

Le diamant et ses ressources

Elizabeth Bauer-Grosse

- Résumé** Cet article donne un rapide aperçu de l'état de l'art des connaissances concernant le diamant et conclut sur les tendances des futures applications liées au progrès de sa synthèse.
- Mots-clés** **Diamant, propriétés, applications, synthèse, matériau pour l'ingénieur.**
- Abstract** **Diamond and its resources**
This paper gives a brief survey on the present status of the knowledge in the diamond field and concludes on the trends of the future applications in relationship with the progress of its synthesis.
- Keywords** **Diamond, properties, applications, synthesis, engineering material.**

Nous pouvons trouver des diamants naturels d'origine terrestre ou stellaire. Ils sont plutôt rares – dans une mine diamantifère, il faut retourner des dizaines de tonnes de roches pour un carat (0,2 g) –, plutôt coûteux, et leurs formations remontent à la nuit des temps. Nous pouvons aussi trouver, utiliser et consommer de plus en plus couramment dans notre vie des diamants synthétiques. Fabriqués par des industriels et des chercheurs depuis moins de 60 ans, ceux-ci sont très divers, et si leurs origines, âges, tailles, formes, puretés et couleurs varient, ils ont tous un point commun : celui d'être majoritairement composés de carbone en hybridation sp^3 . Dans cet état métastable pour nos conditions de température et de pression, les liaisons entre atomes sont covalentes et chacun d'eux est entouré de quatre voisins, distants d'environ 0,1547 nm et répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier. De l'empilement de ces tétraèdres résultent différentes formes allotropiques dont la plus connue (et la plus recherchée dans le monde de la joaillerie) cristallise dans le mode faces centrées d'un système cubique (*figure 1*). C'est cette forme qui nous servira de référence dans la suite de cet article.

Un « concentré » de propriétés assez extraordinaires...

Au cours du temps, nous avons appris que le diamant possédait de remarquables propriétés, tant volumiques que surfaciques. Parmi les plus connues [1] se référant à des monocristaux très purs, nous citerons une très grande dureté (100 GPa), un module d'Young extrêmement élevé (1 000 GPa), un faible coefficient d'expansion thermique ($8 \cdot 10^{-7}$ K), et un coefficient de frottement pouvant être très réduit (0,05 dans l'air). Ce matériau figure parmi les meilleurs

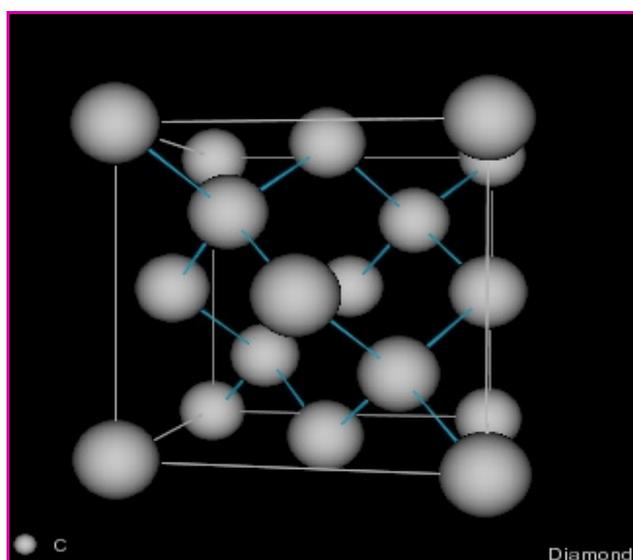


Figure 1 - La plus connue des formes allotropiques du diamant cristallise dans le mode faces centrées d'un système cubique de paramètre cristallin $a = 0,3567$ nm.

Un plan parallèle à l'une des faces du cube est de type {100}, un plan contenant le triangle équilatéral formé par les diagonales de trois faces est de type {111}. Les directions qui leur sont normales sont respectivement de type $\langle 100 \rangle$ et de type $\langle 111 \rangle$.

isolants électriques, possède une constante diélectrique faible ($5,7 \text{ F.m}^{-1}$) et une conductivité thermique exceptionnelle ($20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La vitesse de propagation du son dans le diamant est considérable ($17\,500 \text{ m.s}^{-1}$ en volume, $10\,000 \text{ m.s}^{-1}$ en surface). Il possède aussi un indice de réfraction élevé ($n = 2,4$) et est quasiment transparent aux ondes électromagnétiques depuis l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet (bande d'absorption modérée entre 2,5 et 7 μm). Il est inerte chimiquement jusqu'à 500 °C, biocompatible et très résistant aux radiations.

