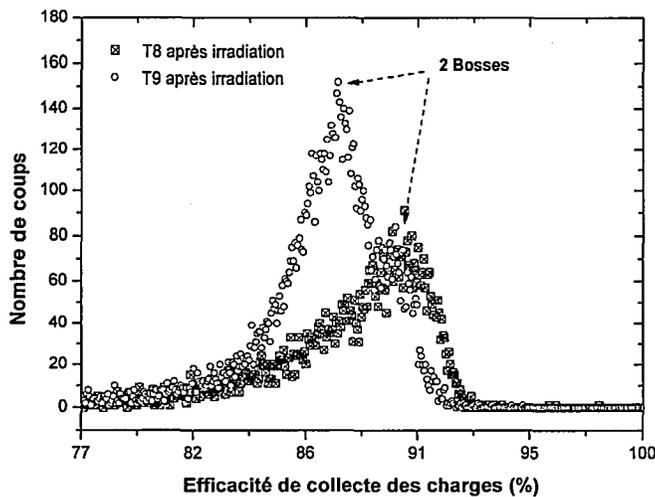


FIG. 5.11 – Création de deux bosses dans le spectre de collecte de charges de l'échantillon T9 après irradiation

ne varie pas quelle que soit la profondeur sondée dans le détecteur en diamant. Concernant l'échantillon T9, le double pic apparaît indépendamment de la profondeur de pénétration. Toutefois, cet effet est prépondérant pour une profondeur de pénétration d'environ  $7 \mu\text{m}$  (filtre de 3 mg) dans le diamant (Fig. 5.12).

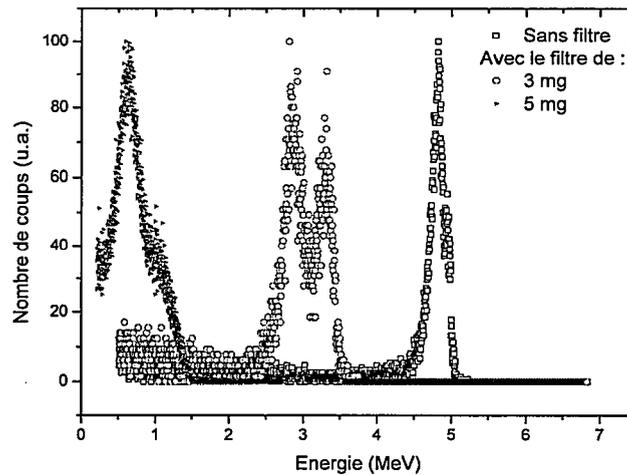


FIG. 5.12 – Évolution des deux bosses observées pour la mesure de la CCE de l'échantillon T9 en fonction de la profondeur de pénétration des particules alpha incidentes

L'échantillon irradié avec un convertisseur en bore présente plusieurs zones de création de défauts. Les calculs effectués par le logiciel SRIM nous permettent d'estimer que la première zone s'étend sur une profondeur allant de 0 à environ 1  $\mu\text{m}$  et correspond à la création de défauts liés aux noyaux de lithium et aux particules alpha avec une orientation incidente sur  $180^\circ$  (Tab 5.3). La seconde zone s'étend sur une profondeur allant de 1 à 2.7  $\mu\text{m}$  et correspond à la création de défauts essentiellement dus aux particules alpha (Tab 5.3).

Particules	Énergie (keV)	Pénétration( $\mu\text{m}$ )
$^7\text{Li}$	0,840	1,18
alpha	1,47	2,51

TAB. 5.3 – Calcul du parcours des particules alpha et lithium dans le diamant par le logiciel SRIM

Lors des caractérisations sous alpha faites après irradiation, les particules arrivent également sur le diamant avec un angle qui varie de  $0$  à  $180^\circ$  (dispersion due au 5 mm d'écart entre la source et le contact avant du détecteur) (Fig 5.13). La probabilité d'interaction avec la première zone étant plus importante (la concentration de défauts dans la zone 1 est supérieure à celle de la zone 2), une première perte d'énergie est observée pour les angles  $< 90^\circ$  correspond à la "première bosse" et donc aux plus basses énergies. Pour les particules alpha incidentes présentant un

**Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence**

angle proche de  $90^\circ$  donc une distance de parcours dans le diamant plus grande, la seconde "bosse" du spectre apparaît pour les plus hautes énergies. Ce phénomène est d'autant plus accentué que les énergies des particules incidentes sont basses. Le phénomène de dédoublement est principalement lié aux défauts créés dans les premiers microns du diamant.

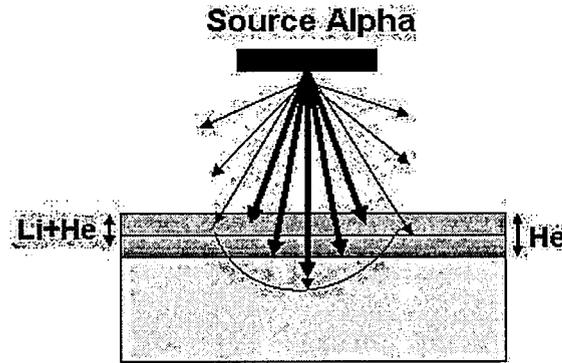


FIG. 5.13 – Parcours des particules alpha dans le détecteur T9 après irradiation neutrons

Dans le but de vérifier ces hypothèses, l'échantillon T9 a été retourné afin d'étudier cette fois la réponse sous CCE de la face 2 (Fig 5.14). Dans ce cas, le dédoublement du spectre n'est pas observé. Les défauts générés sont donc bien créés dans les premiers microns du détecteur.

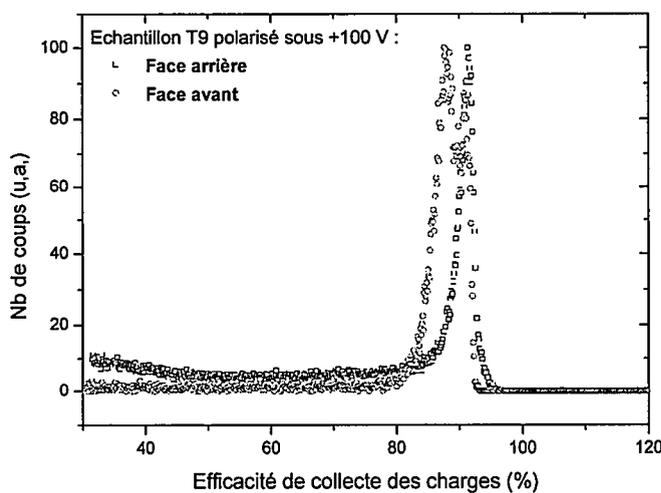


FIG. 5.14 – CCE de l'échantillon T9 après irradiation de sa face 2

### Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence

Afin de confirmer la présence volumique et non surfacique de ces défauts, la mesure de l'efficacité de collecte des charges a été réalisée sur la face 2 du détecteur T9 comme précédemment en utilisant des filtres (Fig. 5.15). Dans ce cas, quelle que soit la profondeur sondée, aucune double bosse n'apparaît qui révélerait la présence de défauts sur la face 2.

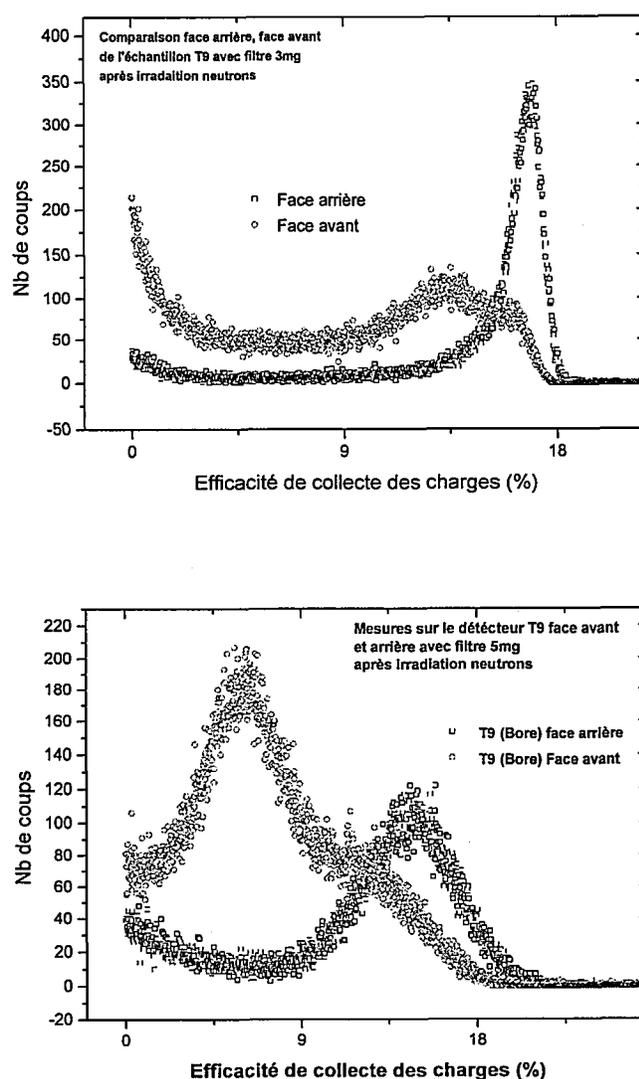


FIG. 5.15 – Influence de la profondeur sondée sur la réponse en CCE face arrière du détecteur T9

L'effet de polarisation de l'échantillon a ensuite été testé (Fig. 5.16). Avant irradiation la CCE des deux échantillons restait constante quelle que soit la polarisation imposée. Après irradiation neutrons, l'échantillon polarisé positivement se charge

et ne collecte plus aucune charge au bout de quatre heures. Nous avons vu que les pièges à électrons créés lors de l'irradiation se chargent et créent un champ électrique interne qui s'oppose au mouvement des électrons vers la face arrière de l'échantillon faisant chuter la CCE du détecteur.

En revanche lorsque la polarisation appliquée est négative (Fig. 5.16), la perte de CCE de l'échantillon n'est pas trop importante même au bout de 12 heures d'acquisition. Les pièges principaux créés par l'irradiation sont des pièges à électrons. Or lorsque la polarisation est négative, nous nous intéressons au déplacement des trous qui eux ne sont pas affectés par la présence de ces pièges.

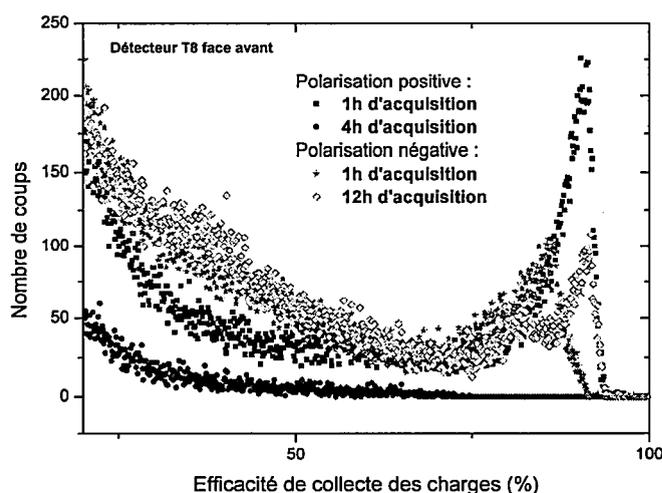


FIG. 5.16 – Mesure de l'efficacité de collecte des charges pour le détecteur T8 en fonction du temps et pour différentes polarisations

Concernant le détecteur T8, les fragments de fission créent essentiellement un continuum de défauts sur une profondeur allant de 7 à 8  $\mu\text{m}$ . Les particules de hautes énergies créent des défauts sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  (Fig 5.17).

La face 2 de l'échantillon T8 a également été sondée en CCE en fonction de la profondeur sondée. Dans ce cas aucune modification significative de la position ni de la forme du spectre n'a pu être observée (Fig 5.18).

Pour l'échantillon T8, l'irradiation neutron a créé des pièges dans tout le volume du détecteur faisant chuter ses performances de CCE. Les défauts sont dus à la fois aux neutrons mais aussi aux particules de plus hautes énergies présentes dans le canal du réacteur.

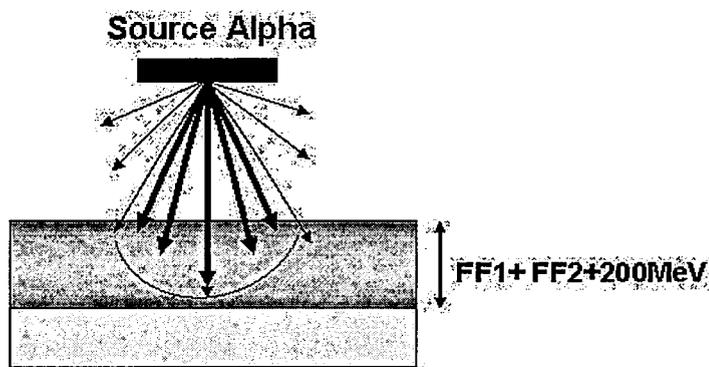


FIG. 5.17 – Représentation schématique de l'irradiation sous particules alpha dans le détecteur T8 après irradiation neutrons

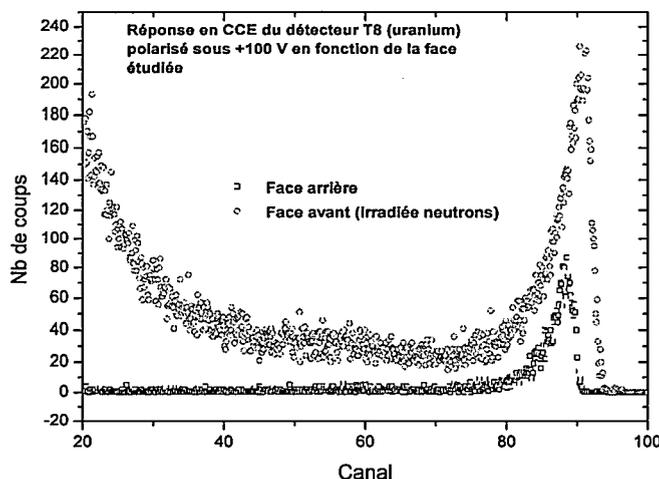


FIG. 5.18 – Mesure de la CCE de l'échantillon T8 sous particules  $\alpha$  : comparaison de la réponse des deux faces après irradiation de la face avant (1)

### Mesures de la mobilité des porteurs

Les mesures de mobilité comme décrit précédemment ont été réalisées sur les échantillons afin de vérifier les constatations faites sur les mesures de CCE (Tab.5.4).

Concernant l'échantillon T9 la mobilité des électrons a chuté d'environ 50 % avant et après irradiation (47 % lorsque la face avant est exposée aux particules alpha et 50 % pour la face arrière). Concernant les trous la chute observée n'est que d'environ 20 % (en réalité 23 % lorsque la face avant est bombardée par les particules

**Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence**

Détecteur	Face	$\mu_0^{e^-}$ (cm <sup>2</sup> /V/s)	$\mu_0^{h^+}$ (cm <sup>2</sup> /V/s)
Non irradiée (T8 et T9)	Avant	1720	2600
	Arrière	2000	2800
T9 (convertisseur au bore)	Avant	900	2000
	Arrière	1000	2200
T8 (convertisseur en uranium)	Avant	600	900
	Arrière	800	1200

TAB. 5.4 – Mobilité des porteurs de charge avant et après irradiation en fonction de la face observée

alpha et 21 % lorsqu'il s'agit de la face arrière). Cette étude permet de montrer que deux types de pièges sont créés mais que les pièges à électrons ont un effet plus important que les pièges à trous.

L'échantillon T8 associé au convertisseur uranium présente lui une chute de la mobilité des électrons d'environ 60 % (respectivement 65 % lorsque la face avant est soumise aux particules alpha et 60 % lorsqu'il s'agit de la face arrière). Le même comportement est observé pour les trous avec une chute de mobilité d'environ 60 %. Lorsque les particules alpha bombardent la face avant la mobilité chute de 65 % et lorsqu'elles bombardent la face arrière la chute observée est de 57 %. Les défauts ainsi créés dans cet échantillon sont soit des centres de recombinaisons exclusivement, soit des pièges à électrons et à trous créés en même quantité ou bien probablement, un mélange des deux.

### Mesures optiques

Les détecteurs ont ensuite été caractérisés par spectroscopie Raman. Les modifications cristallines sont trop faibles pour permettre la mise en évidence de la création de défauts. Pour les échantillons observés, seul le pic caractéristique du diamant à 1332 cm<sup>-1</sup> apparaît. La largeur à mi-hauteur avant et après irradiation de ce pic est restée constante à 1,8 cm<sup>-1</sup> pour les échantillons T8 et T9.

Les échantillons ont ensuite été étudiés en cathodo-luminescence. La création de défauts sous irradiation neutrons a pu être mise en évidence (Fig 5.19). Sur cette figure sont présents les excitons libres notés FE<sub>T0</sub> révélant la très bonne qualité des échantillons. La présence d'azote a également été observée sous la forme NV<sup>0</sup> et en position interstitielle (I et NI). La présence de lacunes a également été notée (GR1) alors qu'aucun défaut structural n'a été observé (bande A).

L'étude du spectre allant de 550 à 580 nm fait apparaître un pic à 575 nm pour les diamants irradiés qui n'existaient pas avant irradiation pour les deux types de convertisseurs utilisés (Fig. 5.20). Ce résultat est cohérent avec ce qui a été observé dans la littérature et correspond à un abaissement du niveau de Fermi [79] résultant du transfert des atomes d'azote substitutionnels (638 nm) en position interstitielle (575 nm).

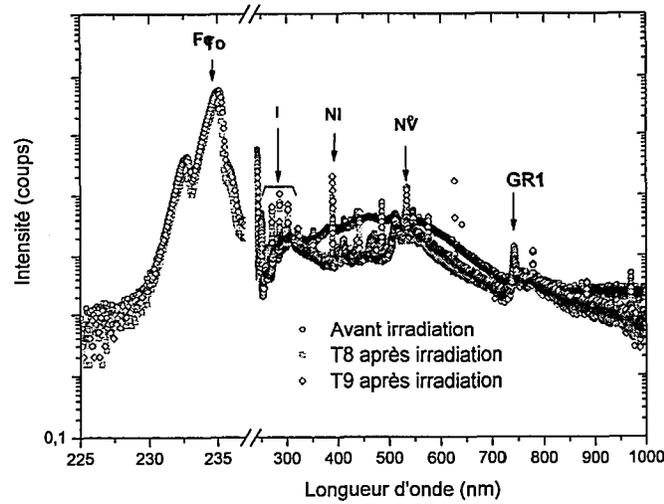


FIG. 5.19 – Spectre de cathodo-luminescence des échantillons avant et après irradiation

Le pic centré à 389 nm est présent avant irradiation et son intensité augmente après irradiation. Il est associé [79] au pic situé à 442 nm (Fig 5.21).

L'étude en cathodo-luminescence a permis de montrer l'apparition après irradiation de pics liés à des atomes d'azote situés en position interstitielle et qui pourraient être à l'origine des défauts observés lors de la caractérisation des propriétés de transport du matériau.

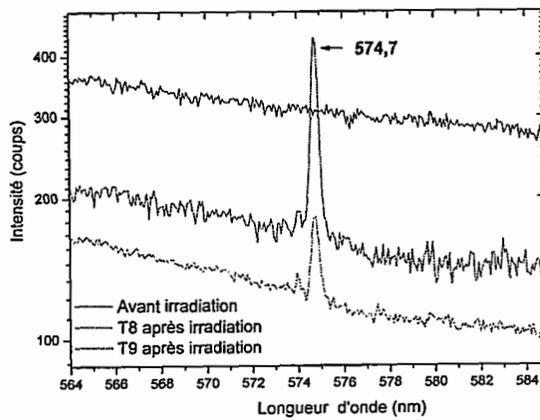
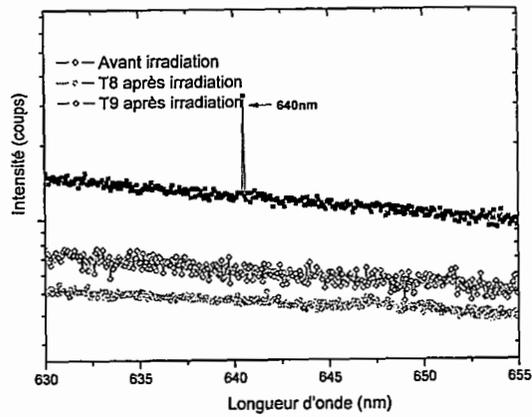


FIG. 5.20 – Évolution des pics de cathodo-luminescence centrés à 640 et 575 nm

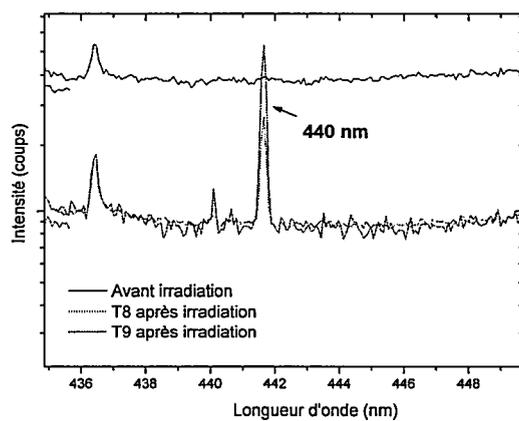
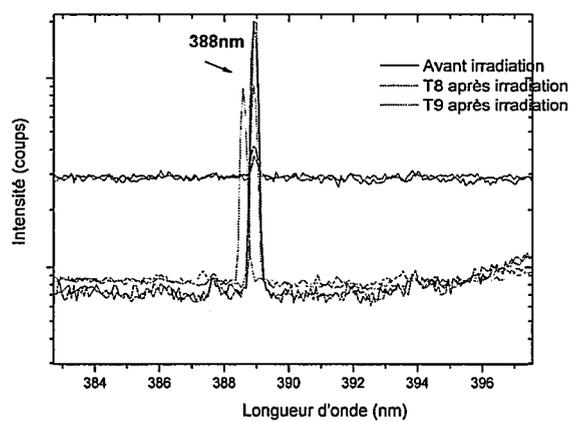


FIG. 5.21 – Évolution des pics de cathodo-luminescence centrés à 388 et 440 nm

### 5.1.5 Caractérisations après recuit thermique

Les monocristaux ont ensuite été recuits sous ultra vide à une température de 1000 °C pendant deux heures. Les échantillons ont été remontés par la suite et une mesure de CCE sur chacun d'entre eux a été effectuée. Pour l'échantillon T9, la seconde bosse du spectre de CCE a disparu après recuit et la valeur de CCE pour cet échantillon a été améliorée (Fig 5.22).

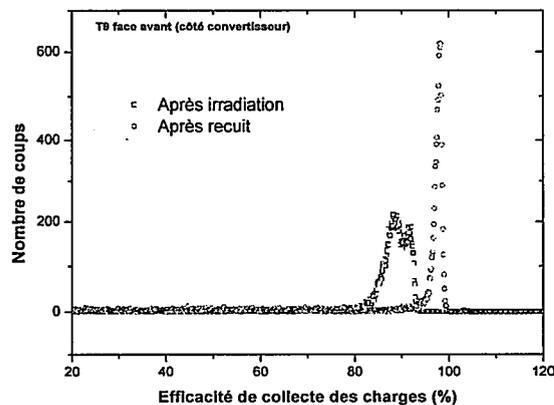


FIG. 5.22 – Mesure de la CCE de la face avant de l'échantillon T9 après recuit thermique à 1000 °C

Des mesures complémentaires ont été effectuées avec des filtres pour étudier l'évolution de la CCE en fonction de la profondeur de pénétration des particules alpha. Dans ce cas, la seconde bosse n'est pas réapparue et les valeurs de CCE sont sensiblement les mêmes quelle que soit la profondeur sondée dans le diamant.

La même analyse a été effectuée sur l'échantillon T8 et a montré que ce dernier après recuit et quelle que soit la profondeur sondée présente une CCE d'environ 100 % (Fig 5.23).

Afin de valider ces mesures, les mobilités des porteurs en fonction de la face d'entrée ont été étudiées (Tab 5.5). De ces mesures, il apparaît que pour l'échantillon T9 indépendamment de la face considérée, les électrons ont vu leur mobilité augmenter d'environ 85 % après le recuit. En réalité 83 % pour la face avant et 85 % pour la face arrière. Les trous quant à eux n'ont que peu récupéré en mobilité (30 % pour la face avant) ou pas (0 % pour la face arrière) après ce recuit. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de création de pièges à électrons majoritairement sous le convertisseur en bore.

Concernant l'échantillon T8, l'hypothèse de la création de défauts dans l'ensemble du matériau et en même quantité pour les électrons et pour les trous semble se

*Application à la réalisation de détecteurs de neutrons pour des mesures in situ sous haute fluence*

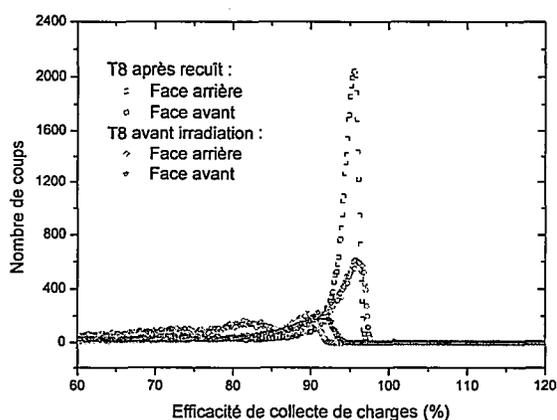


FIG. 5.23 – Mesure de la CCE de la face avant de l'échantillon T8 après recuit

confirmer puisque pour tous les types de porteurs et quelle que soit la face exposée aux particules alpha a vu la mobilité de ses porteurs de charges augmenter de 100 %.

Détecteur	Face	$\mu_0^{e^-}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\mu_0^{h^+}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Non irradiée	Avant	1720	2600
	Arrière	2000	2800
T9 après irradiation	Avant	900	2000
	Arrière	1000	2200
T9 après recuit	Avant	1650	2600
	Arrière	1100	2200
T8 après irradiation	Avant	600	900
	Arrière	800	1200
T8 après recuit	Avant	1200	1800
	Arrière	1800	2400

TAB. 5.5 – Mobilité des porteurs de charge avant et après recuit en fonction de la face observée

## 5.2 Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel

Ces essais ont été réalisés en collaboration avec la Direction des Applications Militaire du CEA (DAM), et le Laboratory for Laser Energetics (LLE de Rochester). Dans le cadre du projet Laser Méga Joule (LMJ), les mesures nucléaires sont regroupées dans le module " pack neutron " constitué de la mesure du nombre de neutrons, de la température ionique, de l'instant d'émission et de la durée d'émission neutron (100ps). Les premières expériences d'implosion de cibles remplies d'un mélange deutérium et tritium nécessiteront la mise en place de l'ensemble de ces diagnostics. Afin de répondre à ces objectifs, l'étude a porté sur l'évaluation de la rapidité de réponse des échantillons de diamant monocristallin ainsi que l'évaluation de leur sensibilité en fonction de leur nature. L'intérêt du diamant provient de son très court temps de réponse dû à la forte mobilité des porteurs, à sa forte sensibilité (faible courant d'obscurité) ainsi qu'à sa faible interaction avec les rayonnements parasites induits tels que les rayonnements gamma (faible numéro atomique).

L'étude du temps de réponse et de la sensibilité des détecteurs en fonction de leur pureté a été réalisée au préalable sous des impulsions mono-coup émises par un accélérateur d'électrons. Des essais similaires ont été effectués sous un flux de neutrons allant de  $10^7$  à  $10^9 \nu \cdot cm^{-2}$ .

Deux échantillons de type monocristallins industriels ont été testés (T1 et T10) en comparaison de nos détecteurs. Un échantillon monocristallin réalisé au laboratoire a également été testé (A040406). Ce dernier a été réalisé avant que les conditions de croissance n'aient été encore parfaitement optimisées. Enfin, plusieurs échantillons polycristallins intentionnellement dopés à l'azote ont été réalisés au laboratoire puis testés (A281103, A270105 et A010205) dans le but de comparer leurs performances à celles des monocristaux.

Type de diamant	Nom de l'échantillon	Épaisseur ( $\mu m$ )	Taille ( $mm^2$ )	Taille contact ( $mm^2$ )	Azoté
Monocristallin	T1	225	4 x 4	3 x 3	Non
	T10	210	5 x 5	4 x 4	Non
	A040406	260	3 x 3	2 x 2	Non
Polycristallin	A281103	260	5 x 5	4 x 4	Oui
	A270105	250	5 x 5	4 x 4	Oui
	A010205	230	5 x 5	4 x 4	Oui

TAB. 5.6 – Principales caractéristiques des échantillons utilisés

### 5.2.1 Dispositifs expérimentaux

#### Sous accélérateur d'électrons : ELSA

Avant d'effectuer les mesures au LLE, une pré-caractérisation des échantillons a été effectuée dans l'installation ELSA (Fig. 5.24) qui émet des bouffées d'électrons de façon impulsionnelle, d'une durée moyenne de 25 à 50 ps et d'une énergie moyenne de 16 MeV. Le problème posé par cet accélérateur est que la durée ainsi que l'amplitude de chaque impulsion n'est pas constante. Afin de déterminer précisément ces données, un calibrage du faisceau est réalisé lors de chaque tir.

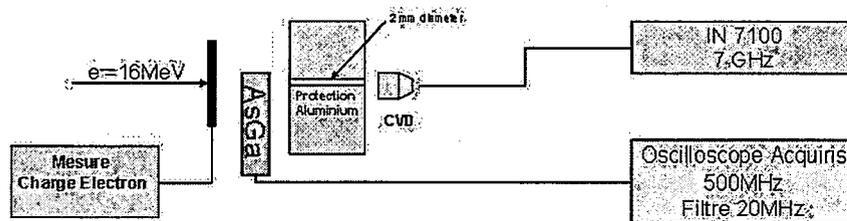


FIG. 5.24 – Dispositif expérimental ELSA

Les électrons émis sont ensuite collimatés via un "pin-hole" en aluminium de 2 mm de diamètre et long de 4 cm. Afin de calibrer la charge mesurée par les détecteurs CVD, un photodétecteur est placé également dans le champ des électrons de manière à ne capter qu'une partie du flux incident et de laisser passer l'autre partie vers les détecteurs à tester. Le signal induit dans les détecteurs est ensuite acheminé vers un oscilloscope de type IN7100 possédant une bande passante de 7 GHz en mono-coup. Les signaux recueillis sont ensuite enregistrés afin d'analyser par la suite les caractéristiques temporelles des détecteurs ainsi que leurs sensibilités.

#### Sous flux de neutrons au LLE

Lors de cette expérience, les détecteurs sont placés dans un tube inox qui sert à la fois de protection contre le flash électromagnétique et de protection radiologique contre la contamination Tritium. Un écran de plomb (3 ou 6 mm) permet d'atténuer le rayonnement X provenant de la cible. La distance entre les échantillons et la cible est ajustée au cours des tests effectués de façon à faire varier le flux reçu par les détecteurs. Cette distance détecteur-cible peut varier de 37 à 200 cm permettant d'ajuster le flux neutronique reçu entre  $10^7$  et  $10^9$  neutrons par centimètre carrés et par seconde.

Les échantillons sont encapsulés dans un montage adapté  $50 \Omega$  et sont reliés au système d'acquisition par des câbles possédant une bande passante de 26 GHz. Les détecteurs sont polarisés via des tés de polarisation de type 5531. Le signal détecté est acheminé sur un oscilloscope de type IN7100 possédant une bande passante de 7 GHz. La précision de cette mesure a été évaluée à 10 %. Les premiers tests (Fig. 5.25) ont permis de montrer que leur réponse est particulièrement linéaire sur deux décades pour une valeur de champ électrique appliqué fixe.

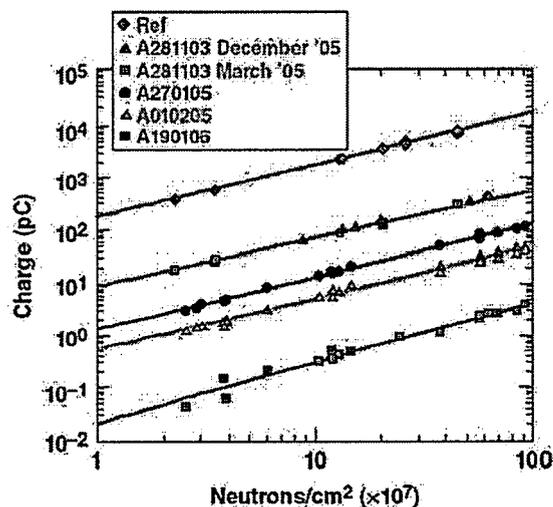


FIG. 5.25 – Réponse des détecteurs en diamant en fonction du flux de neutrons

### 5.2.2 Détermination des conditions de fonctionnement et choix des détecteurs

La formation du signal pour les deux types d'excitation décrits ci-dessus est donnée par la formule de Hecht (eq. 4.18) qui peut également s'écrire :

$$CCE = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\mu\tau E}{L} = \frac{\tau}{t_t} = \frac{d_{coll}}{L} \quad (5.1)$$

Avec  $t_t$  le temps de transit des porteurs et  $d_{coll}$  la distance de collecte des charges définie par  $d_{coll} = \mu \cdot \tau \cdot E$ . Lorsque le temps de transit est inférieur à la durée de vie des porteurs (absence de pièges et de centres de recombinaison) la totalité des charges induites dans le matériau va être collectée.

En revanche en présence d'impuretés de type azote (impuretés volontairement incorporées dans les diamants polycristallins) les porteurs de charges vont soit se recombiner, soit être piégés avant d'atteindre l'électrode où ils auraient dû être collectés. Dans ce cas, la réponse du détecteur sera d'autant plus rapide que la quantité d'impuretés incorporées dans le diamant sera grande. En effet, la durée de vie des porteurs augmentera tandis que la durée de transit du signal diminuera. Lorsque le nombre d'impuretés présent dans le diamant augmente, la distance de collecte se réduit ainsi, la quantité de charges collectée au niveau de l'électrode va chuter.

La formule 5.1 montre clairement que plus le champ électrique appliqué est élevé sur un matériau ne contenant que peu de pièges et peu de centre de recombinaisons, plus la distance de collecte des charges va augmenter ainsi que la quantité de charges mesurée. Cette affirmation est vraie si la durée de transit du signal est

### Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel

contrôlée par la durée de transit des porteurs et non pas par leur durée de vie. Lorsque le champ électrique augmente, la vitesse des porteurs augmente également puisque la force d'entraînement augmente. Le temps mis par un porteur de charge pour aller de l'endroit où la paire électron-trou a été créée à l'électrode de collecte diminue, ce qui se traduit par une diminution du temps de descente du signal (decay time).

Lorsque le champ électrique atteint une valeur seuil (souvent proche de 1 kV/cm pour ces tests) la vitesse des porteurs atteint la vitesse de saturation. Dans ce cas l'augmentation du champ électrique ne se traduira plus par une diminution du temps de transit des charges. En effet, les porteurs ayant la même vitesse mettront le même temps quelle que soit la polarisation imposée à l'échantillon. Le temps de descente du signal dans ce cas sera alors constant et correspondra au temps mis par les charges créées le plus loin de l'électrode de collecte pour arriver à cette dernière à la vitesse de saturation des porteurs.

Le nombre de charges collectées ne cesse d'augmenter tant que la tension de polarisation n'est pas suffisante pour atteindre la vitesse de saturation des porteurs. En revanche lorsque cette dernière est atteinte, le temps de transit des porteurs de charge sera constant et d'après l'équation 5.1, l'efficacité de collecte des charges ne change plus.

Lorsque le nombre de charges créées devient plus important, un champ électrique inverse augmente et s'oppose à leur mouvement. Il est d'autant plus important que le nombre de porteurs générés est grand. Le champ imposé aux porteurs est donc plus faible lorsque le nombre de paires électron-trou générées augmente et agit en retardant le déplacement des porteurs de charges. Ce qui se traduit par une augmentation du temps de descente du signal aux électrodes.

Dans le cas des échantillons pour lesquels des défauts ont été volontairement incorporés durant la croissance (azote), la durée de transit du signal ne dépend alors que de la durée de vie des porteurs. Cette dernière a été considérablement réduite par la présence de centres de recombinaison ou de pièges profonds. Dans ce cas, le temps de transit du signal ne sera pas sensible à la variation du champ électrique : même si les porteurs de charge subissent une force d'entraînement plus importante, la durée du signal reste ainsi que la quantité totale de charges collectées inchangées puisque limitée par la durée de vie des porteurs.

Ces deux types de réponses temporelles ont été vérifiées sur l'accélérateur ELSA en comparant l'échantillon monocristallin T10 présentant les meilleures propriétés de transport à l'échantillon polycristallin azoté A281103 (Fig. 5.26).

De même la réponse en fonction du nombre de charges créées dans le détecteur pour ces deux mêmes échantillons a été testée (Fig. 5.27) et montre l'intérêt du diamant polycristallin sous forte fluence contrairement au monocristallin du fait de sa faible sensibilité. Le second intérêt est aussi la non fluctuation du temps de descente des signaux indépendamment de la tension de polarisation.

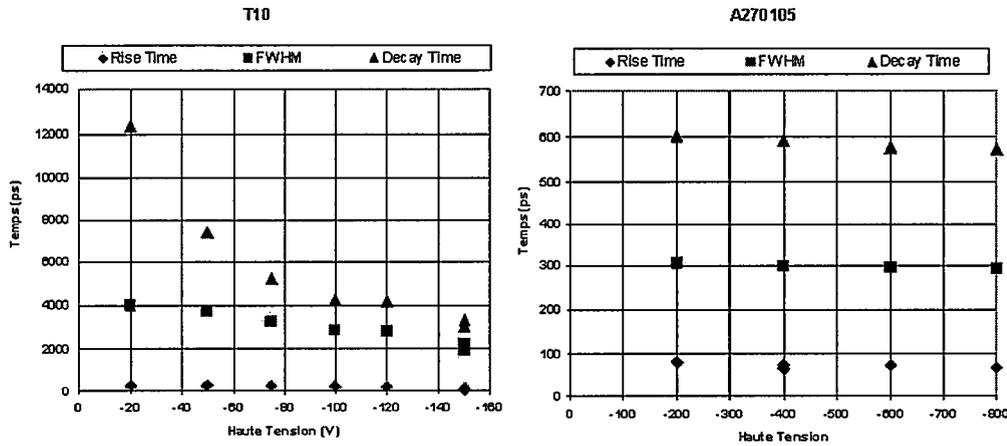


FIG. 5.26 – Évolution de la réponse temporelle du diamant en fonction du champ électrique appliqué et de sa nature

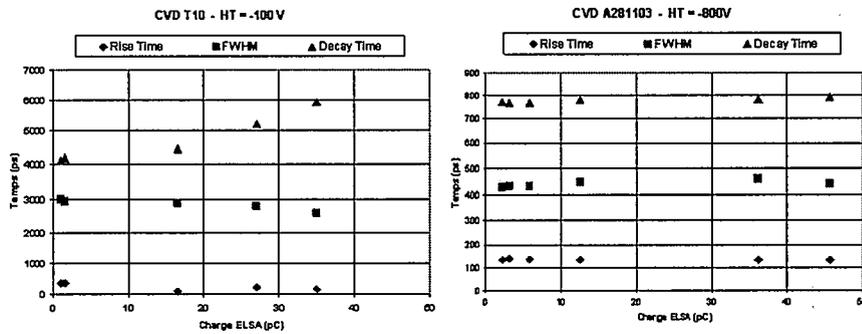


FIG. 5.27 – Évolution de la réponse temporelle du diamant en fonction de la charge créée dans le détecteur et de sa nature

### 5.2.3 Résolution temporelle des diamants

Une des caractéristiques importante pour l'application LMJ est la mesure de l'instant et de la durée d'émission neutron. De la détermination de l'instant d'émission neutronique en fonction de la distance détecteur-cible, il est possible de remonter à la température ionique par mesure de l'élargissement temporel de l'impulsion neutron par effet Doppler. Les détecteurs à base de diamant présentent une réponse rapide [133] et pourront permettre cette détermination.

La détermination des temps caractéristiques de montée et de descente pour chaque échantillon est réalisée en mesurant le temps nécessaire pour que la valeur du signal passe respectivement de 10 à 90 % et de 90 à 10 %. La largeur d'impulsion

*Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel*

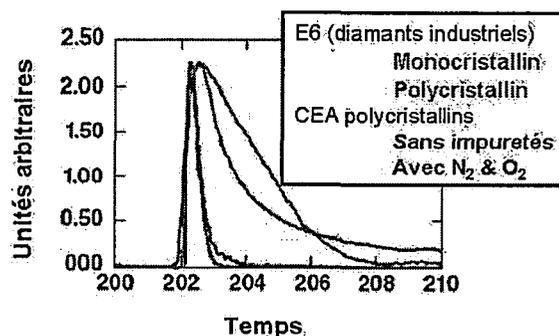


FIG. 5.28 – Courbes impulsionnelles obtenues en fonction de la nature des échantillons

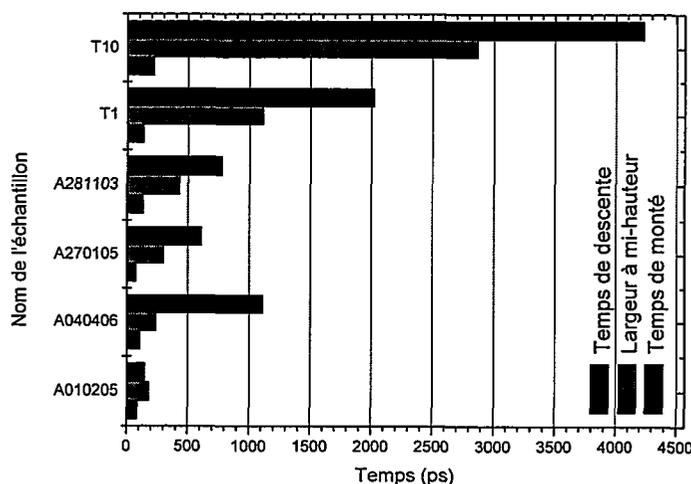


FIG. 5.29 – Réponse temporelle des détecteurs sous flux d'électrons de 16 MeV

est déterminée en ajustant les courbes obtenues et en extrayant la largeur à mi-hauteur. Les temps caractéristiques obtenus sous flux d'électrons sont présentés sur les figures 5.28 et 5.29. Les échantillons présentant les temps de réponse les plus courts sont ceux dont la teneur en azote est la plus élevée. Les échantillons monocristallins étant ceux présentant les temps de réponse les plus longs puisque la dynamique de collecte dépend alors de la vitesse d'entraînement des porteurs et non pas des mécanismes de piégeages et de recombinaisons ayant lieu dans les échantillons polycristallins. La différence des temps de réponse entre l'échantillon polycristallin A010205 le plus rapide et le monocristallin T10 présente un facteur 20. L'échantillon le plus rapide présente un temps de montée de l'ordre de 100 ps inférieur à celui du flux de neutrons, autorisant son utilisation pour la détection

temporelle.

À la suite de cette mesure sous faisceau d'électrons, la réponse temporelle des échantillons a été testée sous flux de neutrons (Fig. 5.30). Les détecteurs offrant les meilleures performances sont les mêmes ainsi que les caractéristiques temporelles mesurées à 5 % près par les deux méthodes de mesure. La comparaison montre que pour un coté pratique, les mesures en faisceau d'électrons permettent de sélectionner les échantillons pour des mesures au LLE.

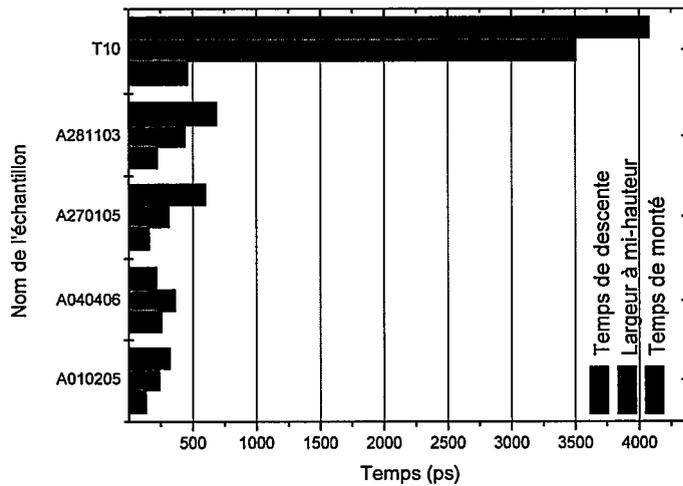


FIG. 5.30 – Réponse temporelle des détecteurs sous flux de neutrons de 14 MeV

#### 5.2.4 Sensibilité des détecteurs

Le calcul de la sensibilité d'un détecteur pour chaque tir de neutrons s'écrit :

$$S_{CVD}^{\nu} = \frac{Q_{CVD}^{\nu}}{N^{\nu} \cdot \Omega \cdot S_{CVD}} \quad (5.2)$$

Avec  $S_{CVD}^{\nu}$  la sensibilité du détecteur CVD (C/neutron/cm<sup>2</sup>),  $Q_{CVD}^{\nu}$  la charge mesurée (C),  $N^{\nu}$  le nombre de neutrons émis,  $S_{CVD}$  la surface du détecteur CVD et  $\Omega$  l'angle solide de détection. Afin de pouvoir comparer la sensibilité de chaque détecteur, une valeur de sensibilité relative a été calculée pour chaque détecteur selon l'équation suivante :

$$S_{CVD}^{rel} = \frac{S_{CVD}^{\nu}}{S_{T10}^{\nu}} \quad (5.3)$$

Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel

Avec  $S_{CVD}^{rel}$  la sensibilité relative de l'échantillon considéré. L'échantillon T10 présente la plus haute sensibilité des échantillons testés a été retenu comme échantillon de référence.

La sensibilité relative des détecteurs sous flux de neutrons est présentée sur la figure 5.31. Les échantillons monocristallins présentent les sensibilité les plus élevées en comparaison des échantillons polycristallins. Autrement dit un plus grand nombre de porteurs vont être générés et collectés au niveau des électrodes dans ces derniers.

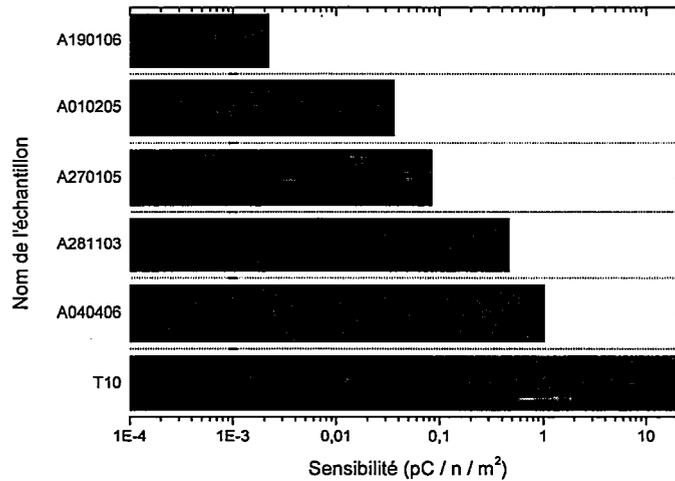


FIG. 5.31 – Sensibilité des détecteurs sous flux de neutrons de 14 MeV

À titre de comparaison les caractéristiques temporelles obtenues sur ELSA ont été comparées à celles obtenues sous flux de neutrons (Fig. 5.32) et s'avèrent équivalente aux erreurs de mesures près (10 % environ). Dans ce cas, le calcul de la sensibilité relative diffère de celui utilisé pour les neutrons et est exposé ci-après.

Tous les détecteurs irradiés par l'installation ELSA ont la même surface sensible irradiée. En revanche les échantillons sont polarisés différemment les uns par rapport aux autres et ne possèdent pas la même épaisseur. Afin de normaliser ces valeurs, nous avons utilisés la formule suivante :

$$S_{norm}^{ELSA} = \frac{Q_{CVD}^{ELSA} \cdot L_{CVD}}{Q_{ELSA} \cdot E_{CVD}} \quad (5.4)$$

Avec  $S_{norm}^{ELSA}$  la sensibilité normalisée de l'échantillon CVD,  $Q_{CVD}^{ELSA}$  la charge collectée par l'échantillon,  $L_{CVD}$  l'épaisseur de l'échantillon,  $Q_{ELSA}$  la charge déposée

**Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel**

par l'installation ELSA et  $E_{CVD}$  le champ électrique appliqué. L'échantillon T10 présentant les meilleures sensibilités a été à nouveau utilisé comme référence :

$$S_{CVD}^{rel} = \frac{S_{CVD}^{norm}}{S_{T10}^{norm}} \quad (5.5)$$

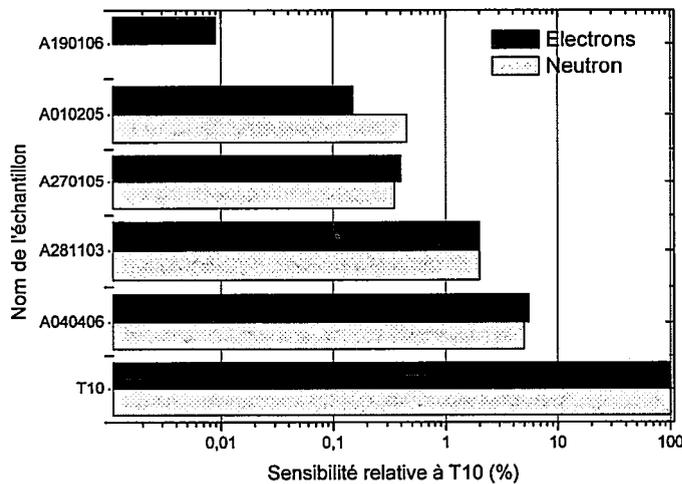


FIG. 5.32 – Sensibilité relative des détecteurs sous flux de neutrons et d'électrons

Il en sort que les détecteurs possédant les meilleures propriétés de transport présentent une sensibilité supérieure aux autres. Ainsi l'effet de l'adjonction d'azote dans la phase gazeuse lors de la croissance diminue la sensibilité des détecteurs et ne permet leur utilisation que sous fort flux.

### 5.2.5 Conclusion

Cette étude a permis de montrer qu'en fonction de l'application visée, les détecteurs à base de diamant présentent des caractéristiques de réponse temporelle suffisamment étendues pour permettre la mesure à la fois de signaux très rapides par l'utilisation de diamants polycristallin voire de diamants monocristallin intentionnellement azotés ainsi que la mesure précise de flux sur toute la gamme en utilisant des diamants monocristallins de haute qualité ou polycristallin suivant le flux à étudier.

Les diamants présentant la meilleure réponse temporelle (Fig. 5.33) possèdent un temps de montée de l'ordre de 100 ps, une largeur à mi-hauteur de 250 ps et un temps de décroissance de 300 ps. Ainsi, les diamants positionnés à quelques mètres de la cible sont suffisamment rapides et sensibles pour détecter l'allongement de l'impulsion neutronique. Cet allongement de 500 ps environ à 2 m de la

Application à la mesure de flux neutronique et au monitoring d'impulsions ultra-rapides pour les expériences de fusion par confinement inertiel

cible est bien supérieur aux caractéristiques temporelles des échantillons testés.

La large gamme de sensibilité du diamant (facteur  $10^4$  entre le diamant le plus sensible (T10) et le diamant le moins sensible (A190106) autorise leur utilisation à la fois pour des mesures temporelles mais aussi pour des mesures de sensibilité de flux. Dans ce cas les échantillons les moins sensibles seraient placés au contact de la cible et serviraient à mesurer l'activité induite après irradiation neutron. La mesure du flux est alors effectuée de façon absolue et cette mesure est insensible aux rayonnements parasites.