...continuant à s'enrichir pour un champ d'applications qui ne cesse de croître

A lui seul, ce matériau suscite l'intérêt de nombreuses disciplines scientifiques et continue à dévoiler ses secrets.

Glossaire

- CVD** : Chemical Vapour Deposition.
- HFCVD** : Hot Filament assisted CVD.
- HP-HT** : Haute Température-Haute Pression.
- LSGS** : Laboratoire de Science et Génie des Surfaces.
- MEB** : Microscope Électronique à Balayage.
- MEMS** : Micro Electro-Mecanical System.
- MPCVD** : Microwave Plasma assisted CVD.
- NCD** : Nano-Crystalline Diamond.
- NEMS** : Nano Electro-Mecanical System.
- UNCD** : Ultra Nano-Crystalline Diamond.

Par exemple, une affinité électronique négative lui permet d'émettre des électrons sans aucune difficulté par les faces {111} à température ambiante. Les surfaces oxydées du diamant possèdent également une activité catalytique significative [2]. Dopé, il peut devenir un semi-conducteur extrêmement performant, associant une vitesse élevée de porteurs de charges (environ $2\,400\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les électrons et $1\,600\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les trous) à une large bande interdite (5,5 eV) et à une tension de claquage élevée. Dopé au bore en particulier (semi-conducteur de type p), il révèle une activité électrochimique importante et, pour une concentration donnée, est capable de devenir conducteur, voire supraconducteur [3]. Même les tous petits diamants (NCD pour « nanocrystalline diamonds » et UNCD pour « ultrananocrystalline diamonds ») nous livrent des propriétés qui permettent de fonctionnaliser leur surface.

Ces conjugaisons de propriétés « intenses » ont permis d'envisager un grand nombre d'applications (en dehors de celles – bien connues – de la joaillerie). Le *tableau I* en dresse un panorama dès 1989 [4]. Des domaines aussi variés que ceux de la mécanique (abrasifs, outils et revêtements d'outils), de la thermique (puits de chaleur ou drain thermique), de l'optique pour le visible et l'infrarouge (fenêtres), de l'acoustique (membranes de haut-parleur), de l'électronique (semi-conducteurs fonctionnant en conditions drastiques à haute température, composants de puissance...) et enfin des biomatériaux (instruments chirurgicaux, prothèses) étaient concernés. A l'époque, certaines de ces applications faisaient partie des réalités industrielles, d'autres étaient seulement potentielles. A titre d'exemples, les puits de chaleur furent commercialisés en 1991, les outils de coupe et les fenêtres optiques en 1992, et hormis son utilisation comme pierre précieuse, le diamant devenait un matériau pour l'ingénieur pouvant être disponible à prix abordable sous diverses formes (films, revêtements, poudres...).

Depuis, comme tant de valeurs contenues dans aussi peu de matière aiguisent sans cesse l'imagination, la liste des utilisateurs ne cesse de croître au fil du temps pour des

applications de plus en plus sophistiquées et miniaturisées dont certaines sont décrites dans la référence [5]. Parfois, il n'en faut qu'un soupçon pour augmenter prodigieusement les performances d'un dispositif existant. C'est le cas du diamant s'insérant en micropointes dans les écrans plats, en couche dans les téléphones portables (filtres à ondes acoustiques de surface), ou s'intégrant comme dissipateur thermique dans les puces électroniques de très forte puissance. Parfois, tout un dispositif est concerné, créant ainsi de nouvelles applications dans des domaines très divers. C'est le cas des détecteurs de rayonnements (UV, X) et de particules hautement énergétiques (α , β , γ et neutrons) utilisés actuellement dans les sondes spatiales, les accélérateurs de particules, les dosimètres pour applications médicales et l'industrie nucléaire. Récemment, des physiciens japonais ont montré qu'une jonction entre du diamant de type n (dopé au phosphore) et du diamant de type p (dopé au bore) pouvait émettre sous faible tension une lumière ultraviolette, réalisant ainsi une diode électroluminescente [6]. Cette découverte ouvre la voie à des diodes laser qui permettront de quadrupler dans un futur proche la capacité de stockage des informations dans les CD-Rom et DVD-Rom. Avec ces nouvelles perspectives, le diamant pourrait entrer ainsi dans l'ère de l'électronique active fonctionnant en conditions drastiques.