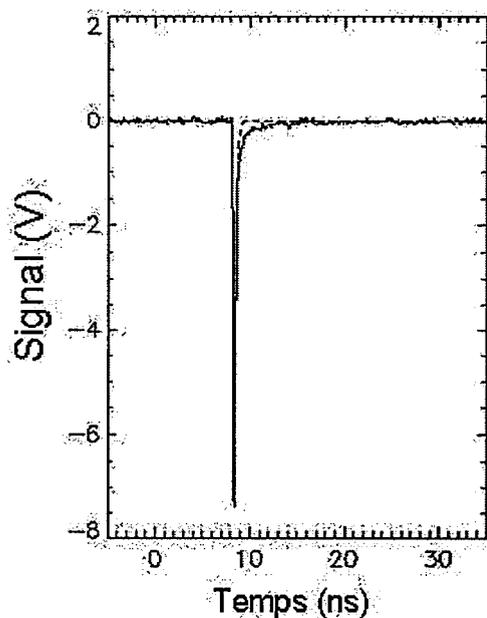


FIG. 5.33 – Impulsion ultra-rapide mesurée par un diamant polycristallin azoté

L'utilisation des échantillons monocristallins synthétisés dont la croissance a été optimisée au laboratoire et présentant des propriétés de transport supérieures à celles de l'échantillon T10 permettrait la mesure précise du flux. L'étude d'échantillons monocristallins faiblement azotés pourrait permettre d'obtenir une résolution temporelle suffisante tout en ne dégradant que légèrement leur sensibilité autorisant leur utilisation à la fois pour les mesures de flux et pour les mesures temporelles.

## 5.3 Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie

Dans cette partie, les échantillons de diamant ont été montés en chambre à ionisation afin d'être testés en milieu médical. Cette étude est la continuité d'un autre travail de thèse qui s'est déroulé dans le laboratoire [130]. Des tests cliniques ont été effectués sur un premier lot d'échantillons qui ont été présentés dans le cadre de la thèse de C. Descamps et ne seront pas présentés ici. Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus avec les échantillons dont les conditions de croissance ont été optimisées afin d'obtenir les meilleurs propriétés de transport comme présenté dans le chapitre précédent.

Les détecteurs réalisés dans le cadre de cette thèse visent une application particulière de la radiothérapie : l'IMRT (radiothérapie conformationnelle par modularité d'intensité). Pour cela les détecteurs doivent répondre à un cahier des charges bien défini rappelé dans le tableau 5.7. Plusieurs de ces paramètres ont été testés lors de cette étude comme la résolution spatiale (cette condition est réalisée par l'utilisation de dosimètres solides), un rapport signal sur bruit élevé ( $> 1000$ ), et une réponse linéaire en fonction de la dose et du débit de dose. Le principe de ces mesures consiste à polariser les détecteurs à une tension fixe et à enregistrer les valeurs de courant en sortie du détecteur en fonction du temps.

Détecteur travaillant en mode courant	Répétabilité ( $\leq 5\%$ )
Résolution spatiale (1 à 2 mm)	Dépendance avec le débit de dose ( $\leq 1\%$ )
Linéarité avec la dose absorbée ( $\leq 1\%$ )	Temps de réponse équivalent à l'accélérateur utilisé
Bruit de fond ( $\leq 0.1\%$ du signal)	Dépendance en énergie ( $\leq 1\%$ )
Dépendance du transfert d'énergie linéique ( $\leq 1\%$ )	Équivalence à l'eau
Dépendance angulaire ( $\leq 1\%$ )	Tenué au radiation
Répétabilité entre les échantillons ( $\leq 1\%$ )	Résistance à l'eau du dispositif

TAB. 5.7 – Cahier des charges que doit remplir les dosimètres pour être utilisés en tant que dosimètre

### 5.3.1 Étude préliminaire de la réponse des détecteurs

Dans un premier temps la réponse sous X de basse énergie des détecteurs a été testée afin de s'assurer du bon fonctionnement du montage. Dans cette partie nous ne présenterons la réponse que d'un seul détecteur mais tous les détecteurs avant d'être testés en milieu médical ont été testés au préalable par la méthode décrite ci-après. Les échantillons sélectionnés pour réaliser ces études l'ont été en

## Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie

fonction des propriétés de transport évaluées au chapitre précédent.

Pour réaliser ces tests, un échantillon sur lequel des contacts Schottky ont été évaporés et le détecteur placé dans une enceinte sous vide dans laquelle il a été irradié sous rayons X (50kV, 1 mA). Au cours de cette étude, la linéarité de la réponse, la reproductibilité de la mesure ainsi que la stabilité du signal ont été évalués ( Fig 5.34).

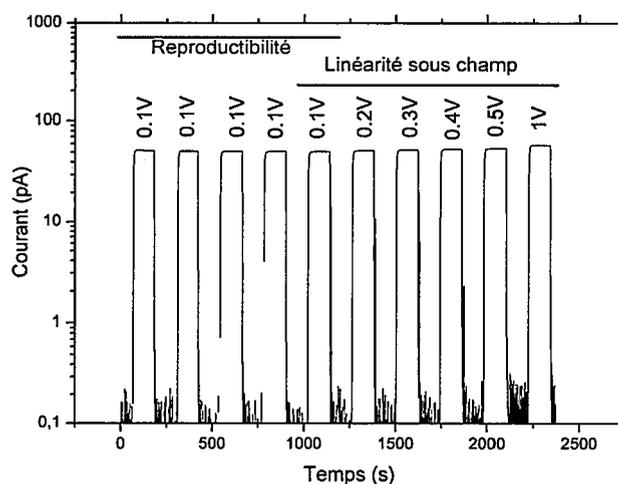


FIG. 5.34 – Étude de la reproductibilité et la linéarité sous champ d'un détecteur

### Répétabilité de la réponse

La répétabilité de l'échantillon a été testée en appliquant un champ électrique de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$  et en mesurant le photo-courant. Cette valeur de champ électrique a été choisie puisque l'échantillon présente alors un bon rapport signal sur bruit sous X. Entre chaque irradiation la polarisation de l'échantillon a été maintenue constante ce qui n'est pas le cas de fonctionnement classique des chambres à ionisation en hôpital. La stabilité de la réponse est remarquable, et une reproductibilité meilleure que 0,5 % a été mesurée ce qui est satisfaisant pour l'utilisation de ce matériau pour des applications particulièrement exigeantes telle la dosimétrie en milieu médical.

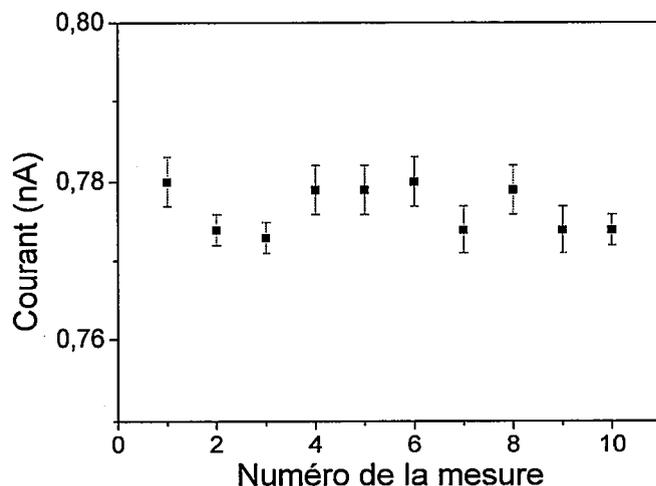


FIG. 5.35 – Répétabilité de la réponse du détecteur (contacts ohmiques)

#### Linéarité de la réponse avec le champ électrique appliqué pour des contacts ohmiques

Cette linéarité a été évaluée en conditions réelles en faisant varier la polarité (Fig. 5.36).

Lors de chaque mesure, la reproductibilité de la réponse a été testée et apparaît sous la forme des barres d'erreurs. Dans la plage de polarisation testée l'échantillon présente une réponse linéaire. Toutefois pour des champs appliqués supérieurs à  $150 \text{ V.cm}^{-1}$ , la reproductibilité de la mesure chute. Celle-ci est probablement due aux courants de décharge venant perturber la stabilité du dispositif. Sous ces conditions, des champs de l'ordre de la cinquantaine de  $\text{V.cm}^{-1}$  semblent les plus appropriés pour ce type de mesures. Enfin, l'échantillon présente une réponse plus linéaire ainsi qu'une meilleure reproductibilité lorsque la tension de polarisation est négative.

L'ensemble de ces tests a permis de montrer que les échantillons synthétisés présentaient des caractéristiques remarquables pour la dosimétrie. Par la suite, la dépendance en fonction de la dose et du débit de dose a été évaluée en milieu médical.

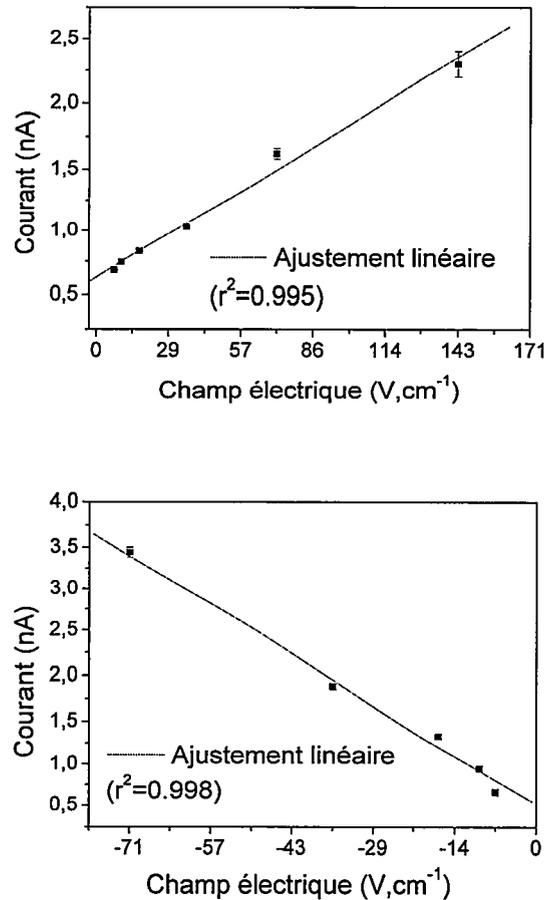


FIG. 5.36 – Linéarité de la réponse en fonction du champ électrique appliqué (contacts ohmiques)

### 5.3.2 Tests sous accélérateur médical

Des tests en environnement clinique ont permis d'évaluer les performances des diamants monocristallins synthétisés au laboratoire pour les applications en radiothérapie. Dans cette partie les tests ont été réalisés sous un accélérateur médical de photons d'une énergie de 6 MV. La réponse des échantillons en fonction de la dose et du débit de dose a été évaluée ainsi que le rapport signal sur bruit et le temps de réponse du détecteur. Dans cette section, deux dispositifs seront étudiés en détail : le premier réalisé avec l'échantillon A050307 présentant les meilleures propriétés de transport et le second avec l'échantillon A170307 présentant quant à lui des propriétés sensiblement inférieures afin de vérifier la pertinence d'une sélection basée sur les propriétés de transport.

### Dispositif expérimental

Les échantillons ont été encapsulés dans un gel évitant l'ionisation de l'air autour du diamant pendant la mesure et permettant d'atteindre les conditions d'équilibre électronique. Sur la figure 5.37 est présenté à gauche un échantillon monté suivant le protocole décrit dans le chapitre 4 puis englué dans un gel silicone de densité proche de un. La figure du milieu présente le dispositif et la réalisation de contacts bloquants sur les échantillons testés afin d'améliorer la réponse de détection [131]. La photographie de droite présente l'accélérateur Varian Clinac 2300 CD utilisé pour les tests. Les plaques de PMMA positionnées avant le détecteur permettent de déposer le maximum d'énergie dans le détecteur. Le nombre de plaques utilisées est fonction de l'énergie du faisceau incident. Le détecteur est ensuite connecté à un ampèremètre de type Keithley 6517a pour la mesure du courant lors de l'irradiation.

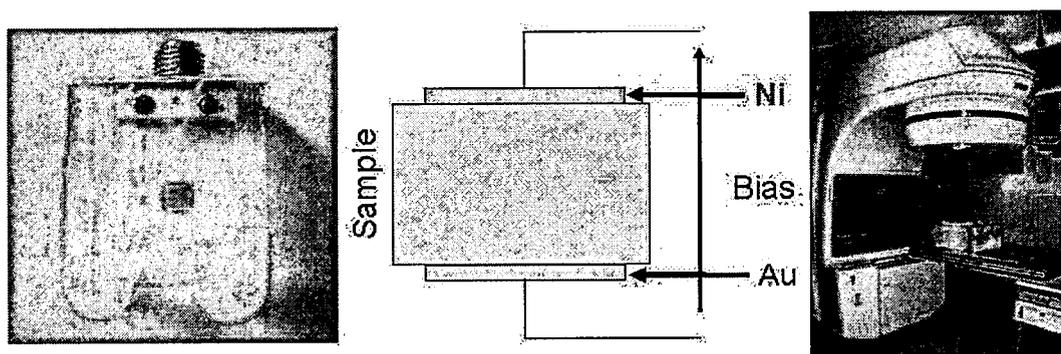


FIG. 5.37 – Dispositif de détection utilisé en milieu clinique

### Stabilité de la réponse et rapport signal sur bruit

Afin de mesurer ces paramètres, les échantillons ont été irradiés avec des photons pour une tension d'accélération de 6 MV déposant une dose d'environ 2 Gy dans les détecteurs sous un débit de dose de 2 Gy/min. Par commodité cette tension d'accélération de 6 MV sera mentionnée comme photons de 6MV. Le rapport signal sur bruit a été évalué pour les deux échantillons en divisant la valeur moyenne du signal sous irradiation par la valeur moyenne du bruit de fond.

Pour remplir les critères permettant d'utiliser les échantillons en tant que dosimètres médicaux, le rapport signal sur bruit de ces deux échantillons doit être supérieur à 1000. L'échantillon A050307 (Fig. 5.38) présente un rapport signal sur bruit de 1000 tandis que l'échantillon A170307 (Fig. 5.39) possède quand à lui un rapport de 1400. Ce qui est en accord ou supérieur aux critères requis pour l'utilisation en radiothérapie de ces dosimètres.

Des temps relativement longs d'extinction du signal sont visibles sur les figures 5.38 et 5.39 et sont dus au système d'acquisition utilisé. En pratique, le "pre-amp

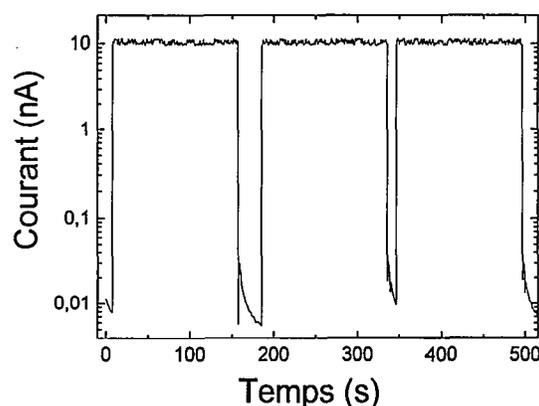


FIG. 5.38 – Rapport signal sur bruit pour l'échantillon A050307

settling time<sup>a</sup> d'un Keithley 6517a utilisé pour les mesures augmente de qq  $\mu$ s dans le domaine des  $\mu$ A à plusieurs secondes pour un signal de l'ordre du pA. La décroissance relativement lente lors de l'extinction du signal correspond donc davantage à une limite expérimentale plutôt qu'à celle du diamant.

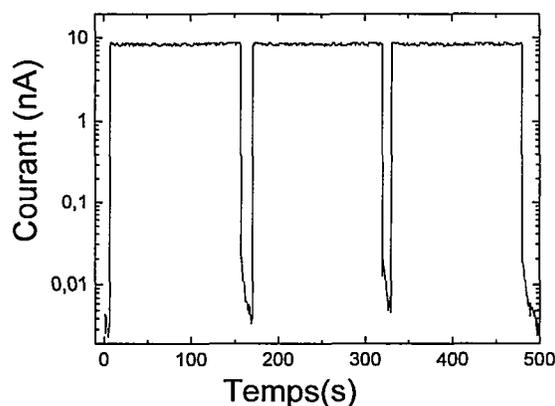


FIG. 5.39 – Rapport signal sur bruit pour l'échantillon A170307

La stabilité des échantillons a ensuite été évaluée en calculant la moyenne et la déviation standard du signal lors d'irradiations successives à un débit de dose donné. La stabilité est alors donnée par le rapport de la déviation standard multiplié par 100 sur la valeur moyenne du signal. Plus ce rapport est faible, plus l'échantillon est stable. Dans cette étude (Fig. 5.40) il apparaît que les échantillons sont d'autant plus stables que le débit de dose est important (supérieur à

3 Gy/min).

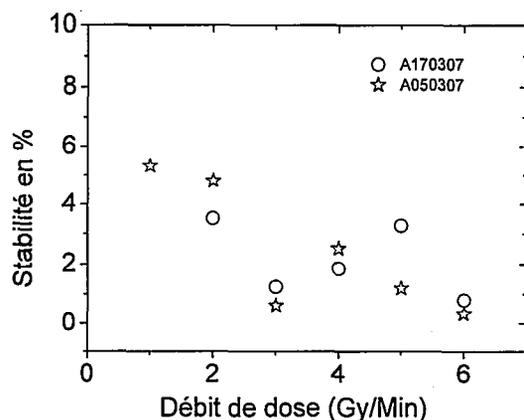


FIG. 5.40 – Étude de la stabilité des échantillons en fonction du débit de dose

### Temps de réponse des dosimètres

Le temps de réponse des détecteurs doit être le plus petit possible notamment pour suivre le signal pour de très faibles doses. Ce temps correspond au temps que met le détecteur à atteindre une réponse stable que nous avons définie à 2-98 % de la valeur du signal moyen stabilisé. Cette valeur très critique de 2 % est arbitraire et a été choisie de façon à ce que les fluctuations du signal stabilisé ne soient pas prises en compte lors de l'évaluation du temps de réponse [130].

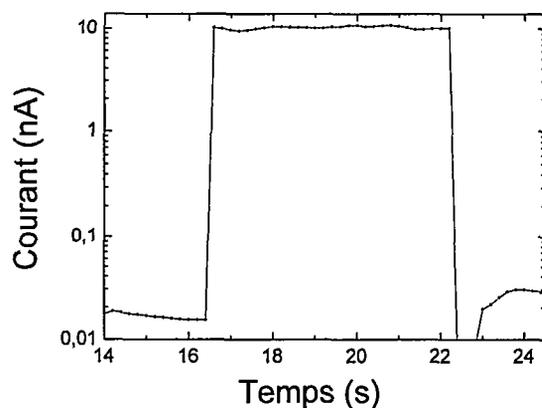


FIG. 5.41 – Vitesse de réponse de l'échantillon A050307

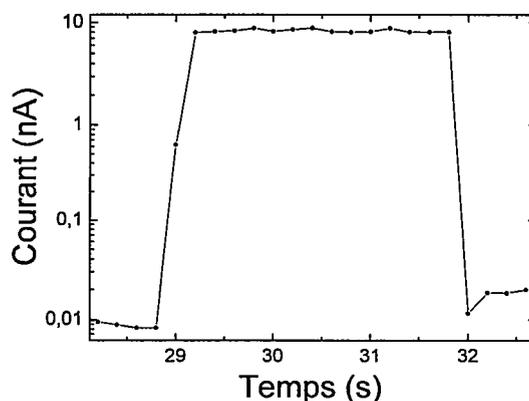


FIG. 5.42 – Vitesse de réponse de l'échantillon A170307

Pour les échantillons A050307 (Fig. 5.41) et A170307 (Fig. 5.42) ce temps de réponse a été comme égale au maximum à 200 ms pour les échantillons A050307 et proche de 200 ms pour A170307. Ce temps correspond au temps d'acquisition de la chaîne de mesure utilisée dans le cas présent pour les mesures en environnement hospitalier. À titre de comparaison, les chambres PTW commercialisées ont un temps de réponse qui a été évalué à 2 s [101].

#### Étude de la linéarité en fonction de la dose

Le principe de la mesure de la linéarité de la réponse de l'échantillon en fonction de la dose est présenté sur la figure 5.43. Cette méthode a été utilisée sur les échantillons pour des doses allant de 0,1 à 8 Gy (toujours pour des photons de 6 MV) et un débit de dose de référence de 2 Gy/min. Il s'agit pour un même débit de dose, de faire varier la dose en modifiant la durée de l'irradiation.

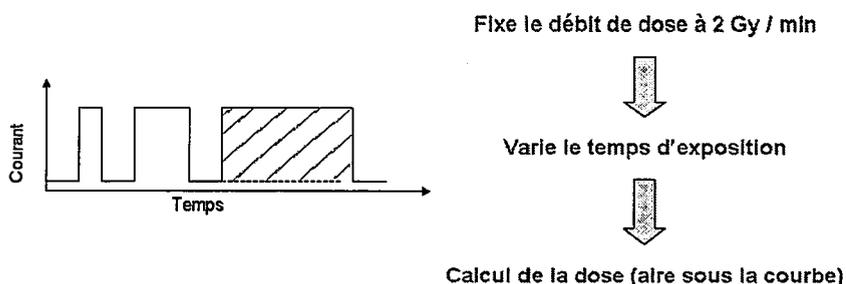


FIG. 5.43 – Méthode de calcul de la dose

L'étude de la linéarité de la réponse des échantillons en fonction de la dose est

### Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie

présentée sur la figure 5.44. Les échantillons présentent une réponse fortement linéaire en fonction de la dose : le coefficient de régression linéaire vaut 0,99999 pour l'échantillon A050307 et 0,99996 pour l'échantillon A170307.

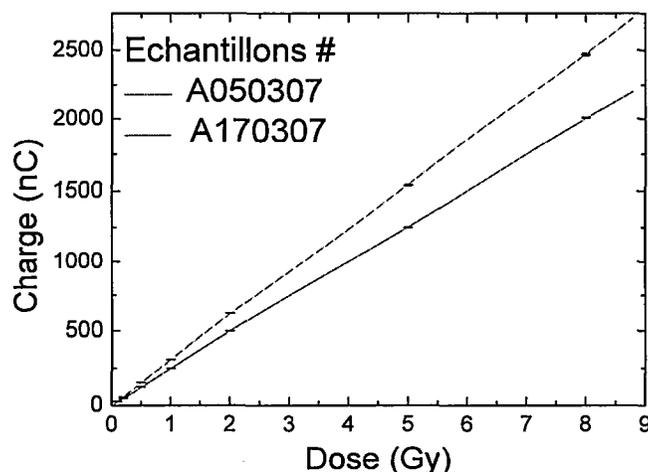


FIG. 5.44 – Linéarité de l'échantillon en fonction de la dose (chaque point de mesure est constitué d'un double trait correspondant à la barre d'erreur de la mesure effectuée)

Lors de cette étude la répétabilité du signal délivré par le détecteur en fonction de la dose reçue a été évaluée (Fig. 5.45). Cette mesure a été effectuée en calculant la moyenne et l'écart type de l'aire (charge) du signal mesuré par le détecteur (courant) et en effectuant le rapport entre la déviation standard calculée multipliée par 100 et la moyenne de l'aire. L'utilisation de ces détecteurs en milieu médical n'est possible que si la répétabilité est inférieure à 0,5 %. Les deux échantillons présentent une répétabilité pour les faibles doses mais qui devient inférieure à 1 % pour des doses supérieures à 0,2 Gy et inférieure à 0,5 % pour des doses supérieures à 2 Gy qui est la limite tolérée pour les applications en IMRT.

Les échantillons testés ne remplissent pas complètement le cahier des charges mais les résultats obtenus sont satisfaisants au regard de la limite demandée surtout pour les faibles doses.

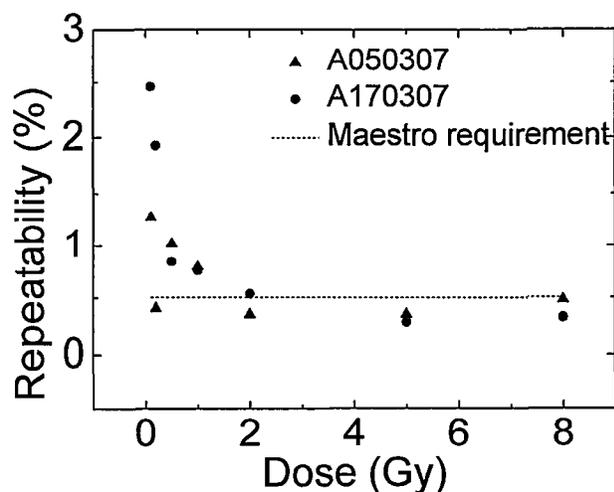


FIG. 5.45 – Étude de la répétabilité des échantillons en fonction de la dose

### Étude de la linéarité en fonction du débit de dose

La dernière grandeur évaluée est la linéarité de la réponse du détecteur en fonction du débit de dose. Dans ce cas, le débit de dose est ajusté de manière à ce que la dose reste constante lors de chaque mesure. Le principe de la mesure est présenté sur la figure 5.46. La mesure a été effectuée pour une dose fixe de 2 Gy et le temps d'acquisition a été adapté pour chaque débit de dose.

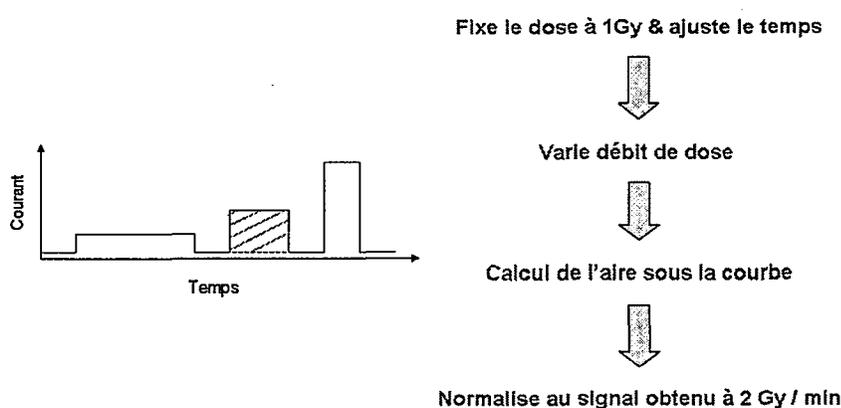


FIG. 5.46 – Méthode de calcul du débit de dose

La dépendance de la réponse du détecteur peut être évaluée de deux façons. La première consiste à calculer la variation de la dose calculée (aire) à un débit de référence par les variations de débit. Si la dépendance du détecteur avec le débit

## Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie

de dose est idéale c'est à dire linéaire alors quelque soit le débit de dose utilisé, la dose calculée doit rester constante.

La seconde méthode pour étudier la dépendance en fonction du débit de dose est l'application de la formule empirique de Fowler [132] reliant la réponse en courant du détecteur  $I_{mes}$  au débit de dose  $D$  par la formule suivante :

$$I_{mes} = I_0 + R \cdot D^\Delta \quad (5.6)$$

Le paramètre  $\Delta$  décrit l'écart à la linéarité de la réponse du détecteur. Ce dernier varie entre 0,5 pour les détecteurs ne comportant aucune impureté à 1 pour les détecteurs comportant une distribution homogène de pièges [132]. Des valeurs supérieures à 1 ont été observées pour des matériaux comportant deux espèces de pièges. L'application de cette relation aux deux échantillons a donné un paramètre  $\Delta$  égal à 1,010 pour l'échantillon A050307 et de 1,008 pour l'échantillon A170307. L'application de cette méthode est intéressante dans la mesure ou celle-ci permet de comparer les détecteurs PTW qui présentent un coefficient de Fowler égal à 0,960. Les échantillons A050307 et A170307 présentent donc un paramètre  $\Delta$  très proche de 1 qui correspond au cas idéal d'une variation linéaire.

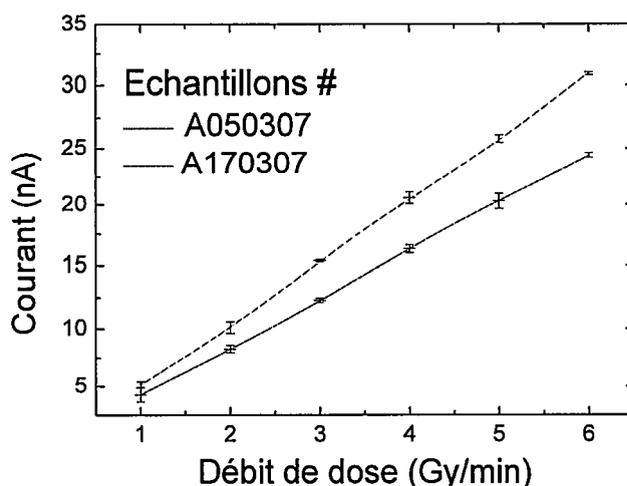


FIG. 5.47 – Dépendance de l'échantillon en fonction du débit de dose

### 5.3.3 Conclusion

L'évaluation des paramètres dosimétriques sur les échantillons étudiés ont permis de montrer les potentialités du diamant en tant que dosimètre pour une utilisation en milieu médical pour des applications de radiothérapie. Les échantillons synthétisés satisfont globalement les recommandations formulées par l'AIEA même si

### Application à la dosimétrie des rayonnements pour la radiothérapie

certains critères restent encore à améliorer ou à évaluer. À titre d'exemple l'étude de la dépendance angulaire de la réponse vient de débiter et à nécessité la réalisation d'un nouveau dispositif à géométrie cylindrique. Les premiers tests réalisés sont encourageants mais des efforts concernant le design de ce dernier reste à accomplir.

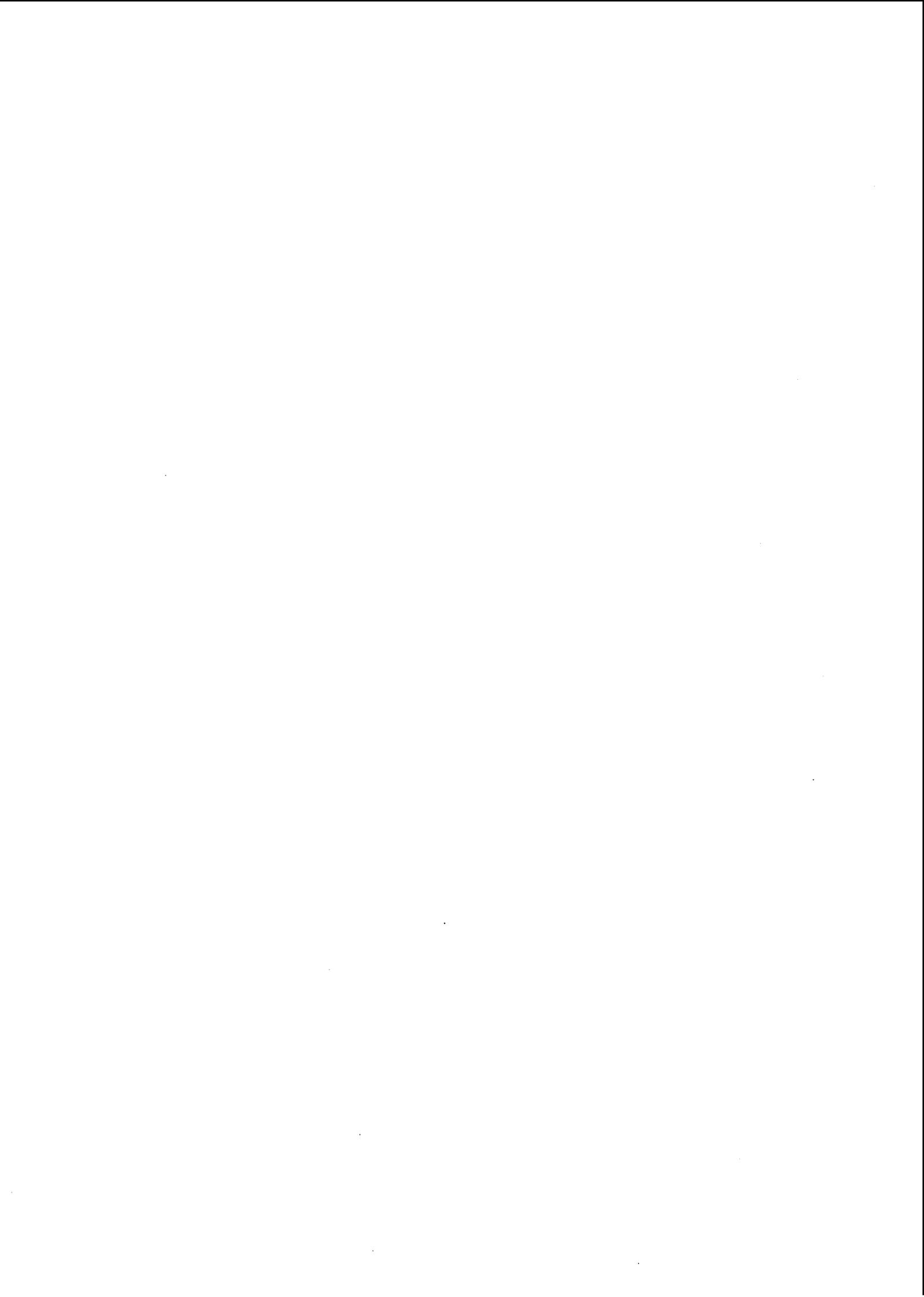
## 5.4 Conclusion

Les tests réalisés sur les caractéristiques cristallines et de transport des échantillons ont montré que sous irradiation les performances des diamants polycristallins baissent, mais de manière moins importante que celles des échantillons monocristallins. Toutefois les caractéristiques des diamants polycristallins restent bien inférieures à celles des diamants monocristallins étudiés ici, et ce même sous fluences intégrées de  $6 \times 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. Cette étude a montré que l'échantillon placé derrière un convertisseur en uranium présentait des niveaux de pièges en nombre égal pour les électrons et les trous. En revanche l'échantillon placé derrière un convertisseur en bore présentait un nombre de pièges à électrons plus important que celui des trous. Enfin un recuit a permis de recouvrir partiellement les propriétés de transport et cristalline des échantillons.

L'étude du monitoring de faisceau ultrarapide a montré que les échantillons en diamant de par leurs diversités (polycristallins ou monocristallins) présentent une très bonne réponse temporelle : le meilleur échantillon possède un temps de montée de l'ordre de 100 ps, une largeur à mi-hauteur de 250 ps et un temps de décroissance de 300 ps. De plus, la large gamme de sensibilité des diamants testés qui varie d'un facteur  $10^4$  permet de mesurer de façon précise le flux incident. L'étude a démontré que le gain en sensibilité se fait au détriment de la vitesse de réponse des échantillons. Ainsi en choisissant judicieusement les échantillons, il est possible de mesurer précisément à la fois le flux neutronique incident ainsi que l'allongement de ce dernier.

Lors des tests cliniques, les échantillons ont montré une excellente linéarité en fonction de la dose et du débit de dose : le coefficient de régression linéaire était supérieur à 0,99999 pour ces deux cas. Le rapport signal sur bruit a été quant à lui évalué à  $10^4$  alors que les recommandations ne demandaient qu'un facteur  $10^3$ . Le temps de réponse des détecteurs est seulement limité par le système d'acquisition employé et est bien meilleur d'un facteur 10 que les temps de réponses escomptés. Ainsi, les échantillons réalisés satisfont les critères de l'AIEA requis pour leur utilisation comme dosimètres en milieu clinique.





# Conclusion

Au terme de cette thèse, les deux principaux objectifs fixés ont été atteints à savoir la possibilité de synthétiser par homoépitaxie des échantillons de diamant de qualité cristalline remarquable permettant d'être utilisés pour la détection de rayonnements. Les propriétés de transport des échantillons synthétisés dans des conditions de croissance optimales mises au point dans le cadre de cette étude sont équivalentes voire supérieure à celles obtenues sur les meilleurs échantillons de diamant naturel. Enfin, les échantillons synthétisés présentent des performances leur permettant de satisfaire les besoins d'applications particulièrement exigeantes comme pour la dosimétrie médicale.

Le premier chapitre a permis de présenter les caractéristiques du diamant ainsi que l'intérêt que ce matériau suscite pour la détection des rayonnements. En effet, la forte mobilité de ses porteurs permet son utilisation pour la mesure de pulses ultrarapides et sa forte résistivité à température ambiante permet de travailler avec un courant d'obscurité très faible et donc un meilleur rapport signal sur bruit par rapport aux détecteurs conventionnels en silicium. De plus la forte énergie nécessaire à la création de paires lui confère une tenue aux radiations exceptionnelle et est donc un excellent candidat pour les expériences de physique hadroniques. Pour que toutes ses propriétés soient aussi proches que possible des valeurs mesurées sur les meilleurs échantillons naturels, la croissance homoépitaxiale a été retenue puisqu'elle permet la synthèse de matériaux présentant d'excellentes performances. Du fait de la faible contamination des couches obtenues grâce à la technique de MPCVD, les travaux se sont focalisés sur cette voie de synthèse dans le but de fabriquer des échantillons monocristallins.

Une fois la technique de croissance identifiée, il a fallu adapter la technologie développée au laboratoire pour la croissance hétéroépitaxiale aux contraintes de celles de l'homoépitaxie. Pour ce faire le réacteur MPCVD de type ASTEX a été optimisé en particulier le porte-substrat afin de permettre la concentration du plasma de croissance sur l'échantillon monocristallin de petite taille. Cette optimisation du porte-substrat a porté à la fois sur les aspects thermiques de l'échantillon, mais aussi sur la manière suivant laquelle le plasma s'accroche sur le porte échantillon. Des simulations sous le logiciel Matlab ainsi que la réalisation de porte-substrats d'étude ont permis d'affiner la géométrie du porte-substrat et notamment son diamètre et sa hauteur. La composition du plasma a été étudiée au cours de la croissance et a permis de mettre en évidence la présence d'impuretés au-delà d'un certain seuil et de suivre la teneur en réactifs injectés après

## Conclusion

---

étalonnage. Enfin, l'écoulement des gaz dans le réacteur a été étudié et a montré que le réacteur se comportait pour les basses pressions de travail comme un réacteur parfaitement agité sans volume mort. En revanche des volumes morts sans échange avec le reste du réacteur apparaissent pour de plus fortes pressions de travail. Enfin, nos efforts ont porté sur la qualité du vide et des gaz injectés de manière à introduire le moins de contaminants possibles et à réduire les temps de pompage par la mise en place d'un protocole de purges.

À la suite du contrôle et de l'optimisation du procédé de croissance cristalline, les travaux ont porté sur la caractérisation des substrats de croissance. L'étude portant sur la teneur en impureté et en défauts cristallins des échantillons a révélé une grande disparité. Ceci nous a amené à optimiser les étapes de préparation des substrats, et notamment à mettre au point successivement une gravure chimique puis une gravure plasma des substrats avant croissance afin de révéler les défauts de surface que ces derniers présentent et à les éliminer lors de la croissance. A la suite de cette étape, les substrats de croissance présentent alors des surfaces présentant le moins de défauts possible. Ceci a été validé par des observations séquentielles réalisées en AFM. Partant de la même surface optimale de substrat, les essais de croissance ont alors mené à l'optimisation des conditions de croissance. Dans un premier temps, la teneur en méthane a été optimisée en conservant les autres paramètres de croissance constants. Puis l'influence de la puissance micro-onde sur la croissance a été étudiée. L'ensemble de ces paramètres a été optimisé de manière à ce que les échantillons présentent une surface après croissance la plus lisse possible, tout en conservant les vitesses de croissance les plus élevées possibles et surtout les meilleures propriétés cristallines. Afin de s'affranchir des limitations dues à la croissance monocristalline, à savoir une faible surface active et un coût élevé des substrats de croissance, l'approche de la croissance par hétéroépitaxie a été abordée. Des modèles géométriques supposant une croissance de type Van Der Drift ont été développés et ont mis en évidence la présence de défauts cristallins qui subsistent quelle que soit la méthode de croissance. Ces résultats ont été confirmés par des résultats d'hétéroépitaxie sur silicium et iridium. Ainsi en l'état, la voie hétéroépitaxiale a été abandonnée pour les applications de détection de rayonnements.

Après caractérisation des propriétés cristallines, les propriétés de transport des échantillons ont été évaluées ainsi que la formation et l'analyse du signal engendré par l'interaction entre un type de rayonnement et le détecteur en diamant. Des mesures utilisant la technique dite par temps de vol (Time Of Flight) ont permis de mettre en évidence des valeurs de mobilité remarquables ( $\geq 3000 \text{ cm}^2/\text{V/s}$ ) obtenues sur des échantillons à partir de procédés optimaux. L'étude de la mobilité en fonction de la température sur un échantillon élaboré grâce à des conditions de procédé optimales a mis en évidence les limitations intrinsèques du diamant : au-delà de 350 K, les limitations de mobilité sont dues aux phonons optiques alors qu'en dessous elles sont dues aux phonons acoustiques. Enfin des mesures d'efficacité de collecte des charges ont permis de mettre en évidence l'homogénéité des détecteurs réalisés. De ces mesures, les valeurs des temps de vie des différents porteurs ont pu être déterminées et des valeurs allant jusqu'à 22 ns ont été at-

## Conclusion

---

teintes sur les meilleurs échantillons. En corrélant l'étude faite sur les propriétés cristallines et celles portant sur les propriétés de transport des échantillons synthétisés, les tendances confirment que les meilleures propriétés cristallines mènent également aux meilleures propriétés de transport.

Après avoir caractérisé les propriétés des diamants synthétisés, ces derniers ont été utilisés en conditions réelles pour la détection de rayonnements. Dans un premier temps les essais ont visé la caractérisation sous flux de neutrons afin d'étudier les efficacités de collecte des charges et l'évolution de celles-ci pour des fluences intégrées allant jusqu'à  $6 \times 10^{14}$  neutrons/cm<sup>2</sup>. Afin de pouvoir utiliser ces dispositifs pour la mesure du flux de neutrons, les détecteurs en diamant ont été associés à deux types de convertisseurs : en uranium d'une part et en bore d'autre part pour la production de produits de fission différents. Dans le cas du bore, l'étude des mesures des propriétés de transport a mis en évidence la création sous irradiation d'un nombre de pièges à électrons plus importants que pour ceux de trous. La même étude réalisée derrière un convertisseur en uranium a montré que le nombre de pièges à électrons et trous reste relativement équivalent.

Une seconde étude a été réalisée et a porté sur le monitoring de faisceaux ultrarapides. Ici ont été comparés des échantillons polycristallins et monocristallins. L'étude a montré qu'un échantillon ne pouvait être à la fois sensible et présenter un temps de réponse très faible. L'échantillon le plus rapide présente un temps de montée de l'ordre de 100 ps, une largeur à mi-hauteur de 250 ps et un temps de décroissance de 300 ps ce qui est suffisant pour mesurer l'élargissement du flux de neutrons visé. De plus, la large gamme de sensibilité des diamants testés varie d'un facteur 104 et permet de mesurer de façon précise le flux incident en fonction de la position des détecteurs.

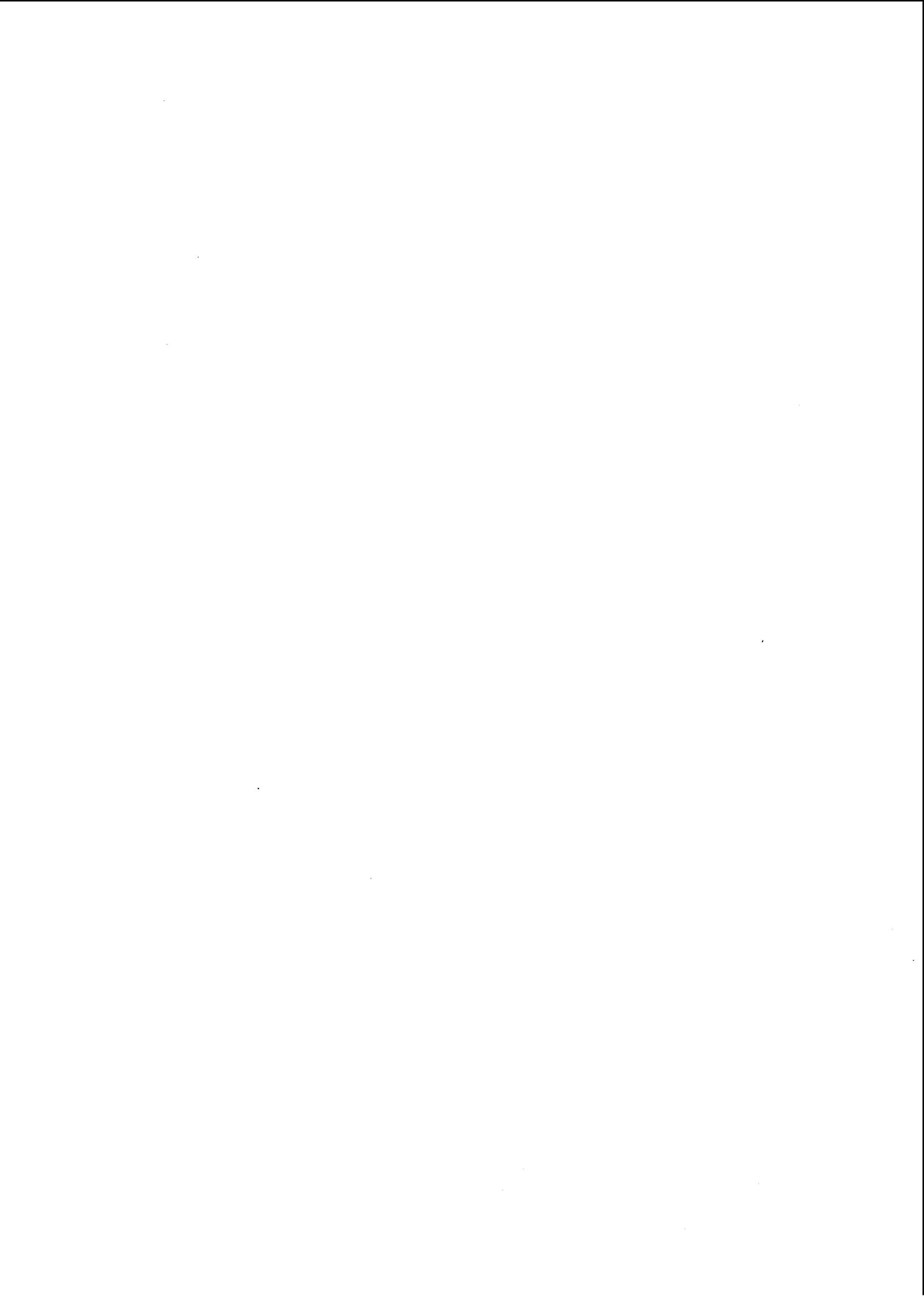
La dernière application abordée dans le cadre de la thèse a visé la réalisation de dosimètres ponctuels pour application en radiothérapie. Dans ce cas les performances des échantillons ont été évaluées suivant les protocoles de dosimétrie fixés par l'AIEA qui définit les critères cliniques et les seuils à respecter pour un dosimètre médical. Ainsi, les évaluations quantifient les valeurs des rapports signal sur bruit, de la linéarité de leurs réponses en fonction de la dose et du débit de dose, ainsi que leurs rapidités de réponse. La linéarité mesurée pour certains échantillons était supérieure à 0,99999, leur rapport signal sur bruit a été quant à lui évalué à  $10^4$  et les temps de réponse mesurés n'ont été limités que par les systèmes d'acquisition utilisés. Ainsi, les échantillons réalisés remplissent pleinement le cahier des charges requis pour leur utilisation en milieu clinique.

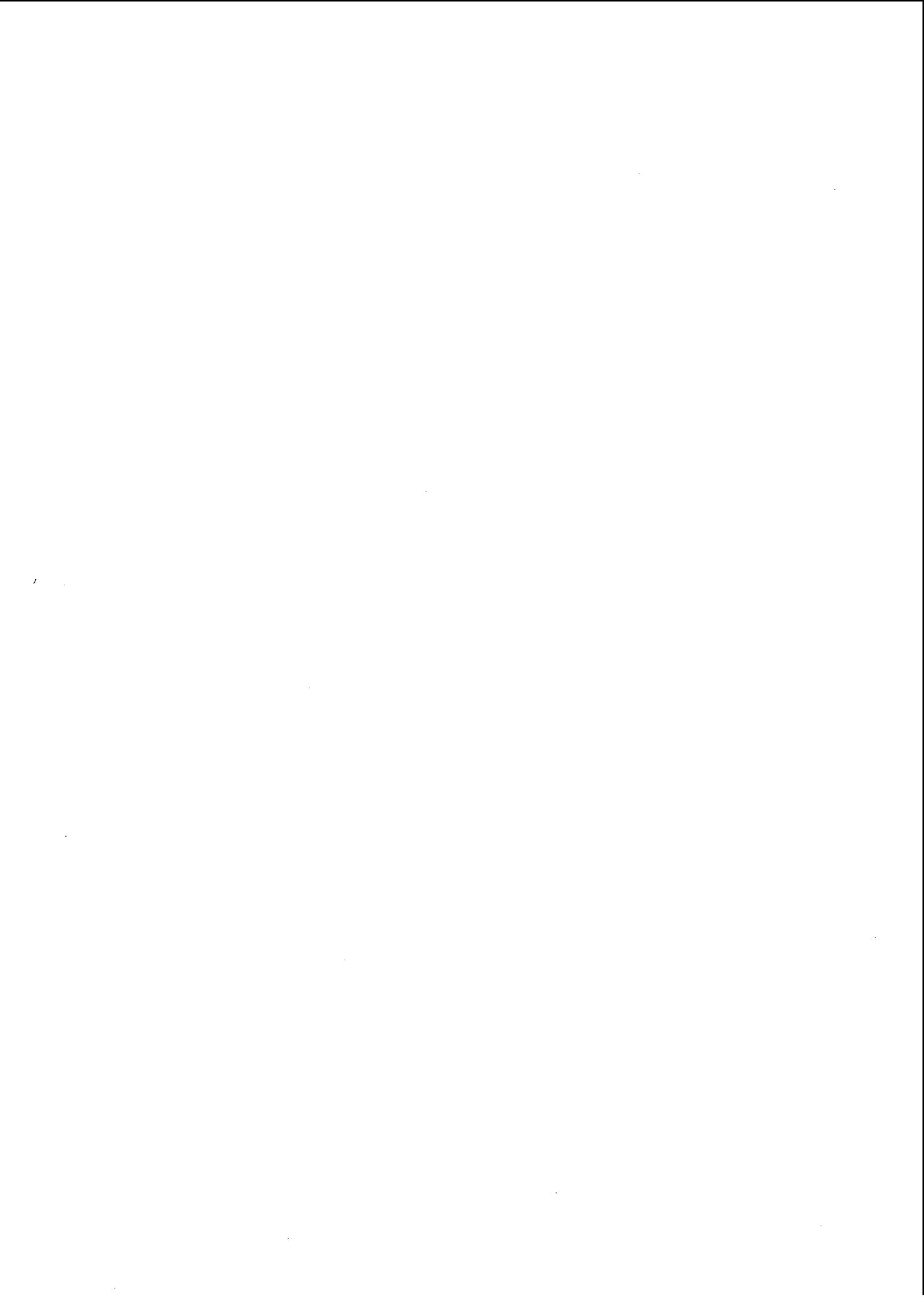
Lors de cette thèse, il a été démontré qu'il était possible de synthétiser des diamants possédant des qualités cristallines remarquables et des performances optimales en termes de transport électronique. L'application de ces diamants à la mesure sous rayonnements X, gamma, alpha, de neutrons ainsi que d'électrons a montré leur potentialité en tant que détecteur de rayonnement. En parallèle, des études complémentaires sont actuellement en cours de mise en place sous faisceau d'ions de carbone et devraient se dérouler en 2008. Le but est de vérifier leur

### *Conclusion*

---

comportement en fonction de la dose, du débit de dose ainsi que la tenue sous irradiation. Ce travail sera effectué dans le cadre du projet Européen NoRHDia afin de finaliser cette étude et de conclure définitivement quant à la pertinence de l'utilisation du diamant en tant que détecteur de rayonnement.