Des diamants de synthèse à la rescousse des diamants naturels...

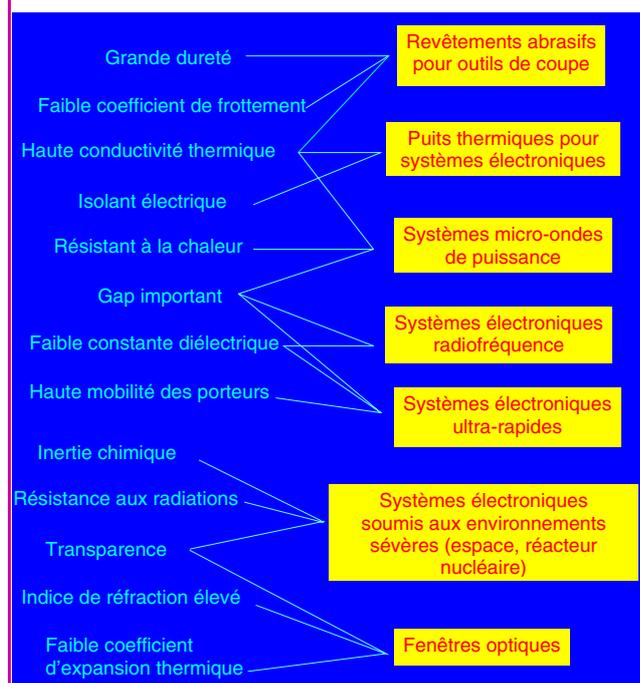
Chacune de ces applications exige du diamant fait sur mesure, que l'on ne peut pas toujours trouver dans les ressources naturelles – dont par ailleurs environ 50 % sont réservées à la joaillerie. Heureusement, depuis plus de cinquante ans nous savons fabriquer du diamant de synthèse et les entreprises de fabrication se multiplient pour répondre à la demande des divers secteurs de l'industrie. Actuellement, la production de diamants synthétiques est quatre fois supérieure à celle des diamants naturels, et la production mondiale de diamants croît (693 millions de carats en 2003 contre 538 en 1999) [7].

Les deux moyens de synthèse les plus connus s'inspirent des conditions de formation naturelle du diamant d'origine terrestre (HP-HT : utilisation des hautes pressions et hautes températures), ou d'origine stellaire (CVD, « chemical vapour deposition » : utilisation des plasmas).

Né en 1955, le procédé HP-HT consiste à convertir un matériau carboné en diamant en se plaçant dans le domaine de stabilité de ce dernier comme le montre la figure contenue dans l'article de J.-B. Donnet [8]. Les diamants sont généralement obtenus sous forme de poudres ou de monocristaux satisfaisant un bon nombre d'applications courantes en mécanique (poudres submicroniques à millimétriques) et en thermique (monocristaux millimétriques). Des progrès considérables ont été réalisés ces dernières années dans l'élaboration des diamants de qualité gemme pouvant atteindre 3,5 carats (joaillerie, enclumes diamant, monocristaux dopés utilisés pour les diodes) et dans celle des NCD et UNCD promus certainement à un bel avenir dans le domaine des matériaux composites, des MEMS, des NEMS et des biomatériaux.

Breveté en 1956 par une équipe russe [9], le procédé dépôt chimique en phase vapeur (CVD) fait appel à des techniques mettant en œuvre des basses pressions [10] permettant d'élaborer des films de diamant dans le domaine de stabilité du graphite. Ce procédé s'est mondialement

Tableau I - Quelques relations entre les propriétés du diamant et ses applications (inspiré de [2]).