## Bibliographie

- [1] K. HASSOUNI, T.A. GRTJOHN, A. GICQUEL, *Journal of Applied Physics*, Volume 71, Pages 5930, 1999.
- [2] K. HASSOUNI, O. LEROY, S. FARHAT, A. GICQUEL, *Plasma Chemistry Plasma Processes*, Volume 18, Pages 325, 1998.
- [3] L. REGGIANI, S. BOSI, C. CANALI, F. NAVA, S.F. KOSLOV, *Solide State Community*, Volume 30, Pages 333, 1979.
- [4] F. NAVA, C. CANALI, C. JACOBONI, L. REGGIANI, S.F. KOSLOV, *Solide State Community*, Volume 33, Pages 475, 1980.
- [5] H. E. SPEAR, J. P. DISMUHES, *Synthetic diamond*, Emerging CVD Science and Technology, edited by The electrochemical society series, 1994.
- [6] R. KALISH, *The search for donors in diamond*, *Diamond and Related materials*, Volume 10, Pages 1749-1755, 2001.
- [7] S.A. KAJIHARA, A. ANTONELLI, J. BERNHOLC, R. CAR, *Nitrogen and potential n-type dopants in diamond*, *Physica Revue Letters*, Volume 66, Numero 15, Pages 2010, 1991.
- [8] E. GHEERART, S. KOIZUMI, T. TERAJI, H. KANDA, *Electronic transition of electrons bound to phosphorous donors in diamonds*, *Solid State Community*, Volume 113, Pages 577-580, 2000.
- [9] M. NESLADEK, K. HAENEN, J. D'HAEN, S. KOIZUMI, H. KANDA, *Photo-Hall measurements on phosphorus doped n-type CVD diamond at low temperatures*, *Physica Status Solidi*, Volume 199, Pages 77, 2003.
- [10] A.T. COLLINS, A.W.S. WILLIAMS, *The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond*, *J. Phys. C : Sol St. Phys.*, Volume 4, Pages 1789, 1971.
- [11] A.B. LOSTETTER, K.J. OLEJNICZAK, A.P. MALSHE, W.D. BROWN, A. ELSHABANI, *The utilization of diamond and diamond like carbon for high performance power electronic packaging applications*, *EPE Proceedings*, 2001.
- [12] L. LE BRIZOUAL, O. ELMAZRIA, *FEM modeling of AlN/diamond surface acoustic waves device*, *Diamond and Related Material*, Volume 16, Issues 4-7, 2007.
- [13] H. NAKAHATA ET AL., *Diamond-based surface acoustic wave devices*, *Semicond. Sci. Technol.*, Volume 18, S96-S104, 2003.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [14] H. ELMAZRIA, M. EL HAKIKI, V. MORTET, B. M. ASSOUAR, M. NESLADEK, M. VANECEK, P. BERGONZO, P. ALNOT, *Diamond-based surface acoustic wave devices*, Semicond. Sci. Technol., Volume 18, S96-S104, 2003.
- [15] HUMAYUN MS, WEILAND JD, FUJII GY, GREENBERG R, WILLIAMSON R, LITTLE J, MECH B, CIMMARUSTI V, VAN BOEMEL G, DAGNELIE G, DE JUAN E., *Visual perception in a blind subject with a chronic microelectronic retinal prosthesis*, Vision Res., Volume 43(24), Pages 2573-2581, 2003.
- [16] VERAART C, RAFTOPOULOS C, MORTIMER JT, DELBEKE J, PINS D, MICHAUX G, VANLIERDE A, PARRINI S, WANET-DEFALQUE MC., *Visual sensations produced by optic nerve stimulation using an implanted self-sizing spiral cuff electrode*, Brain Res., Volume 813(1), Pages 181-186, 1998.
- [17] R.A. FREITAS, *Nanomedicine VolumeIIa, Biocompatibility*, Landes Bioscience, Georgetown, TX, 2003.
- [18] P. BERGONZO AND R. JACKMAN, *Diamond-based Radiation and Photon Detectors*, Semiconductors and Semimetals, Volume 77 - Thin Film Diamond - Part II, 325-377, Academic Press, ISBN 0-12-752186-0, Pages 197-303, 2003.
- [19] P. BERGONZO, D. TROMSON, C. MER, *CVD diamond based semi-transparent beam position monitors for synchrotron beamlines : preliminary studies and device developments at CEA/Saclay*, Journal of Synchrotron Radiation, Volume 13, Pages 151-158, 2006.
- [20] E. BERDERMANN, K. BLASCHE, P. MORITZ, H. STELZER, B. VOSS, F. ZEYTOUNI, *First Applications of CVD-Diamond Detectors in Heavy-ion Experiments*, 6th Int. Conf. on Advanced Technology and Particle Physics, Como, Nucl. Phys.B (Proc. Suppl.) 78 (1999) 533-539, October 98.
- [21] E. BERDERMANN,1, K. BLASCHE, P. MORITZ, H. STELZER1, B. VOSS, *The use of CVD-diamond for heavy-ion detection*, Diamond and Related Materials, Volume 10, Pages 1770-1777, 2001.
- [22] FRIEDMAN H., L.S. BIRKS, H.P. GAUVIN, *Electron Bombardment Conductivity in Diamond*, Physical review, Volume 73, Pages 186, 1948.
- [23] G. CONTE, M. C. ROSSI, G. MAZZEO, S. SALVATORI, V. RALCHENKO, *Deep UV Detection by CVD diamond postion sensitive devices*, Proceeding of MRS Fall meeting, Symposium A, 2003.
- [24] E. PACE, A. DE SIO, S. SCUDERI, *UV induced photoconduction in diamond*, Article d'un livre paru chez Springer Berlin / Heidelberg, Volume 100, Pages 463-504, 2006.
- [25] D. STARIKOV, A. BENSAOULA, *Single-chip monolithic dual-band visible or solar blind photodetector*, Patent agent : Burleson Cooke L.L.P.-Conroe, TX, US, Application : 200702241279, Class : 250338400.
- [26] A. DE SIO, A. BOCCI, P. BRUNO, R. DI BENEDETTO, V. GRECO, G. GULLOTTA, M. MARINELLI, E. PACE, D. RUBULOTTA, S. SCUDERI, G. VERONA-RINATI, *Towards UV imaging sensors based on single-crystal diamond chips for spectroscopic applications*, Nuclear Instruments and Methods

## BIBLIOGRAPHIE

---

- in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 583, Issue 1, Pages 125-130, 2007.
- [27] J. NEGRE, C. RUBBELYNCK, *Application of fast CVD diamond photoconductor detectors to MeV X-Ray metrology for the AIRIX flash radiographic facility*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, Volume 451, Pages 638-650, 2000.
- [28] Z. MINGLONG, X. YIBEN, W. LINJUN, S. HUJIANG, *Response of chemical vapour deposition diamond detectors to X-Ray*, Solid State Communications, Volume 130, Issue 6, Pages 425-428, 2004.
- [29] B. MARCKZEWSKA, T. NOWAK, P. OLKO, W. GAJEWSKI, YU PAL'YANOV, I. KUPRIYANOV, M.P.R. WALIGORSKI, *Synthetic diamond as active detectors of ionising radiation*, Diamond and Related Materials, Volume 13, Issues 4-8, Pages 918-922, 2004.
- [30] E. BERDERMANN, M. CIOBANU, S.H. CONNELL, A. M. O. D. DA COSTA, L. FERNANDEZ-HARNANDO, A. OH, J.P.F. SELLSCHOP, *Charged particle detector made of single-crystal diamond*, Physica Status Solidi (a), Volume 201, Issue 11, Pages 2521-2528, 2004.
- [31] DAVIES G., LIGHTOWLERS, E.C. NEWMAN, R.C. OATES, *A radiation model for radiation damage effects in carbon-doped crystalline silicon*, Semiconductor Science and Technology, Volume 2, Pages 524-32, 1987.
- [32] HASSARD J., *The neutron radiation hardness of diamond detectors for future particle physics experiments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 368, Pages 217-19, 1995.
- [33] BAUEUR C., BAUMANN I., COLLEDANI C., CONWAY J., DELPIERRE P., DJAMA F., DULINSKI W., FALLOU A., GAN K., GILMORE R.S. ET AL., *Recent results from diamond microstrip detectors*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Volume 367, Pages 202-206, 1995.
- [34] W. KOSSEL, Nachrichten der Gessellschaft der Wissenschaften Göttingen Mathematisch-Physikalische, Band 135, 1927.
- [35] W. BURTON, N. CABRERA, F. FRANCK, Phil. Trans. R. Soc., 243, 1951.
- [36] P. HARTMAN, *Structure and morphology*, Cristal growth, an introduction, Co, N.H.P., Elsevier, Pages 367, 1973.
- [37] Y.L. YANG, L.M. STRUCK, L.F. STUTCU, M.P. D'EVELYN, *Chemistry of hydrogen on diamond (100)*, Thin Solid Films, 225, Pages 223, 1993.
- [38] W.K. BURTON, N. CABRERA, F.C. FRANK, *The growth of crystal and the equilibrium structure of their surfaces*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 243, Pages 299, 1951.
- [39] R. SCHWOEBEL, J. Appl. Phys., Volume 40, Pages 614, 1969.
- [40] G. EHRLICH, Surf. Sci., Volume 63, Pages 422, 1977.
- [41] C. YAN, Y. K. VOHRA, H. MAO, R. J. HEMLEY, *Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, Volume 99, 2002.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [42] O. WILLIAMS, R.B. JACKMAN, *High growth rate MWPECVD of single crystal diamond*, Diamond and Related Materials, Volume 13, Issues 4-8, Pages 557-560, 2004.
- [43] A. CHAYAHARA, Y. MOKUNO, Y. HORINO, Y. TAKASU, H. KATO, H. YOSHIKAWA, N. FUJIMORI, *The effect of nitrogen addition during high rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD*, Diamond and Related Materials, Volume 13, Issues 11-12, Pages 1954-1958, 2004.
- [44] M. FRENKLACH, S. SKOKOV, *J. Phys. Chem. B*, Volume 101, 3025, 1997.
- [45] W.J.P. VAN ENCKEVORT, A.C.J.F. VAN DER BERG, K.B.G. KREUWEL, A.J. DERKSEN, *Impurity blocking steps : experiments and theory*, Journal of Crystal Growth, Volume 166, Pages 156-161, 1996.
- [46] W.J.P. VAN ENCKEVORT, A.C.J.F. VAN DER BERG, *Impurity blocking of crystal growth : a Monte Carlo study*, Journal of Crystal Growth, Volume 183, Pages 441-455, 1998.
- [47] W.K. BURTON, N. CABRERA, F.C. FRANK, *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, Volume 243, Pages 299, 1951.
- [48] H.M. CUPPEN, E. VAN VEENENDAAL, J. VAN SUCHTELEN, W.J.P. VAN ENCKEVORT, E. VLIEG, *A monte Carlo study of dislocation growth and etching of crystals*, Journal of Crystal Growth, Volume 219, Pages 165-175, 2000.
- [49] F.C. FRANK, *Disc. Faraday Soc.*, Volume 48, Pages 67, 1949.
- [50] G. WULFF, *Z. Kristallogr.*, Volume 34, Pages 449, 1901.
- [51] P. HARTMAN, W.G. PERDOK, *On the relations between structure and morphology of crystals I*, *Acta. Cryst.*, Volume 8, Pages 49, 1955.
- [52] P. HARTMAN, W.G. PERDOK, *On the relations between structure and morphology of crystals II*, *Acta. Cryst.*, Volume 8, Pages 521, 1955.
- [53] F. FRANK, J. VAN DER MERVE, *Proc. Roy. Soc. London A*, Volume 198, Pages 205-216, 1949.
- [54] M. VOLUMEMER, A. WEBER, *Z. Phys. Chem*, Volume 119, Pages 277, 1926.
- [55] I. STRANSKI, L. KRASTANOV, *Sitz. Ber. Akad. Wiss. Wien*, Volume 146, Pages 797, 1938.
- [56] C. WILD, P. KOIDL, W. MÜLLER-SEBERT, H. WALCHER, R. KOHL, N. HERRES, R. LOCHER, *Chemical vapour deposition and characterization of smooth (100)-faceted diamond films*, Diamond and related materials, Volume 2, Pages 158, 1993.
- [57] C. WILD, R. KOHL, N. HERRES, W. MÜLLER-SEBERT, P. KOIDL, *Oriented CVD diamond films : twin formation, structure and morphology*, Diamond and related materials, Volume 3, Pages 373, 1994.
- [58] A.R. BADZIAN, C.S. BARRETT, J.V. GILFRICH, R. JENKINS, J.C. RUSS, J.W. RICHARDSON, P.K. PREDECKI. PLENUM, *Advances in X-Ray Analysis*, Volume 31, Pages 113-128, 1988.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [59] K. KOBASHI, K. NISHIMURA, Y. KAWATE, T. HORIUCHI, *Phys. Rev. B*, Volume 38, 4067, 1988.
- [60] B.V. SPITSYN, L.L. BOUILOV, G.H. JOHNSON, A.R. BADZIAN, M.W. GEIS, *Diamond and Diamond-Like Materials synthesis*, Pages 3-14, 1988.
- [61] J. BARTHE, *Nuclear Instr ; Meth. Phys. Res. B*, Volume 184, Pages 158-189, 2001.
- [62] C. F. CHUANG, L.J. VERHEY, P. XIA, *Investigation of the use of MOS-FET for clinical IMRT dosimetric verification*, *Med. Phys.*, Volume 29 (6), 2002.
- [63] M. SOUBRA, J. CYGLER, G. MACKAY, *Evaluation of a dual bias dual metal oxide-silicon semiconductor field effect transistor detector as radiation dosimeter*, *Med. Phys.*, Volume 21 (4), 1994.
- [64] S.M. VANITSKY, D. MILLER, J. SIEBERS, M. MOYERS, *Application of solid state detectors for dosimetry of therapeutic proton beams*, *Med. Phys.*, Volume 22, Pages 469-473, 1995.
- [65] M PACILIO, C. DE ANGELIS, S. ONORI, L. AZARIO, A. FIDANZIO, R. MICELI, A. PIERMATTEI, A. KACPEREK, *Characteristics of silicon and diamond detectors in 60 MeV proton beam*, *Phys. Med. Biol.*, Volume 47, Pages 107-112, 2002.
- [66] A. FIDANZIO, L. AZARIO, C. DE ANGELIS, M. PACILIO, S. ONORI, A. KACPEREK, A. PIERMATTEI, *A correction method for diamond detector signal dependence with proton energy*, *MED. Phys.*, Volume 29 (5), Pages 669, 2002.
- [67] S. ZEKILI, M. TOMSEJ, P. ALETTI, F. BIDAULT, A. BRIDIER, V. MARCHESE, S. MARCIÉ, *Recommandations pour un protocole d'assurance de qualité de la radiothérapie conformationnelle avec modulation d'intensité des cancers de la tête et du cou*, *Cancer/Radiothérapie*, Volume 8, Pages 374-379, 2004.
- [68] P. V. DANCKWERTS, *Continuous flow systems*, *Chemical Engineering Science*, Volume. 2, Pages 1-13, 1953.
- [69] TIMO GOTTSCHALK, HEROLD G. DEHLING AND A.C. HOFFMANN, *Danckwerts' law for mean residence time revisited*, *Chemical Engineering Science*, Volume 61, Pages 6213-6217, 2006.
- [70] C. GOMEZ-ALEIXANDRE, O. SANCHEZ, L. VAZQUEZ, M.M. GARCIA, J.M. ALBELLA, *Influence of methane concentration on the nucleation and growth syages in diamond film deposition*, *Physica Status Solidi*, Volume 154, Issue 1, Pages 23-32, 2006.
- [71] I. REIF, V.A. FASSEL, R.N. KNISELEY, *Spectroscopic flame temperature measurements and their physiacal significance, I. Theoretical concepts*, *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.* Volume. 28, Pages 105-123, 1973.
- [72] I. REIF, V.A. FASSEL, R.N. KNISELEY, *Spectroscopic flame temperature measurements and their physiacal significance, III. Existence of isothermal zones in some laboratory flames*, *Spectrochim. Acat B, At. Spectrosc.*, Volume. 30, Pages 163-168, 1973.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [73] T. SHARDA, D.S. MISRA, D.K. AVASTHI, G.K. MEHTA, Dissociation kinetics of molecular hydrogen in a microwave plasma and its influence on the hydrogen content in diamond films, *Solid State Communications*, Volume. 98, Pages 879-883, 1996.
- [74] K. HASSOUNI, M. CAPITELLI, F. ESPOSITO, A. GICQUEL, State to state dissociation constants and non equilibrium vibrational distributions under microwave hydrogen plasmas, *Chem. Phys. Lett.*, Volume. 340, 2001.
- [75] A. RICARD, The production of active plasma species for surface treatment, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, Volume. 30, Pages 2261-2269, 1997.
- [76] T. LANG, J. STIEGLER, Y. VON KAENEL, E. BLANK, Optical emission diagnostics and film growth during microwave-plasma assisted diamond CVD, *Diamond and related materials*, Volume. 5, Issue 10, Pages 1171-1184, 1996.
- [77] S. SAADA, J.C. ARNAULT, N. TRANCHANT, M. BONNAURON, P. BERGONZO, *Study of the CVD process sequences for an improved control of the Bias Enhanced Nucleation step on silicon*, *Physica Status Solidi (a)*, Volume 204, Issue 9, Pages 2854-2859, 2007.
- [78] H. B. MICHAELSON, *Journal of Applied Physics*, Volume 48, Pages 4729, 1977.
- [79] A.M. ZAITSEV, *Optical properties of diamond : a data handbook*, Springer, 2001.
- [80] H. KANDA, K. WATANABEA., *Diamond and related materials*, Volume 13, Pages 904-908, 2004.
- [81] S.C. LAWSON, H. KANDA, N. I-I, H. KIYOTA, T. TSUTSUMI, H. KAWARADA, Cathodoluminescence from high-pressure synthetic and chemical-vapor-deposited diamond, *Journal of Applied. Physics.*, Volume 77, Numéro 4, 1995.
- [82] N. TRANCHANT, D. TROMSON, C. DESCAMPS, H. HAMRITA, A. ISAMBERT, P. BERGONZO, M. NESLADEK, *High mobility single crystal diamond detectors for dosimetry application in radiotherapy field*, *Diamond and Related Materials*, À paraître, 2007.
- [83] A.T. COLLINS, P.M. SPEAR, *Journal of Physics D*, Volume 15, Pages 147, 1982.
- [84] D. TAKEUCHI, H. WATANABE, S. YAMANAKA, H. OKUSHI, H. SAWADA, H. ICHINOSE, T. SEKIGUSHI, K. KAJIMURA, *Physical Review B*, Volume 63, 1965.
- [85] M. KASU, M. KUBOVIC, A. ALEKSOV, N. TEOFILOV, Y. TANIYASU, R. SAUER, E. KOHN, T. MAKIMOTO, N. KOBAYASHI, *Diamond and Related Materials*, Volume 13, Issue 2, Pages 226-232, 2004.
- [86] W. DEFERME, K. HAENEN, G. TANASA, C. F. J. FLIPSE, M. NESLÁDEK, *physica status solidi (a)*, Volume 203, Issue 12, Pages 3114 - 3120, 2006.
- [87] A. FERSMANN, V. GOLDSCHMIDT, *Der Diamant* Karl Winter, Heidelberg, 1911.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [88] B. KOSLOWSKI, S. STROBEL, M.J. WENIG, R. MARTSCHAT, P. ZIEMANN, On the roughness of hydrogen plasma treated diamond (100) surfaces, *Diamond and Related Materials*, Volume 7, Pages 322-326, 1998.
- [89] A. TALLAIRE, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, thèse soutenue publiquement le 13 décembre 2005.
- [90] A. TALLAIRE, J. ACHARD, F. SILVA, R.S. SUSSMANN, A. GICQUEL AND E. RZEPKA, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition, *Physica Status Solidi A*, Volume 201, Pages 2419, 2004.
- [91] E. SNIDERO, Étude de la conductivité de surface du diamant hydrogéné et optimisation du procédé d'hydrogénation, thèse soutenue publiquement le 18 décembre 2003.
- [92] E. VAN HOVE, J. DE SANOIT, J.C. ARNAULT, S. SAADA, C. MER, P. MAILLEY, P. BERGONZO, M. NESLADEK, Stability of H-terminated BDD electrodes : an insight into the influence of the surface preparation, *Physica Status Solidi a*, Volume 204, Numéro 9, Pages 2931-2939, 2007.
- [93] J. DE SANOIT, E. VAN HOVE, Patent pending, FR 0755485.
- [94] G. BOGDAN, M. NESLADEK, J. D'HAEN, J. MAES, V.V. MOSHCHAL-KOV, K. HAENEN, M. D'OLIESLAEGER, Growth and characterization of near-atomically flat thick homoepitaxial diamond films, *Physica Status Solidi a*, Volume 202, Pages 2066, 2005.
- [95] F.K. DE THEIJE, O. ROY, N.J. VAN DER LAAG, W.J.P. VAN ENCKEVORT, Oxidative etching of diamond, *Diamond and Related Materials*, Volume 9, Pages 929-934, 2000.
- [96] N. LEE AND A. BADZIAN, *Applied Physics Letter*, Volume 66, Pages 2203, 1995.
- [97] J. ACHARD, F. SILVA, O. BRINZA, A. TALLAIRE, A. GICQUEL, Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals, *Diamond and Related Materials*, Volume 16, Issues 4-7, Pages 685-689, 2007.
- [98] A. CHAYAHARA, Y. MOKUNO, Y. HORINO, Y. TAKASU, H. KATO, H. YOSHIKAWA, N. FUJIMORI, The effect of nitrogen addition during high-rate homoepitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD, *Diamond and Related Materials*, Volume 13, Issues 11-12, Pages 1954-1958, 2004.
- [99] X. LI, J. PERKINS, R. COLLAZO, R. J. NEMANICH, Z. SITAR, Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD, *Diamond and Related Materials*, Volume 15, Issues 11-12, Pages 1784-1788, 2006.
- [100] V. M. AYRES, T.R. BIELER, M.G. KANATZIDIS, J. SPANO, S. HAGOPIAN, H. BALHARETH, B.F. WRIGHT, M. FARHAN, J.A. MAJEED, D. SPACH, B. L. WRIGHT, J. ASMUSSEN, *The effect of nitrogen on competitive growth mechanisms of diamond thin films*, *Diamond and Related Materials*, Volume 9, Issues 3-6, Pages 236-240, 2000.

## BIBLIOGRAPHIE

---

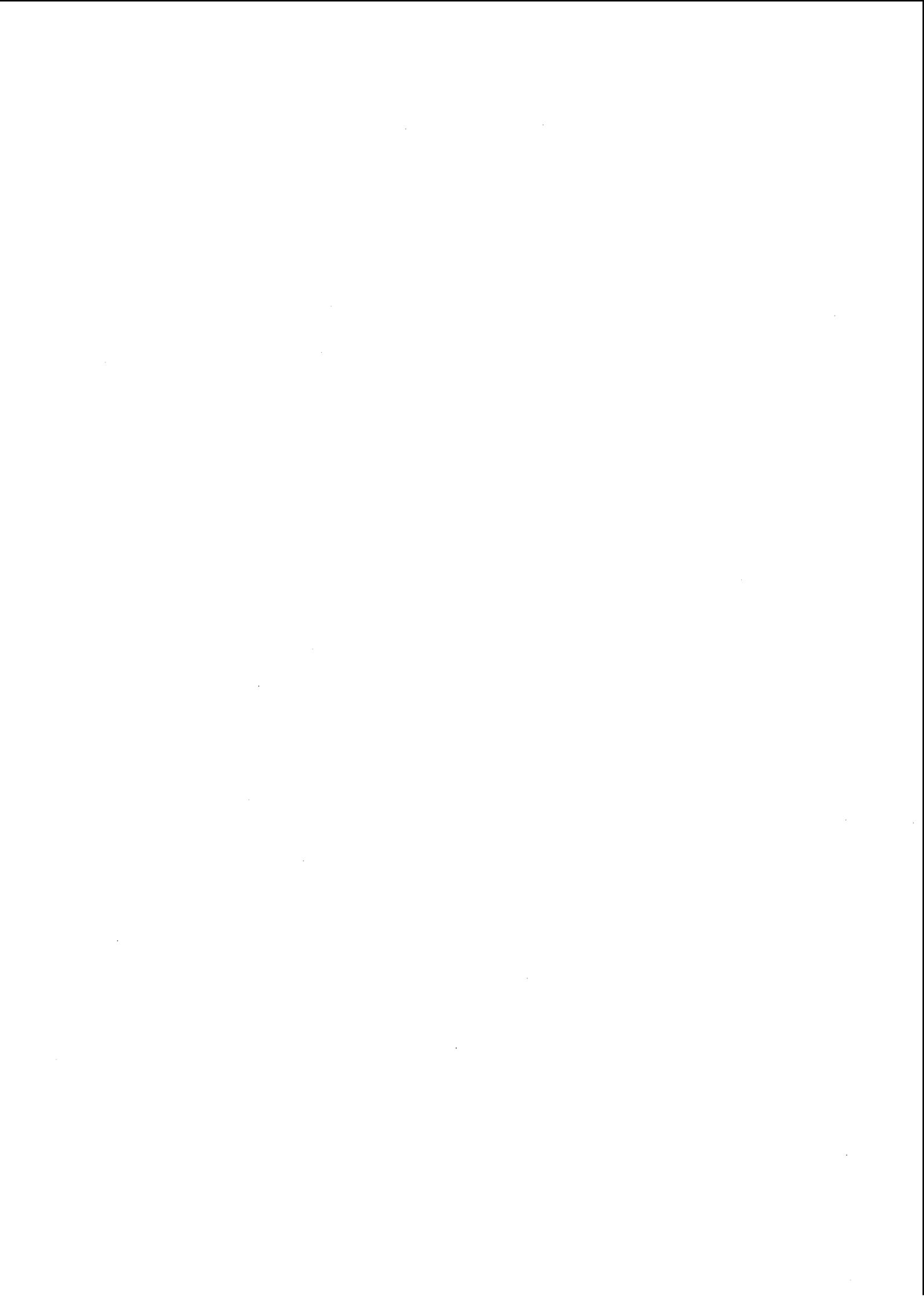
- [101] C. DESCAMPS, D. TROMSON, M.J. GUERRERO, C. MER, E. RZEPKA, M. NESLADEK, P. BERGONZO, *Nitrogen-doped diamond : thermoluminescence and dosimetric applications*, Diamond and Related Materials, Volume 15, Issues 4-8, Pages 833-837, 2005.
- [102] P. K. TYAGI, A. MISRA, K.N. NARAYANAN UNNI, P. RAI, M. K. SINGH, U. PALNITKAR, D.S. MISRA, F. LE NORMAND, M. RY, S.K. KULSHRESHTHA, *Step growth in single crystal diamond grown by microwave plasma chemical vapor deposition*, Diamond and Related Materials, Volume 15, Pages 304-308, 2006.
- [103] T. TERAJI, S. MITANI, T. ITO, *Physica Status Solidi A*, Volume 174, Pages 395, 2003.
- [104] D. TAKEUCHI, H. WATANNABE, S. YAMANAKA, H. OKUSHI, K. KAJIMURA, *Physica Status Solidi A*, Volume 174, Pages 101, 1999.
- [105] F.K. THELJE, J. J. SCHERMER, W. J. P. VAN ENCKEVORT, *Diamond and Related Materials*, Volume 9, Pages 1439, 2000.
- [106] D.M. TRUCCHIA, T. E. CAPPELLIA, G. CONTEB, G. MATTEIA, C. GRAMACCIONIC, P. ASCARELLIA, *The influence of grain-boundaries on the electronic performance of CVD diamond films*, *Diamond and Related Materials*, Volume 9, 2005.
- [107] K. HIRABAYASHI, N.I. KURIHARA, *Japanese Journal of Applied Physics*, Volume 30, L49.
- [108] J.L. KAAE, P.K. GANTZEL, J. CHIN, W.P. WEST, *The influence of grain-boundaries on the electronic performance of CVD diamond films*, *Journal of Material Researches*, Volume 5, Pages 1480, 1990.
- [109] S. SAADA, Thèse soutenue publiquement le 31 octobre 2000 à l'institut Polytechnique de Lorraine, *Synthèse de films en diamant hautement orientés sur Si 100 par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma micro-ondes*.
- [110] M. SCHRECK, F. HÖRMANN, H. ROLL, J.K.N. LINDNER, B. STRITZKER, *Applied Physics Letters*, Volume 78, Pages 192, 2001.
- [111] S. ZHAO, *Applied Physics Letters*, Volume 78, Pages 192, 2001.
- [112] Thèse soutenue publiquement en 1994 à l'Ohio State University.
- [113] D. S. KNIGHT, W. B. WHITE *Journal of Material Researches*, Volume 4, 1989.
- [114] P.K. BACHMANN, H. LADE, D.U. WIECHERT, G. S. A. M. THEUNISSEN *Diamond and related materials*, Volume 3, Pages 799, 1994.
- [115] K.M. MC NAMARA, K.K. GLEASON, D.J. VESTYCK, J.E BUTTLER *Diamond and related materials*, Volume 1, Pages 1145, 1992.
- [116] P. BOU, L. VANDENBULCKE, R. HERBIN *Diamond and related materials*, Volume 1, Pages 933, 1992.
- [117] D. TROMSON Thèse soutenue publiquement le 29 septembre 2000, *Étude de l'influence des défauts sur les propriétés de détection du diamant*

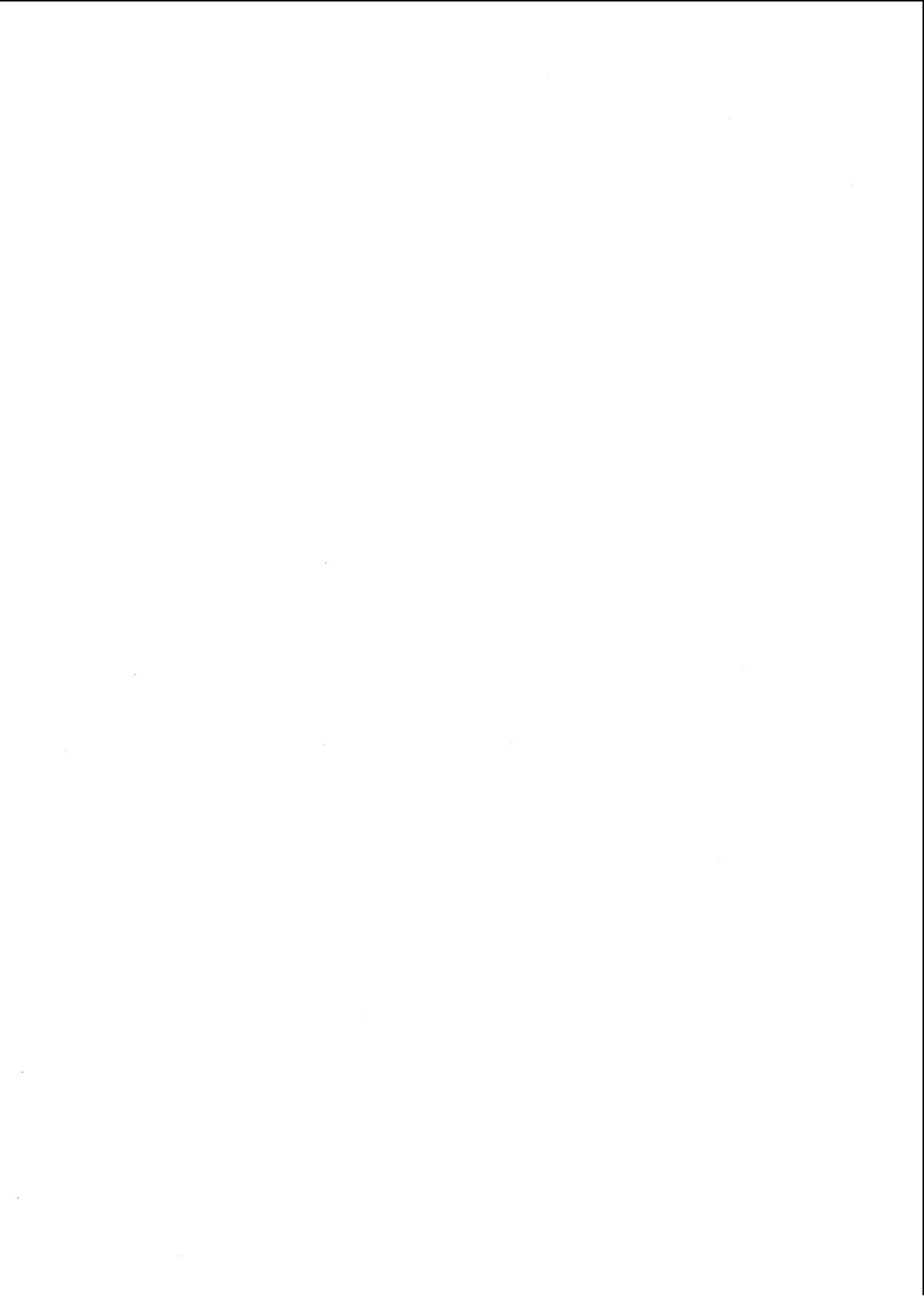
## BIBLIOGRAPHIE

---

- [118] D. TROMSON J. NAHUM, A. HALPERIN J. Phys Chem Solids, Volume 24, Pages 823-834, 1963.
- [119] R.C. FERNOW, *Introduction to experimental particle physics* Cambridge University Press, 1986.
- [120] G.F. KNOLL, Radiation detection and measurement, 2nd edition J. Wiley and sons, 1989.
- [121] W. SCHOCKLEY, Currents to conductors induced by a moving point charge, Journal of Applied Physics, Volume 9, Pages 635-636, 1938.
- [122] S. RAMO, Currents induced by electron motion, Proceedings of the I.R.E., Volume 27, Pages 584-585, 1939.
- [123] P. BERGONZO, D. TROMSON, H. HAMRITA, C. MER, N. TRANCHANT, M. NESLADEK, Diamond and Related Materials, Volume 16, Pages 1038-1043, 2007.
- [124] O. BARTHELET, *Etude du vieillissement de capteurs à bas de diamants synthétiques sous flux de neutrons* Dossier d'alternance d'Électronique Informatique première année, 2005-2006.
- [125] L. REGGIANI, S. BOSI, C. CANALI, F. NAVA, *Hole Drift velocity in natural diamond* Physical Review B, Volume 23, Numéro 6, 1981
- [126] J. ISBERG, J. HAMMERSBERG, E. JOHANSSON, T. WIKSTRÖM, D. J. TWICHEN, A. J. WHITEHEAD, S. E. COE, G. A. SCARBROOK, Science, Volume 297, 6 septembre 2002.
- [127] J. ISBERG, A. LINDBLOM, A. TAJANI, D. TWITCHEN, Physica Status Solid (a), Numéro 11, Pages 2194-2198, 2005.
- [128] A.I. SHARKOV, T.I. GALKINA, Y.AU. KLOKOV, R.A. KHMELNITSKII, V.A. DRAVIN, A.A. GIPPIUS, V.G. RALCHENKO, A.V. KARABUTOV, *Non-equilibrium acoustic phonon propagation in CVD diamond films* Diamond and Related Materials, Volume 9, Pages 1100-1103, 2000.
- [129] M. COSTATO, G. GAGLIANI, C. JACOBONI, L. REGGIANI J. Phys. Chem. Solids, Volume 35, Pages 1605, 1974.
- [130] C. DESCAMPS Étude et développement de dispositifs en diamant synthétique pour la dosimétrie médicale : applications en radiothérapie, thèse soutenue publiquement le 29 Juin 2007.
- [131] N. TRANCHANT, D. TROMSON, C. DESCAMPS, H. HAMRITA, A. ISAMBERT, P. BERGONZO, M. NESLADEK *High mobility single crystal diamond detectors for dosimetry application in radiotherapy field* , Diamond and Related Materials, à paraître, 2007.
- [132] J.F. FOWLER *Solid state electrical conductivity dosimeters*, radiation Dosimetry, ed. Attix et Roesch, Ac. New York, 1966.
- [133] A.G. ALEKSEEV, V.N. AMOSOV, I.N. RASTYAGAEV, YU. A. KASHCHUK, A.V. KRASIL'NIKOV *Fast X-Ray and neutron detectors based on natural diamond*, Instruments and Experimental Techniques, Volume 47, Numéro 2, 2004.

- [134] A. LOHSTROH *Temperature dependent charge transport studies in polycrystalline and single crystal CVD diamond detectors*, Thèse soutenue publiquement le 15 Novembre 2005.
- [135] C. YANG, D.N. JAMIESON, S.M. HEARNE, C.I. PAKES, B. ROUT, E. GAUJA, A.J. DZURAK, R.G. CLARK *Ion-beam-induced-charge characterization of particle detectors*, Nuclear Instrumentation and Method B, Volume 190, Pages 212-216, 2002.
- [136] R.L. NEWTON, J.L. DAVIDSON, M.J. LANCE *Raman microscopic characterization of proton-irradiated polycrystalline diamond films*, Diamond and Related Materials, Volume 14, Issue 2, Pages 173-178, 2005.
- [137] B. LEWIS, J. C. ANDERSON *Nucleation and Growth of Thin Films*, Academic Press, New York, 1978.





## Annexe A

# Étude morphologique d'un cristal

Lors de la croissance cristalline, le cristal tridimensionnel se construit par répétition de son réseau périodique par incorporation des espèces carbonées présentes dans la phase gazeuse à la surface du cristal. Cette incorporation se fait de façon différente suivant le type de face rencontré par les espèces carbonées. La morphologie cristalline obtenue en fin de croissance a été étudiée par Hartman [36] dans les années 1970 postulant qu'un cristal est constitué d'un réseau de chaînes de liaisons interconnectées entre elles et se répétant de façon périodique (Periodic Bond Chain ou théorie PBC). En considérant ces liaisons, trois types de face (A.1) obtenues par empilement de motifs cubiques peuvent être décrites suivant le modèle de Kossel [34].

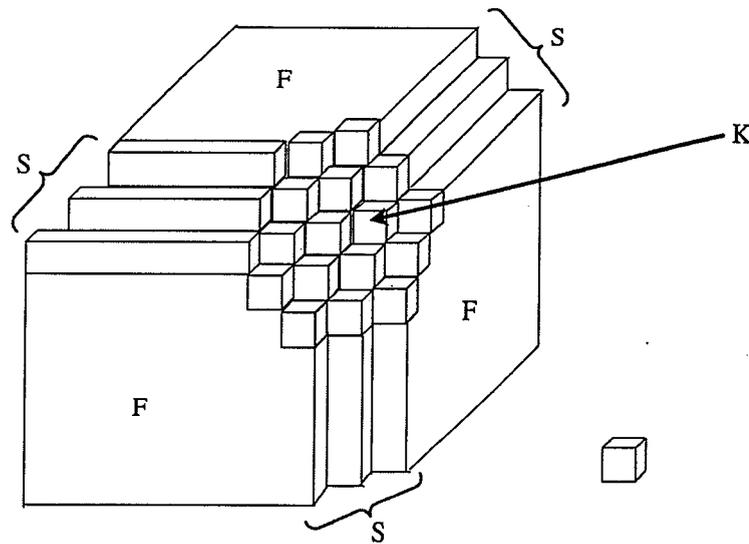


FIG. A.1 – Cristal de Kossel définissant les trois types de faces cristallines

Le premier type de face est la face K (pour Kinked) constituée d'un grand nombre de crans permettant une incorporation aisée des unités de croissance en n'importe quel point de la surface. La cinétique de croissance de la face est alors

décrite par un bilan de matière du nombre d'espèces carbonées arrivant sur le diamant en posant l'hypothèse que toutes celles-ci sont incorporées à la surface du cristal moins celles émises par la surface du diamant porté à une température  $T$  de croissance. La barrière de germination de ces faces est nulle et leur vitesse de croissance est plus élevée que toutes les autres faces présentées ci-après. En conséquence, ces faces ne devraient pas être observable en surface d'un cristal. Ces faces dans le cas du diamant sont des faces de type K et sont dépourvues de chaîne de type PBC.

Le second type de face sont les faces de type S (pour Stepped) formées d'une alternance de terrasses planes et de marches dont la hauteur est fonction du motif. Les espèces carbonées vont dans ce cas être adsorbées à la surface du cristal et vont migrer par la suite. Lors de cette migration, les atomes peuvent soit s'incorporer dans le cristal au niveau d'un bord de marche soit être désorbés et repasser dans la phase vapeur. La vitesse de croissance de ces faces est élevée mais inférieure à celle des faces K. Le cas de cette croissance en ne supposant qu'une limitation de la croissance par diffusion, sans prendre en compte la cinétique de la phase vapeur, a été réalisé à une dimension [35]. Ces faces dans le cas du diamant sont des faces de type 110 et possèdent une chaîne de type PBC.

Enfin les faces de type F (pour Flat) ne possèdent aucun site d'incorporation préférentiel puisque ces dernières sont plates à l'échelle atomique impliquant une croissance par marche monocouche par monocouche. La croissance peut se faire à partir d'un site de nucléation. Dans ce cas, la croissance se fait par un processus de germination-croissance en îlots. Ces faces présentent une barrière de germination élevée et donc les vitesses de croissance les plus faibles. Lorsque cette barrière est franchie et que la taille des îlots ont franchie une taille critique, ces derniers peuvent s'étendre spontanément sur la surface du cristal minimisant l'énergie libre du système. Elles sont donc majoritairement visible à la fin de la croissance du cristal. Le mécanisme de nucléation nécessite alors des sursaturations importantes et est rarement observé expérimentalement. En pratique, les surfaces ne sont pas parfaites et présentent des défauts initiant la croissance à ces endroits. Le principal défaut influençant la croissance cristalline sont les dislocations vis. Elles provoquent une coupure du réseau cristallin suivant un demi-plan transformant le réseau en une surface hélicoïdale d'où émerge une marche. Cette marche va créer à la surface du cristal des sites d'incorporation facile pour les espèces carbonées. La croissance va alors se faire autour de ce point d'accroche de façon hélicoïdale. La surface en fin de croissance ne sera alors plus atomiquement plan contrairement à la croissance d'une face F exempte de défauts. Ces faces sont dans le cas du diamant des faces de type 111 et possèdent deux chaînes de type PBC.

## Annexe B

# Les différents types de croissance d'un cristal

Dans le corps de ce manuscrit, seul le modèle bidimensionnel de croissance a été envisagé. Or trois types de croissance sont observés expérimentalement : le premier modèle est en 2 dimensions et présente une croissance couche par couche. Il est connu sous le nom de Frank-Van der Merve [53]. Dans ce cas, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables. Cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître.

Le second modèle est un modèle de croissance tridimensionnel et connu sous le nom de croissance de Volmer-Weber [137]. Ce schéma apparaît lorsque les atomes du dépôt présentent une plus forte affinité entre eux qu'avec ceux du substrat. Dans ce cas, les adatoms se regroupent et forment donc peu d'îlots. Ces îlots finissent à terme par coalescer pour former un film continu de type colonnaire.

Enfin, le troisième modèle dit de Stranski-Krastanov [55] débute par une croissance bidimensionnelle et s'achève par une croissance tridimensionnelle (Fig. B.1). Lors de ce processus, l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible. Une première couche monoatomique de dépôt se dépose (de type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme d'îlots (de type Volmer-Weber).

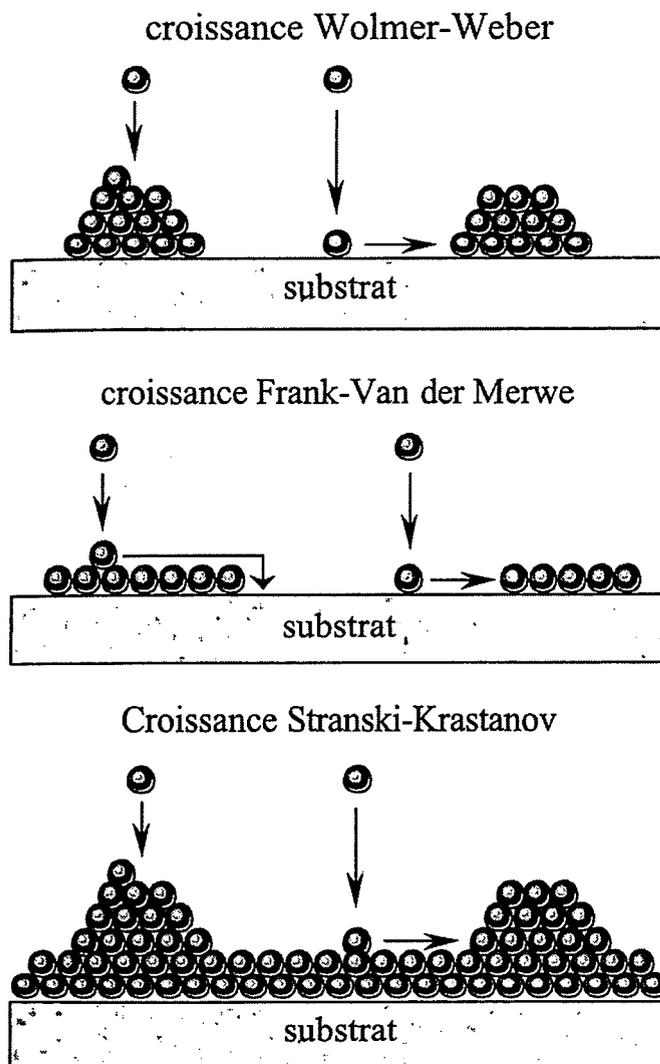


FIG. B.1 – Schématisation des trois modes de croissance observables

## Annexe C

# Étude de la réponse d'un photo-détecteur en diamant sous irradiation

Lorsqu'un photo-détecteur est soumis à un rayonnement photo-excitant incident, une partie du flux lumineux est réfléchi et une autre est absorbée par le matériau suivant la loi de Beer-Lambert. En combinant ces deux équations et après intégration, il est aisé de constater que le flux de photon incident décroît de façon exponentielle dans le matériau tel que :

$$\Phi_t(z) = \Phi_0 (1 - R_{\nu,\theta}) \exp(-\alpha_\nu x) \quad (\text{C.1})$$

Le premier terme correspondant à la réflexion subit par le faisceau incident et le second la décroissance du flux de photons dans le matériau.  $\Phi_0$  étant le flux de photons incident,  $\nu$  la fréquence d'excitation de l'onde,  $\theta$  l'angle d'incidence entre le détecteur et l'onde,  $R$  le coefficient de réflexion qui est fonction de la longueur d'onde incidente ainsi que de l'angle d'incidence de l'onde,  $\alpha$  le coefficient d'atténuation pour une longueur d'onde donnée et  $x$  la profondeur considérée de l'échantillon à partir de l'interface.

Lorsqu'un photon est absorbé par le dispositif, une paire électron-trou est créée ce qui permet de déduire aisément le taux de génération ( $G$ ) :

$$G = \int_{E_{min}}^{\infty} \alpha_\nu \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu,\theta}) \cdot \exp(-\alpha_\nu \cdot x) \cdot dE \quad (\text{C.2})$$

Si l'on considère un rayonnement purement monochromatique l'intégration nous donne :

$$\boxed{G = \alpha_\nu \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu,\theta}) \cdot \exp(-\alpha_\nu x)} \quad (\text{C.3})$$

La quantité totale de porteurs intrinsèques présent dans le photo-détecteur va ainsi être augmenté par les paires générées sous rayonnement. Les porteurs vont alors être conduits jusqu'à l'une ou l'autre des électrodes en fonction de leurs signes ou bien diffuser si le champ électrique appliqué est trop faible ou modifié localement ou bien se recombiner sur des impuretés présentes dans le matériau. Toutes ces possibilités sont transcrites dans les équations de continuité :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_x - \frac{\Delta n}{\tau n} + \frac{1}{q} \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad (\text{C.4})$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_x - \frac{\Delta p}{\tau n} - \frac{1}{q} \frac{\partial J_p}{\partial x} \quad (\text{C.5})$$

Où  $n$  et  $p$  représentent respectivement la quantité de porteurs de charges négatifs et positifs,  $J_n$  et  $J_p$  représente les densités courant de diffusion et de conduction des électrons et des trous. Dans l'équation ci-dessus la variation de porteurs correspond au nombre de porteurs à un instant  $t$  après l'excitation retranchée de leurs nombre à l'équilibre (en l'absence de rayonnement) ce qui peut également s'écrire :  $\Delta n = n - n_0$  pour les électrons et  $\Delta p = p - p_0$  pour les trous.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la densité de porteurs peu s'écrire sous la forme :

$$J_n = q \cdot D_n \frac{\partial n}{\partial x} + q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \quad (\text{C.6})$$

$$J_p = -q \cdot D_p \frac{\partial p}{\partial x} + q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \quad (\text{C.7})$$

Afin de résoudre C.4 et C.5, nous allons coupler ces équations avec l'équation de Poisson :

$$-\text{grad } \vec{V} = \frac{\rho}{\epsilon} = \frac{q}{\epsilon} (p - n) \quad (\text{C.8})$$

L'hypothèse considérant que le temps de retour à l'équilibre dans le diamant représentée par la constante diélectrique  $\approx 5 \cdot 10^{-13}$  est beaucoup plus faible que la durée de vie des porteurs  $\approx 10^{-8}$  permet l'utilisation de la diffusion ambipolaire des porteurs dans le photo-détecteur. Cette simplification implique que les électrons et les trous diffusent ensemble et donc se recombinent par paire ce qui permet d'écrire en première approximation que  $\Delta n = \Delta p$  et que  $\tau_n = \tau_p = \tau$ .

Le champ électrique appliqué à l'échantillon peut se décomposer en deux champs : le champ appliqué à l'échantillon par la source de tension noté  $E_a$  et le champ interne s'opposant à ce dernier noté  $E_i$ . Le champ imposé est constant et donc sa dérivée partielle est nulle ce qui permet de récrire les équations ambipolaires :

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = n \cdot \mu_n \cdot \frac{\partial E_i}{\partial x} + \mu_n \cdot (E_a + E_i) \cdot \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + D_n \cdot \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta}) \cdot \exp(-\alpha_\nu x) - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{C.9})$$

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = -p \cdot \mu_p \cdot \frac{\partial E_i}{\partial x} + \mu_p \cdot (E_a + E_i) \cdot \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + D_p \cdot \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} + \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta}) \exp(-\alpha_\nu x) - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{C.10})$$

En négligeant  $\mu_n E_i \frac{\partial \Delta n}{\partial x}$  par rapport à  $D_n \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2}$  et en multipliant C.9 par  $p \mu_p$  et C.10 par  $n \mu_n$  puis en sommant ces deux équations on arrive finalement à l'équation

de diffusion ambipolaire :

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = \mu^* E_a \frac{\partial \Delta n}{\partial x} + D^* \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + \alpha \Phi_0 (1 - R_{\nu, \theta}) \exp(-\alpha_{\nu} x) - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{C.11})$$

Avec le coefficient de diffusion ambipolaire et la mobilité ambipolaire définis tels que :  $\mu^* = \frac{(p-n)\mu_n\mu_p}{p\mu_p+n\mu_n}$  et  $D^* = \frac{(p+n)D_nD_p}{pD_p+nD_n}$ .

Dans le cadre du diamant mono-cristallin intrinsèque, la quantité de porteurs intrinsèques s'écrit suivant le principe de la conservation des charges dans le matériau :  $n_0 = p_0$ . Les porteurs générés étant créés par paire et ayant utilisé les hypothèses de la diffusion ambipolaire, la quantité totale d'électrons équivaut à la quantité totale de trous ce qui s'écrit  $n = p$ . Dans ce cas la mobilité ambipolaire devient nulle :  $\mu^* = 0$  et le coefficient de diffusion ambipolaire devient quand à lui égal à :  $D^* = \frac{2D_nD_p}{D_n+D_p}$ .

Ces deux nouvelles écritures permettent de simplifier l'équation ambipolaire telle que :

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta}) \cdot \exp(-\alpha_{\nu} x) - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{C.12})$$

Si l'on éclaire de façon permanente et uniforme l'échantillon sur une des faces, on atteint un régime stationnaire. Dès lors, l'équation (C.12) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$0 = D^* \frac{\partial^2 \Delta n}{\partial x^2} - \frac{\Delta n}{\tau} + \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta}) \cdot \exp(-\alpha_{\nu} x) - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (\text{C.13})$$

La solution de cette équation est de la forme :

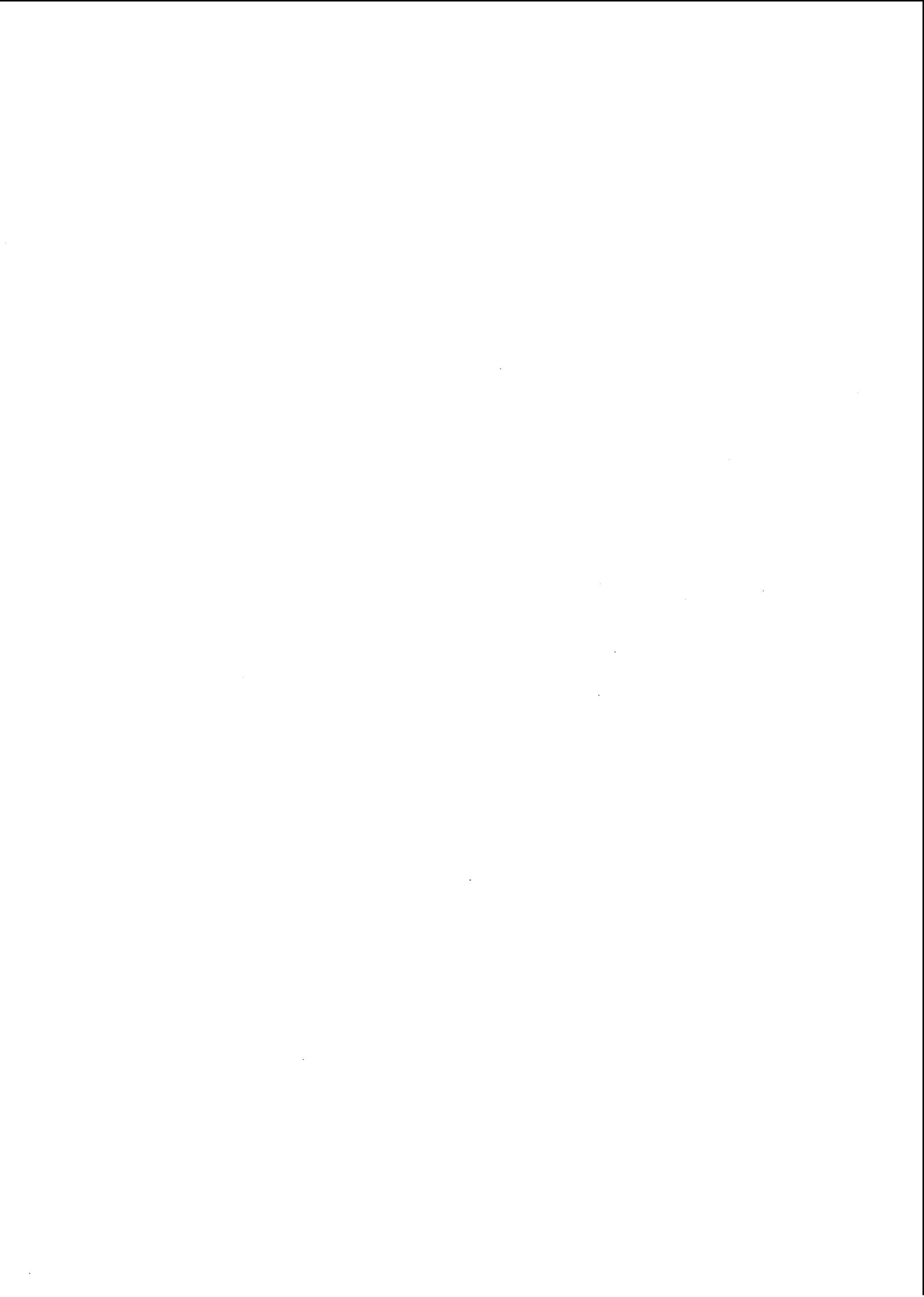
$$\Delta n(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{x}{L}\right) + B \cdot \exp\left(\frac{x}{L}\right) + \frac{\tau \cdot \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta}) \cdot \exp(-\alpha_{\nu} x)}{1 - \alpha^2 \cdot L^2} \quad (\text{C.14})$$

Les électrons arrivant par exemple à la cathode située en  $x = 0$  sont recombinaison au niveau du contact. Dans ce cas, la vitesse de recombinaison de surface s'écrit :

$$S_0 = \frac{D^*}{\Delta n_0} \left( \frac{d\Delta n}{dx} \right)_{x=0} \quad (\text{C.15})$$

Si l'on considère un échantillon épais à savoir une épaisseur  $L$  supérieure à la longueur de diffusion  $\lambda$  et à l'inverse du coefficient de diffusion  $1/\alpha$ . Lorsque  $x$  tend vers l'infini  $\Delta n$  tend vers 0 et donc le coefficient  $B$  de l'équation C.14 devient nul. L'expression de la distribution des porteurs photo-crés s'écrit alors :

$$\Delta n(x) = \frac{\tau \cdot \alpha \cdot \Phi_0 \cdot (1 - R_{\nu, \theta})}{1 - \alpha^2 \cdot L^2} \left[ \exp(-\alpha \cdot x) - \frac{S_0/D^* + \alpha}{S_0/D^* + 1/\lambda} \exp(-x/\lambda) \right] \quad (\text{C.16})$$



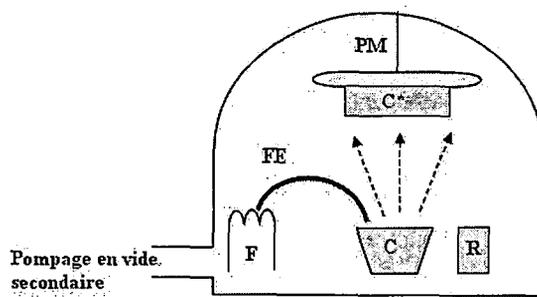
## Annexe D

# Évaporateur à bombardement électronique

Afin de limiter la contamination, les dépôts sont réalisés sous vide secondaire ( $< 10^{-6}$  mbar) dans un évaporateur assisté par canon à électrons de type PLASYS MEB 400 (Fig. D.1), permettant l'évaporation de différents matériaux (Au, Ni, Pt, Al, etc ...).

Le principe est de chauffer la cible jusqu'à ce que cette dernière émette des atomes qui iront se condenser sur la cible à savoir les échantillons synthétisés. Cette élévation en température du matériau est réalisée par bombardement électronique. Les électrons sont émis par un filament de tungstène (cathode) chauffé à très haute température ( 2500 °C). Ces électrons sont attirés par le creuset (anode) par une différence de potentiel de plusieurs kilovolts. Le matériau s'évapore puis se condense sur l'échantillon en formant un dépôt dont l'épaisseur varie entre quelques nanomètres et quelques micromètres. Un électro-aimant permet de faire varier l'intensité et la position du faisceau d'électrons sur le creuset afin d'influencer la vitesse de dépôt. Enfin, les oscillations d'un quartz permettent après étalonnage pour les différents matériaux d'évaluer en temps réel l'épaisseur du film déposé.

Pour les applications de détection de particules alpha, l'épaisseur évaporée est de 20 nm afin de ne pas atténuer excessivement celui-ci et qu'il puisse déposer son énergie dans le détecteur et non pas dans l'électrode. Pour les autres types d'application l'épaisseur typique d'évaporation est d'environ 40 nm.



**Légendes :**

PM : Pôle magnétique

C\* : Diamant CVD

C : Creuset contenant le matériau à évaporer

FE : Faisceau d'électrons

F : Filament

R : Circuit de refroidissement du creuset

FIG. D.1 – Principe de fonctionnement de l'évaporateur à bombardement électronique

## Annexe E

# Origine et formation du bruit dans les photo-détecteurs

La première source de bruit est le bruit d'origine thermique qui va modifier le mouvement Brownien des porteurs et ainsi modifier la vitesse de propagation des porteurs dans le détecteur. Ce bruit existe en l'absence de tout champ électrique appliqué et sa puissance moyenne peut-être évalué à l'aide de la formule suivante :

$$\langle P \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} - 1\right)} \Delta f \quad (\text{E.1})$$

Avec  $P$  la puissance moyenne du bruit,  $\nu$  la fréquence étudiée du bruit,  $T$  la température du détecteur et  $\Delta f$  intervalle de fréquence de mesure. Ainsi, le bruit d'origine thermique sera d'après E.1 d'autant plus important à température ambiante que la fréquence étudiée sera inférieure à  $10^{12}$  Hz.

La seconde source de bruit dans les photo-détecteurs polarisés est le bruit lié aux générations-recombinaisons des porteurs. Leurs générations-recombinaisons sont d'origine statistiques et interviennent donc de façon aléatoire suivant un modèle Poissonien. Ce processus fait intervenir des niveaux de pièges dans le matériau liés à la présence d'impuretés. Le phénomène de génération bande à bande dans le diamant n'intervenant pas du fait de la forte valeur de son gap. Lors de l'intervention de ces processus, le courant de photo-détection va osciller en raison de la fluctuation de la densité de porteurs. La forme générale de ce bruit est :

$$\langle I^2 \rangle = 2gq \langle I \rangle \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2} \Delta f \quad (\text{E.2})$$

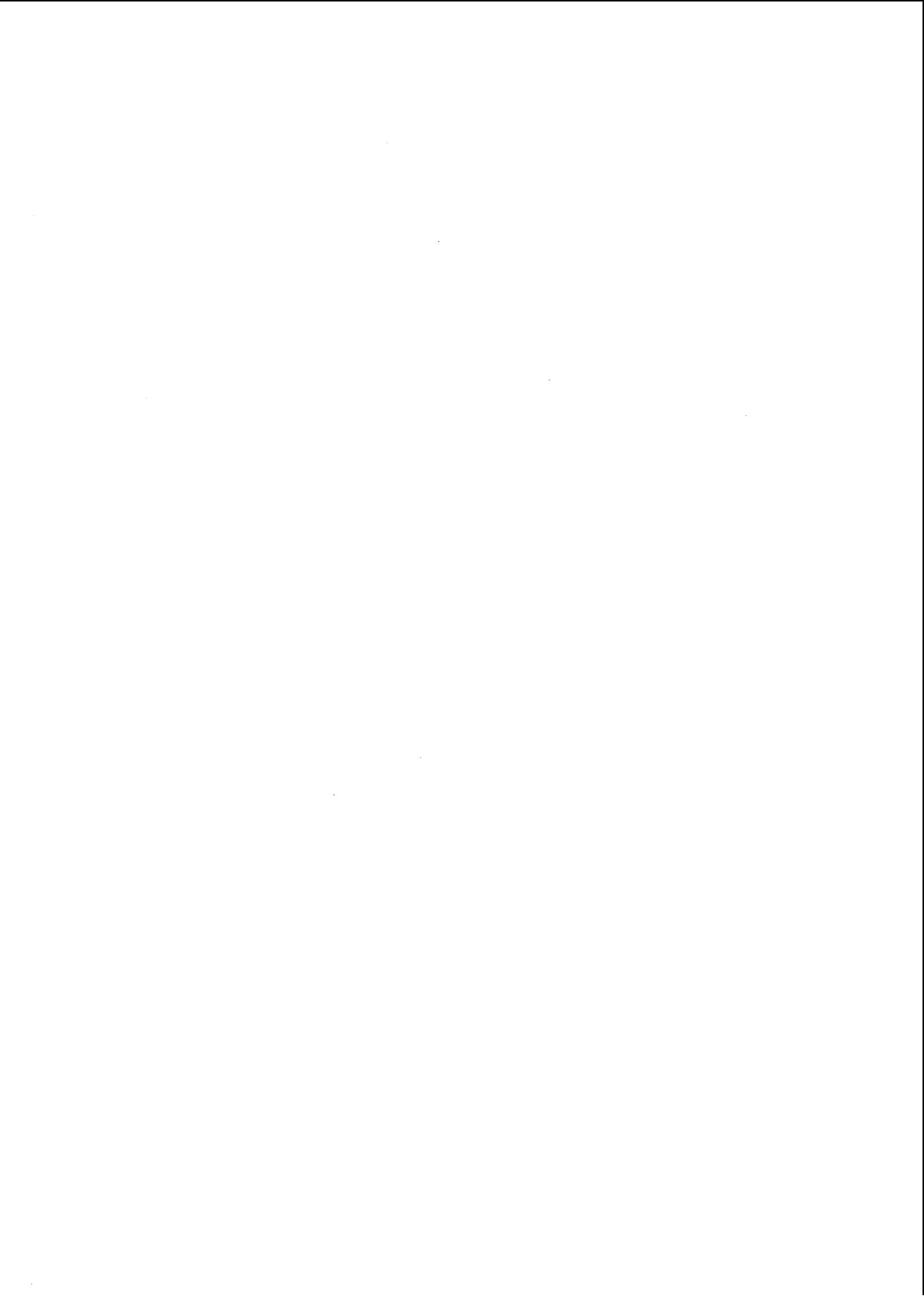
Où,  $g$  est le gain en courant du détecteur,  $\tau$  la durée de vie des porteurs et  $I$  le courant dans le détecteur.

Enfin le bruit dit de Ficker ou bruit basse fréquence qui est également associé à la présence de niveaux de pièges mais uniquement situés à la surface du photo-détecteur donc au niveau des contacts. Ainsi, ces pièges sont dispersés sur un continuum d'énergie et n'interviennent qu'aux basses fréquences. L'expression

empirique donnant ce bruit est :

$$\langle I^2 \rangle = \frac{KI^\alpha}{f^\beta} \Delta f \quad (\text{E.3})$$

K représentant une constante,  $\alpha$  et  $\beta$  étant des coefficients ajustés.





## Table des figures

1.1	Structure diamant . . . . .	10
1.2	Structure de bande du diamant [5] . . . . .	12
1.3	Diagramme des niveaux d'énergie d'une lacune notée V [5], du lithium [6], du sodium [6], de l'azote [7], du phosphore [8] [9] et du bore [10] présents dans la bande interdite . . . . .	14
1.4	Diagramme thermodynamique du carbone . . . . .	18
1.5	Principe de synthèse de la croissance HPHT . . . . .	19
1.6	Schéma de principe d'un réacteur MEPCVD . . . . .	21
1.7	Comparaison de dépôts de dose . . . . .	25
1.8	Salle de traitement par hadronthérapie montrant la disposition des détecteurs TEP autour du patient pendant l'irradiation par faisceau d'ions carbone. (photographie : A. Zschau, GSI Darmstadt) . . . . .	26
1.9	Présentation du projet NoRHDia et de ses partenaires . . . . .	28
1.10	Reconstruction d'une face de diamant 100 : (a) surface non reconstruite; (b) reconstruite, 50% monohydrogénée et 50% dihydrogénée; (c) reconstruite monohydrogénée . . . . .	31
1.11	Effet de la probabilité d'attachement d'un adatome sur un gradin. Dans le cas a, la probabilité d'incorporation est plus grande sur une marche montante ( $D^-$ ) alors que dans le cas b, la probabilité d'incorporation est plus grande sur une marche descendante ( $D^+$ ) . . . . .	32
1.12	Présence d'hillocks en noir sur une face de diamant monocristallin orienté (100) . . . . .	33
2.1	Schéma du réacteur MEPCVD utilisé pour la croissance monocristalline . . . . .	37
2.2	Vérification du débitmètre d'hydrogène . . . . .	38
2.3	Géométrie du porte substrat utilisé pour la croissance de diamant monocristallin . . . . .	40
2.4	Simulation du champ électrique dans la cavité suivant un mode de résonance à 2,45 GHz . . . . .	41
2.5	Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité pour un porte-substrat de hauteur 2 mm . . . . .	42
2.6	Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité pour un porte-substrat de hauteur 6 mm . . . . .	43
2.7	Simulation de l'intensité du champ électrique dans la cavité avec un porte-substrat d'une hauteur de 12 mm . . . . .	43

2.8	Comparaison entre la simulation du champ électrique et un plasma typique obtenu lors de la croissance . . . . .	44
2.9	Simulation du gradient de température dans le substrat lors de la croissance . . . . .	45
2.10	Détection de la présence d'azote par spectrométrie d'émission . .	49
2.11	Spectres d'émission caractéristique du plasma pour différentes teneurs de méthane . . . . .	50
2.12	Rapport de l'intensité de la raie Swann (0,0) sur la raie H $\alpha$ . . . .	51
2.13	Evolution de l'émission provenant du plasma au cours de la croissance d'un échantillon monocristallin . . . . .	51
2.14	Evolution de la vitesse de dépôt et de l'émission plasma en fonction de la concentration en méthane présent dans la phase gazeuse . .	52
2.15	Influence de la teneur en méthane sur la température du plasma .	54
2.16	Influence de la pression de travail dans le bâti ASTEX sur la température du plasma . . . . .	55
2.17	Influence de la puissance micro-onde injectée dans le bâti ASTEX sur la température du plasma . . . . .	56
2.18	Réalisation de la détermination des temps de séjour dans le bâti de croissance ASTEX . . . . .	58
2.19	Procédure expérimentale employée lors de la détermination des temps de séjour . . . . .	59
2.20	Détermination des temps de séjour dans un réacteur par injection d'un traceur . . . . .	60
2.21	Réponse temporelle de différents types de réacteurs à une impulsion	61
2.22	Réponse temporelle du réacteur de croissance à une impulsion de méthane d'une durée de 5 secondes pour une pression de travail de 100 mBar . . . . .	62
2.23	Représentation d'un réacteur parfaitement agité possédant un court-circuit et un volume mort . . . . .	64
2.24	Ajustement des paramètres afin de déterminer la nature du réacteur utilisé en injectant 15 sccm de méthane sous une pression régulée de 32 mBar . . . . .	66
2.25	Ajustement des paramètres afin de déterminer la nature du réacteur utilisé en injectant 25 sccm de méthane sous une pression régulée de 100 mBar . . . . .	67
2.26	Évolution du traceur suite à son injection dans le réacteur sous forme de pulse . . . . .	68
2.27	Schéma de principe de la mesure de l'efficacité du système de purges	70
2.28	Relevé des teneurs en traceur dans le réacteur en fonction du nombre de purges effectuées . . . . .	71
2.29	Schéma de principe du système de purges . . . . .	71
3.1	Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (MEB) . . . . .	75
3.2	Rayures de polissage à la surface du substrat HPHT observées par microscopie MEB . . . . .	76
3.3	Montage micro-sonde . . . . .	78

3.4	Schéma de principe d'un Raman confocal . . . . .	78
3.5	Spectre Raman d'un diamant naturel ajusté à l'aide d'une Gaussienne-Lorentzienne . . . . .	79
3.6	Spectre Raman d'un substrat HPHT . . . . .	80
3.7	Intensité de cathodoluminescence mesurée sur un substrat HPHT ([81]) . . . . .	82
3.8	Intensité de cathodoluminescence mesurée sur un échantillon de diamant IIa ([80]) . . . . .	82
3.9	Absorption infra-rouge d'un substrat HPHT . . . . .	84
3.10	Absorption infra-rouge d'un diamant naturel . . . . .	84
3.11	Scan AFM réalisé sur un échantillon sans aucun traitement . . . . .	86
3.12	Scan AFM réalisé sur un échantillon après traitement chimique . . . . .	87
3.13	Terminaison hydrogène d'une surface orientée (100) de diamant . . . . .	89
3.14	Mise en évidence des hillocks par microscopie MEB . . . . .	90
3.15	Mise en évidence de l'orientation des hillocks après croissance . . . . .	90
3.16	Influence des paramètres de croissance sur le nombre de défauts observés à la surface de l'échantillon après croissance . . . . .	92
3.17	Procédure d'analyse utilisée lors de l'analyse de la gravure des substrats . . . . .	93
3.18	Images AFM obtenues après une gravure de 15 minutes sur des substrats HPHT . . . . .	95
3.19	Images AFM séquentielles obtenues à partir d'une gravure effectuée par un plasma contenant 6,25 % d'oxygène . . . . .	96
3.20	Image MEB du substrat soumis à un plasma contenant 6,25 % d'oxygène pendant 30 minutes . . . . .	96
3.21	Images AFM de substrats ayant subi des traitements de gravure différents puis une croissance d'une heure . . . . .	97
3.22	Séquençage du protocole de gravure retenu pour le traitement des substrats HPHT avant croissance . . . . .	98
3.23	Vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la teneur en méthane . . . . .	100
3.24	Vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la puissance micro-onde injectée . . . . .	101
3.25	Évolution de la vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la teneur en azote du plasma . . . . .	102
3.26	Évolution de la vitesse de croissance des couches épitaxiées en fonction de la teneur en oxygène du plasma . . . . .	103
3.27	Influence de la concentration de méthane dans la phase gazeuse sur la qualité des couches synthétisées mesurée en cathodoluminescence . . . . .	104
3.28	Influence de la concentration de méthane dans la phase gazeuse sur la qualité des couches synthétisées mesurée par spectroscopie Raman . . . . .	105
3.29	Influence de la densité plasma employée sur la qualité des couches synthétisées mesurée en cathodoluminescence . . . . .	106
3.30	Influence de la densité plasma utilisée sur la qualité des couches synthétisées mesurée par spectroscopie Raman . . . . .	107
3.31	Étude des courants thermo-stimulés sur l'échantillon A080307 . . . . .	108

3.32	Influence de la teneur en oxygène sur la largeur et la position de pic Raman du diamant . . . . .	109
3.33	Influence de la teneur en oxygène sur le spectre Raman du diamant	110
3.34	Influence de la teneur en azote sur la largeur et la position de pic Raman du diamant . . . . .	111
3.35	Perte de l'épitaxie lorsque la température du substrat est inférieure à 850 °C . . . . .	112
3.36	Effet de la teneur en méthane sur la rugosité de surface de l'échantillon	112
3.37	Évolution de la morphologie des cristaux en fonction du paramètre $\alpha$	115
3.38	Évaluation qualitative de la nucléation secondaire présente sur les cristaux à l'aide du paramètre NS . . . . .	116
3.39	Obtention des morphologies désirées après optimisation des conditions de croissance . . . . .	117
3.40	Effet de l'incorporation d'éthane sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire . . . . .	118
3.41	Effet de l'incorporation d'oxygène sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour différentes teneurs en méthane	119
3.42	Effet de l'incorporation d'argon sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour différentes valeurs de méthane	120
3.43	Effet de l'incorporation d'argon sur la vitesse de croissance et le taux de nucléation secondaire pour une teneur en oxygène de 1 % dans la phase gazeuse . . . . .	121
3.44	Direction de croissance privilégiée de cristaux . . . . .	123
3.45	Étape de sélection des cristaux suivant leur orientation vis à vis de l'axe de fibre . . . . .	123
3.46	Étape de croissance suivant l'étape de sélection . . . . .	124
3.47	Résumé de la croissance séquentielle . . . . .	124
3.48	Interface graphique du programme permettant de modéliser la coalescence des cristaux . . . . .	125
3.49	Coalescence des cristaux au cours de la croissance et formation de défauts . . . . .	126
3.50	Comparaison entre le modèle utilisé et les imageries MEB obtenues	126
3.51	Définition d'un cristallite de diamant et de ces paramètres géométriques utilisés pour la croissance par le programme . . . . .	127
3.52	Évolution des résultats au fur et à mesure de la croissance séquentielle donné par le programme . . . . .	128
3.53	Évolution de la morphologie des cristaux au fur et à mesure de la croissance séquentielle telle qu'issue de la simulation . . . . .	129
3.54	Comparaison du modèle de coalescence des cristaux avec les résultats obtenus en hétéroépitaxie sur iridium [110] . . . . .	129
4.1	Configuration sandwich et coplanaire d'un détecteur . . . . .	132
4.2	Vue schématique de la formation du signal dans un détecteur diamant en configuration sandwich . . . . .	133
4.3	Montage de détection employé . . . . .	133
4.4	Schéma de principe de la génération de paires électrons trous dans un détecteur diamant en configuration sandwich . . . . .	136

4.5	Illustration de la réponse en courant des détecteurs sous rayonnement pour des contacts ohmiques et bloquants . . . . .	141
4.6	Caractéristiques I(V) d'un échantillon en fonction de sa terminaison de surface . . . . .	143
4.7	Évolution de la mobilité des trous en fonction de la terminaison de surface de l'échantillon . . . . .	144
4.8	Positionnement des échantillons pendant l'irradiation . . . . .	145
4.9	Réponse sous irradiation de l'échantillon A050307 sur lequel des contacts en or ont été déposés de part et d'autre . . . . .	146
4.10	Réponse sous irradiation de l'échantillon A050307 sur lequel un contact ohmique a été réalisé . . . . .	146
4.11	Réponse sous irradiation ( $^{60}\text{Co}$ ) de l'échantillon A050307 sur lequel un contact bloquant a été réalisé . . . . .	147
4.12	Réponse sous irradiation ( $^{60}\text{Co}$ ) de l'échantillon A050307 sur lequel un contact Schottky a été réalisé . . . . .	148
4.13	Principe de la chaîne d'acquisition pour la mesure de l'efficacité de collecte des charges . . . . .	150
4.14	Comparaison des techniques de mesure de l'efficacité de collecte des charges sur un échantillon monocristallin . . . . .	151
4.15	Comparaison de l'efficacité de collecte des charges en fonction de la nature de l'échantillon sous flux de particules alpha . . . . .	152
4.16	Comparaison de l'efficacité de collecte des charges en fonction de la nature de l'échantillon par excitation UV pulsée . . . . .	153
4.17	Courbe de perte d'énergie d'un proton $\text{H}^+$ d'énergie 2,582 MeV dans le diamant . . . . .	154
4.18	Cartographie de l'efficacité de collecte des charges et du temps de transit de l'échantillon A170307 en fonction de la polarisation . . . . .	155
4.19	Évaluation du temps de transit de 10 à 10 % du signal en fonction de la polarisation négative appliquée à l'échantillon . . . . .	156
4.20	Photographies des contacts et de la réponse en efficacité de collecte des charges de l'échantillon A290306b avant irradiation sous diverses doses . . . . .	157
4.21	Photographies des contacts et de la réponse en efficacité de collecte des charges de l'échantillon A290306b après irradiation sous diverses doses . . . . .	158
4.22	Caractérisation par spectroscopie Raman des zones implantées et non implantées . . . . .	159
4.23	Exemple de photoluminescence d'un monocristallin au niveau d'une zone irradiée . . . . .	160
4.24	Zoom sur deux spots caractéristiques de la figure 4.23 ( d'une taille de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ sur la figure de gauche et de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ sur la figure de droite) . . . . .	161
4.25	Spectre de photoluminescence du plus grand spot présenté sur la figure 4.24 . . . . .	162
4.26	Évolution de l'efficacité de collecte de charges des détecteurs en fonction de la teneur en méthane injectée dans la phase gazeuse . . . . .	162

4.27	Évolution de l'efficacité de collection de charges des détecteurs en fonction de la puissance micro-onde employée . . . . .	163
4.28	Évolution de l'efficacité de collecte de charges de deux détecteurs azoté et intrinsèque en fonction du champ électrique imposé . . .	164
4.29	Montage de mesure du temps de vol utilisant les particules alpha .	166
4.30	Montage de mesure du temps de vol utilisant une excitation monochromatique UV à 220 nm . . . . .	166
4.31	Courbe de perte d'énergie d'une particule alpha de 5,5 MeV dans le diamant (SRIM) . . . . .	167
4.32	Évolution du courant parcourant le détecteur à la suite de la création d'une paire électron-trou . . . . .	169
4.33	Signaux obtenus par la technique de temps de vol dans un échantillon contenant beaucoup de pièges (noir) et peu de pièges (rouge)	169
4.34	Détermination du temps de transit de la figure 4.33 pour l'échantillon exempt de pièges par la méthode des asymptotes . . . . .	170
4.35	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la polarisation sur un échantillon monocristallin synthétisé . . . . .	171
4.36	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la teneur en méthane dans la phase gazeuse . . . . .	172
4.37	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la puissance micro-onde injectée . . . . .	173
4.38	Comparaison de la mobilité des trous entre un échantillon intrinsèque et un échantillon azoté . . . . .	175
4.39	Évolution de la mobilité des porteurs à la température ambiante .	176
4.40	Évolution de la mobilité des électrons en fonction de la température	177
4.41	Évolution de la mobilité des électrons en fonction de la température	178
4.42	Évolution de la mobilité des trous en fonction de la température .	179
5.1	Mesure de la CCE sur les échantillons monocristallins T8 et T9 avant irradiation . . . . .	183
5.2	Évolution de la CCE pour l'échantillon T8 avant irradiation en fonction du temps pour une durée d'acquisition d'une heure . . .	184
5.3	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction du champ électrique appliqué en fonction de la face concernée . . . . .	185
5.4	Dispositif de détection de neutrons utilisant un convertisseur . . .	186
5.5	Réponse des monocristallins T8 et T9 sous particules alpha de 1,5 MeV . . . . .	187
5.6	Réponse sous neutrons de l'échantillon associé au convertisseur en bore pour plusieurs puissances du réacteur . . . . .	188
5.7	Réponse sous neutrons de l'échantillon associé au convertisseur en bore pour différentes fluences intégrées et une puissance de réacteur de 1kW . . . . .	189
5.8	Réponse du monocristallin T8 associé à un convertisseur en uranium pour différentes valeurs de fluences intégrées . . . . .	190
5.9	Évolution du nombre de coups par seconde compté au-delà du seuil de discrimination en fonction de la fluence intégrée . . . . .	190

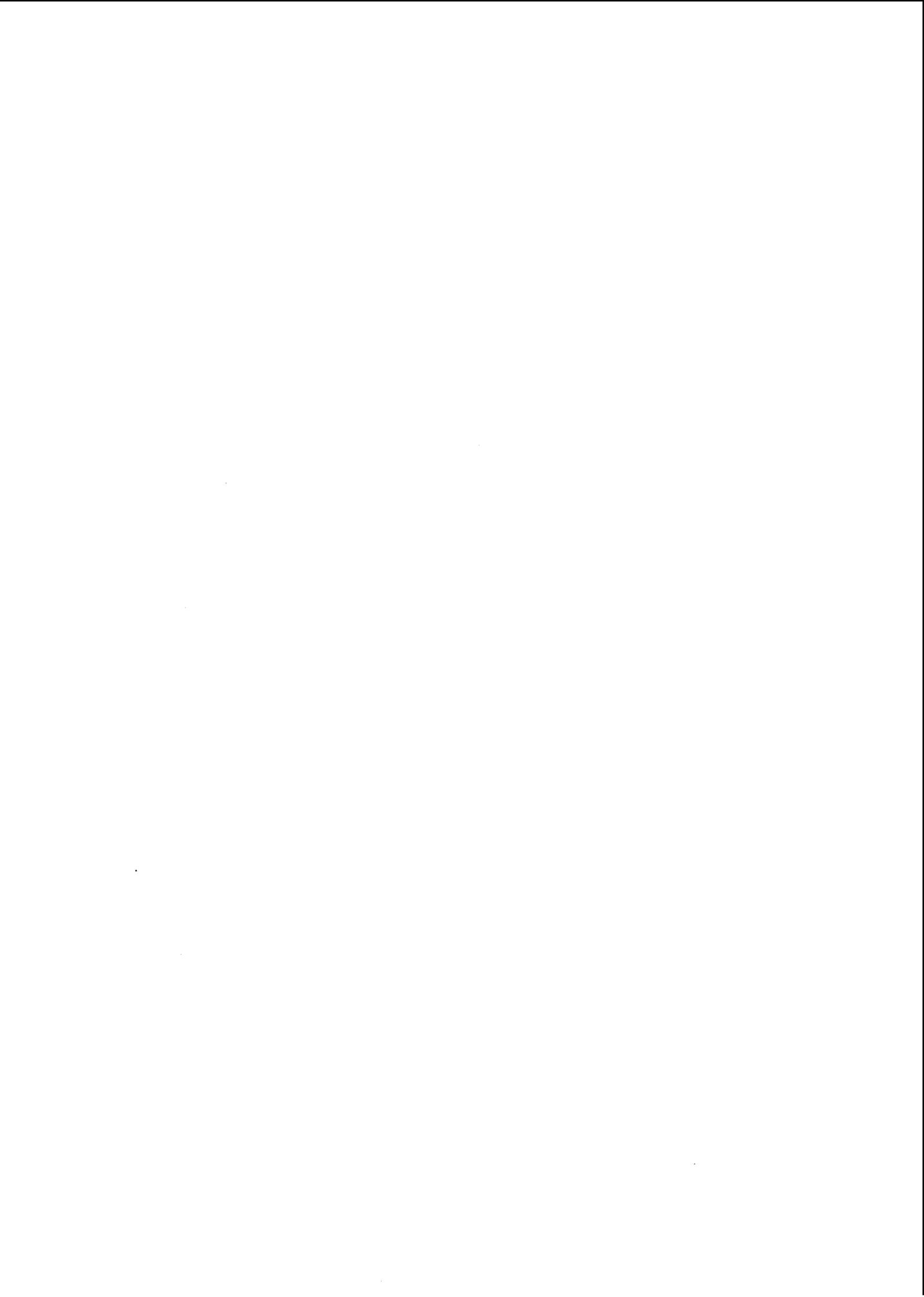
5.10	Comparaison de l'efficacité de collecte des charges des échantillons T8 et T9 avant et après irradiation . . . . .	192
5.11	Création de deux bosses dans le spectre de collecte de charges de l'échantillon T9 après irradiation . . . . .	192
5.12	Évolution des deux bosses observées pour la mesure de la CCE de l'échantillon T9 en fonction de la profondeur de pénétration des particules alpha incidentes . . . . .	193
5.13	Parcours des particules alpha dans le détecteur T9 après irradiation neutrons . . . . .	194
5.14	CCE de l'échantillon T9 après irradiation de sa face 2 . . . . .	194
5.15	Influence de la profondeur sondée sur la réponse en CCE face arrière du détecteur T9 . . . . .	195
5.16	Mesure de l'efficacité de collecte des charges pour le détecteur T8 en fonction du temps et pour différentes polarisations . . . . .	196
5.17	Représentation schématique de l'irradiation sous particules alpha dans le détecteur T8 après irradiation neutrons . . . . .	197
5.18	Mesure de la CCE de l'échantillon T8 sous particules $\alpha$ : comparaison de la réponse des deux faces après irradiation de la face avant (1) . . . . .	197
5.19	Spectre de cathodo-luminescence des échantillons avant et après irradiation . . . . .	199
5.20	Évolution des pics de cathodo-luminescence centrés à 640 et 575 nm	200
5.21	Évolution des pics de cathodo-luminescence centrés à 388 et 440 nm	201
5.22	Mesure de la CCE de la face avant de l'échantillon T9 après recuit thermique à 1000 °C . . . . .	202
5.23	Mesure de la CCE de la face avant de l'échantillon T8 après recuit	203
5.24	Dispositif expérimental ELSA . . . . .	205
5.25	Réponse des détecteurs en diamant en fonction du flux de neutrons	206
5.26	Évolution de la réponse temporelle du diamant en fonction du champ électrique appliqué et de sa nature . . . . .	208
5.27	Évolution de la réponse temporelle du diamant en fonction de la charge créée dans le détecteur et de sa nature . . . . .	208
5.28	Courbes impulsionnelles obtenues en fonction de la nature des échantillons . . . . .	209
5.29	Réponse temporelle des détecteurs sous flux d'électrons de 16 MeV	209
5.30	Réponse temporelle des détecteurs sous flux de neutrons de 14 MeV	210
5.31	Sensibilité des détecteurs sous flux de neutrons de 14 MeV . . . . .	211
5.32	Sensibilité relative des détecteurs sous flux de neutrons et d'électrons	212
5.33	Impulsion ultra-rapide mesurée par un diamant polycristallin azoté	213
5.34	Étude de la reproductibilité et la linéarité sous champ d'un détecteur	215
5.35	Répétabilité de la réponse du détecteur (contacts ohmique) . . . . .	216
5.36	Linéarité de la réponse en fonction du champ électrique appliqué (contacts ohmiques) . . . . .	217
5.37	Dispositif de détection utilisé en milieu clinique . . . . .	218
5.38	Rapport signal sur bruit pour l'échantillon A050307 . . . . .	219
5.39	Rapport signal sur bruit pour l'échantillon A170307 . . . . .	219
5.40	Étude de la stabilité des échantillons en fonction du débit de dose	220

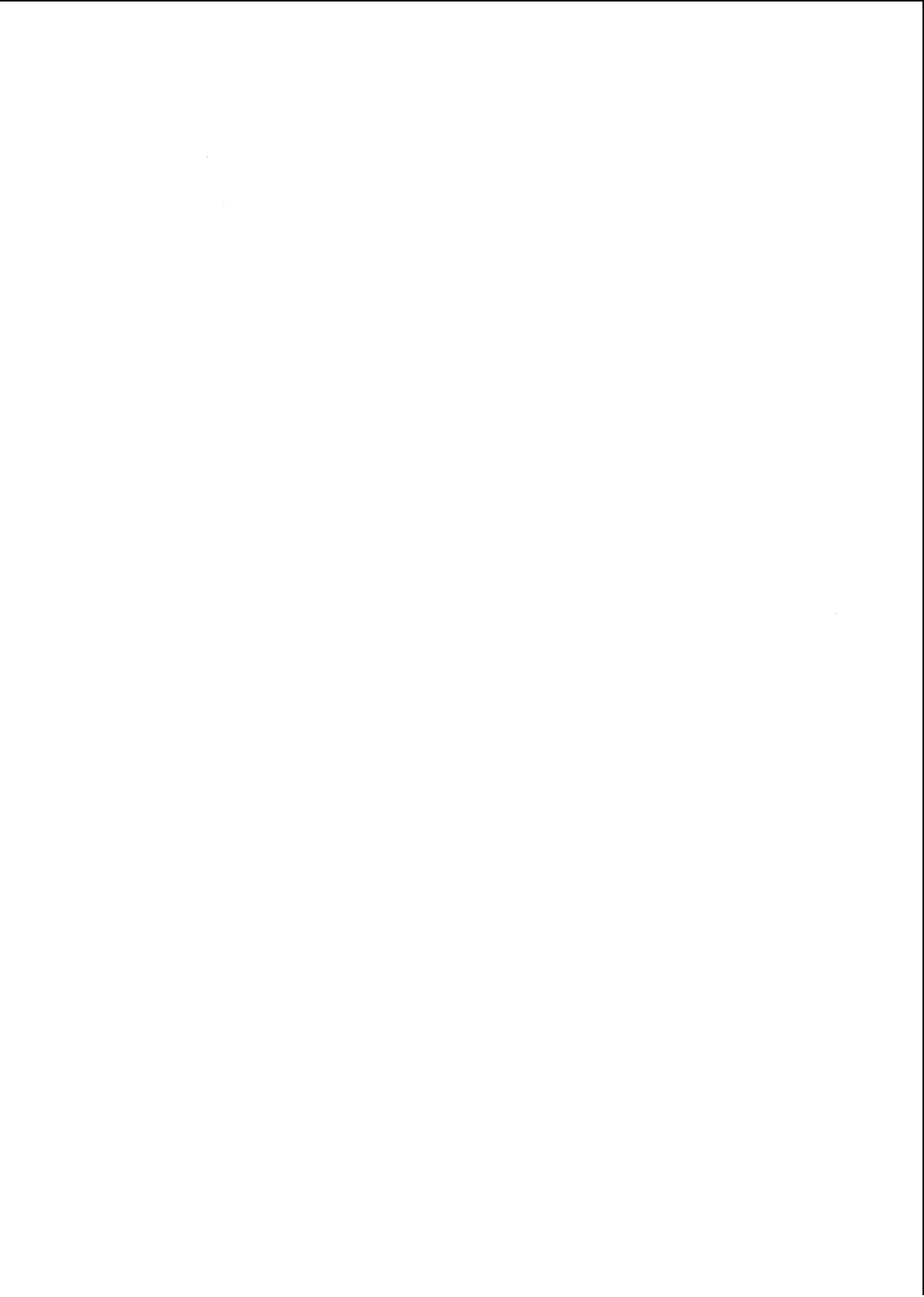
5.41	Vitesse de réponse de l'échantillon A050307 . . . . .	220
5.42	Vitesse de réponse de l'échantillon A170307 . . . . .	221
5.43	Méthode de calcul de la dose . . . . .	221
5.44	Linéarité de l'échantillon en fonction de la dose (chaque point de mesure est constitué d'un double trait correspondant à la barre d'erreur de la mesure effectuée) . . . . .	222
5.45	Étude de la répétabilité des échantillons en fonction de la dose . .	223
5.46	Méthode de calcul du débit de dose . . . . .	223
5.47	Dépendance de l'échantillon en fonction du débit de dose . . . . .	224
A.1	Cristal de Kossel définissant les trois types de faces cristallines . .	241
B.1	Schématisation des trois modes de croissance observables . . . . .	244
D.1	Principe de fonctionnement de l'évaporateur à bombardement élec- tronique . . . . .	250

## Liste des tableaux

1.1	Principales propriétés du diamant . . . . .	11
1.2	Estimation des masses effectives des porteurs . . . . .	13
1.3	Nombre de lacunes créées par les ions de carbone incident en fonction de la nature du détecteur employé . . . . .	27
1.4	Effet de l'orientation cristalline du substrat sur la croissance homoépitaxiale . . . . .	29
2.1	Principales raies d'émission des espèces présentes dans le plasma	48
2.2	Détermination des temps de séjour lors d'une injection de méthane visant 5 % . . . . .	65
2.3	Détermination des temps de séjour lors d'une injection de méthane de 3 % . . . . .	66
2.4	Détermination des volumes mort et accessibles dans le réacteur suite à une injection du traceur sous forme de pulse . . . . .	67
3.1	Principaux pics et bandes observées par spectroscopie Raman sur les échantillons de diamant . . . . .	77
3.2	Principales impuretés présentes sur les échantillons de diamant et leurs facteurs de conversion permettant de remonter à la concentration en impuretés . . . . .	83
3.3	Influence des paramètres de gravure sur les figures d'attaque observées	94
3.4	Influence de la teneur en méthane sur le rapport entre la rugosité moyenne mesurée et l'épaisseur de l'échantillon . . . . .	113
4.1	Produits $\mu \cdot \tau$ reportés en 2004 par Isberg et al. sur des échantillons monocristallins commerciaux . . . . .	149
4.2	Mesure de l'efficacité de collecte des charges de l'échantillon A170307 sous flux d' $H^+$ en fonction de la polarisation . . . . .	155
4.3	Implantations réalisées dans l'échantillon A290306 et évaluation du nombre de lacunes créées . . . . .	157
4.4	Propriétés de transport des diamants étudiés . . . . .	172
4.5	Temps de vie des porteurs sur un échantillon dont la teneur en méthane injectée dans la phase gazeuse a été optimisée . . . . .	173
4.6	Temps de vie des porteurs sur un échantillon dont la puissance micro-onde injectée durant la croissance a été optimisée . . . . .	174
4.7	Évolution des propriétés de transport des porteurs en fonction de l'injection d'azote dans la phase gazeuse . . . . .	174

4.8	Évolution de la mobilité des porteurs en fonction de l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse . . . . .	175
5.1	Principales caractéristiques des monocristallins utilisés pour le vieillissement sous neutrons . . . . .	182
5.2	Calcul par le logiciel SRIM du parcours des particules alpha dans le diamant après passage dans des filtres . . . . .	191
5.3	Calcul du parcours des particules alpha et lithium dans le diamant par le logiciel SRIM . . . . .	193
5.4	Mobilité des porteurs de charge avant et après irradiation en fonction de la face observée . . . . .	198
5.5	Mobilité des porteurs de charge avant et après recuit en fonction de la face observée . . . . .	203
5.6	Principales caractéristiques des échantillons utilisés . . . . .	204
5.7	Cahier des charges que doit remplir les dosimètres pour être utilisés en tant que dosimètre . . . . .	214





## AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

**Titre de la thèse :** Synthèse et caractérisation de diamant monocristallin pour applications de détection des rayonnements.

**Nom Prénom de l'auteur :** TRANCHANT Nicolas

Membres du jury : Monsieur BARRAT  
Monsieur KLEIDER  
Monsieur EVEN  
Monsieur BERGONZO  
Monsieur NESLADEK  
Monsieur ROCH  
Monsieur SELLIN

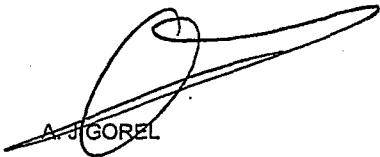
Président du jury : Jean-François ROCH.

Date de la soutenance : 31 janvier 2008

Reproduction de la thèse soutenue :

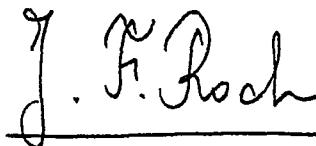
- Thèse pouvant être reproduite en l'état  
 Thèse ne pouvant être reproduite  
 Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées

Le Directeur,

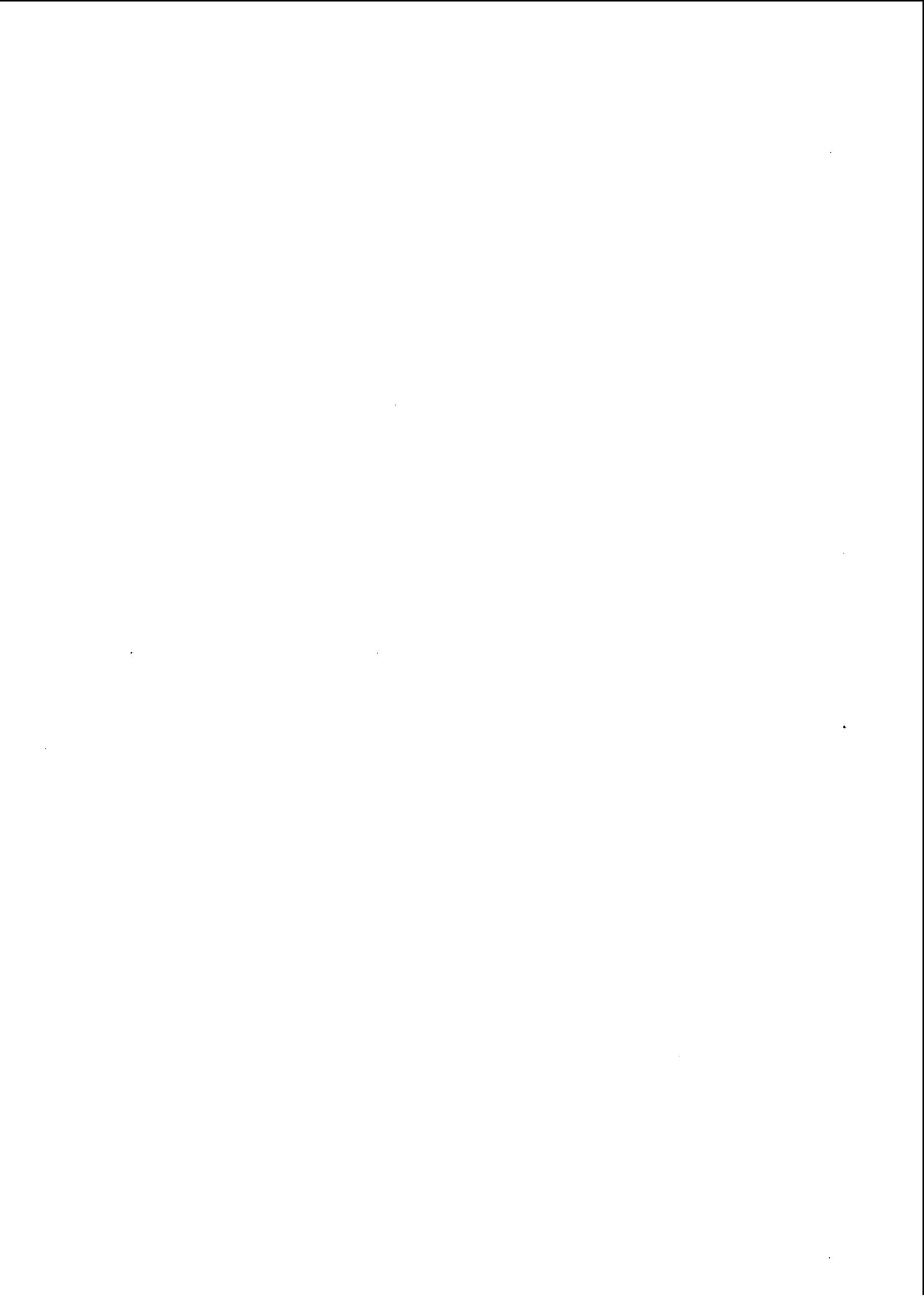
  
A. J. GOREL

Rennes, le 31 janvier 2008

Signature du Président du jury

  
J. F. Roch





## Résumé :

Cette thèse a visé l'étude du diamant monocristallin synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPCVD). Les travaux ont permis le développement et l'optimisation des conditions d'élaboration à partir de l'analyse de la qualité cristalline, de la pureté du matériau et de ses caractéristiques électroniques.

L'évaluation des propriétés de transport a été la plus déterminante : une étude poussée sur la mesure par temps de vol a permis la mesure de la mobilité et l'étude de la cinétique des porteurs en fonction de la température. Complétées par des mesures d'efficacité de collecte des charges, l'ensemble a permis d'atteindre des valeurs remarquables de mobilités des porteurs dans le diamant ( $3000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Ces échantillons ont été montés en détecteurs et utilisés avec succès en conditions réelles pour le monitoring d'impulsions ultrarapides, pour la mesure sous flux de neutrons, ainsi que comme dosimètres médicaux en radiothérapie.

## Mots clefs :

Croissance homoépitaxiale, propriétés de transport, détecteur de rayonnements, CVD.

## Abstract :

This work aimed at the study of the synthesis of single crystal diamond using the Microwave enhanced Chemical Vapour Deposition technique (MPCVD). The work enabled the development and optimisation of the growth conditions, from the study of the crystalline quality, of the material purity, and of its electronic properties.

The assessment of the transport properties was the most determinant : the use of the time of flight (TOF) technique has enabled the measurement of the carrier mobilities and of their kinetic properties as a function of the temperature. When coupled with collected charge efficiency measurements, the work led to remarkable carrier mobility values obtained in the synthesised crystals ( $3000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Prepared samples were mounted as detection devices and used successfully in real conditions for the monitoring of ultra-fast pulses, as well as for neutron fluency monitoring, and for medical dosimeters for radiotherapy applications.

## Keywords :

Homoepitaxial growth, transport properties, radiations detector, CVD.