développé vers 1980 grâce aux travaux d'une équipe américaine (Angus *et al.*, référencé dans [5]) qui découvrit en 1968 que l'hydrogène atomique contenu dans la phase vapeur éliminait le graphite se co-déposant inévitablement avec le diamant. La phase vapeur est donc composée d'un mélange dilué d'hydrocarbures dans de l'hydrogène qui sera activé pour obtenir un milieu contenant des espèces carbonées réactives et surtout beaucoup d'hydrogène atomique. En chauffant le substrat pour activer les processus chimiques de surface, les espèces carbonées s'y condensent tandis que l'hydrogène atomique joue son rôle de stabilisateur de carbone en hybridation sp^3 . Le milieu énergétique peut être réalisé dans une torche plasma ou obtenu en activant le mélange gazeux par un filament chaud (HFCVD) ou par un plasma micro-onde (MPCVD). La figure 2 présente le schéma d'un réacteur utilisant ce dernier procédé et la figure 3, la photographie d'un échantillon de silicium monocristallin baigné dans un plasma micro-onde. Cette technique permet

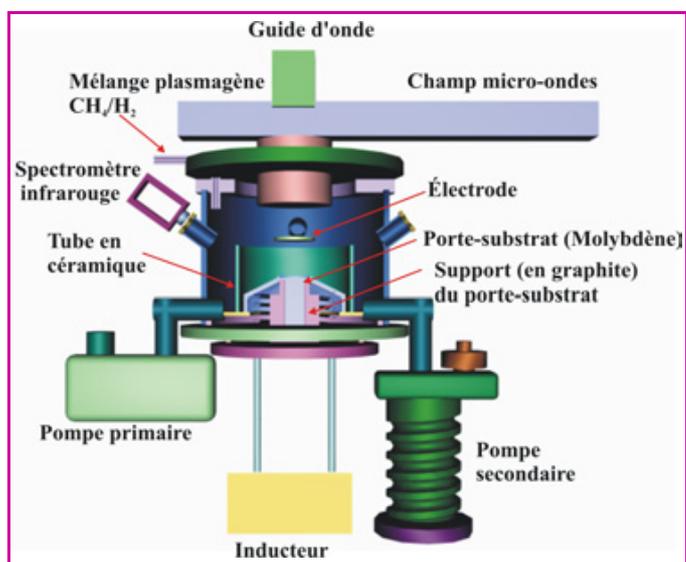


Figure 2 - Représentation schématique d'un réacteur CVD à plasma micro-onde.

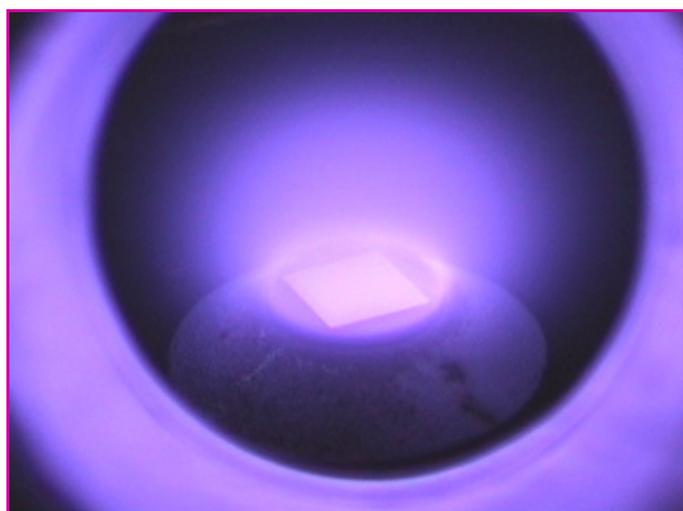


Figure 3 - Photographie montrant un échantillon de silicium baigné dans un plasma micro-onde. La décharge se présente comme une sphère lumineuse localisée sur le porte-substrat.

l'élaboration de films et de dépôts polycristallins dans des gammes de températures et de pressions raisonnables (500-1 000 °C, 20-40 hectopascals) sur des substrats de différentes natures présentant des surfaces plus ou moins complexes. Elle est également suffisamment souple pour « façonner » la microstructure et la rugosité des films à partir du contrôle de la densité, de la forme et de l'orientation des cristaux qui leur donnent naissance. En effet, pour obtenir un film de diamant, les cristaux doivent d'abord se former (germination) et croître individuellement jusqu'à leur jonction (étape de coalescence) pour former un dépôt qui s'épaissira par la suite, conduisant souvent à la formation de textures dues à la compétition entre cristaux lors de leur croissance mutuelle. Deux exemples de films texturés réalisés dans notre laboratoire sont présentés et commentés figure 4.

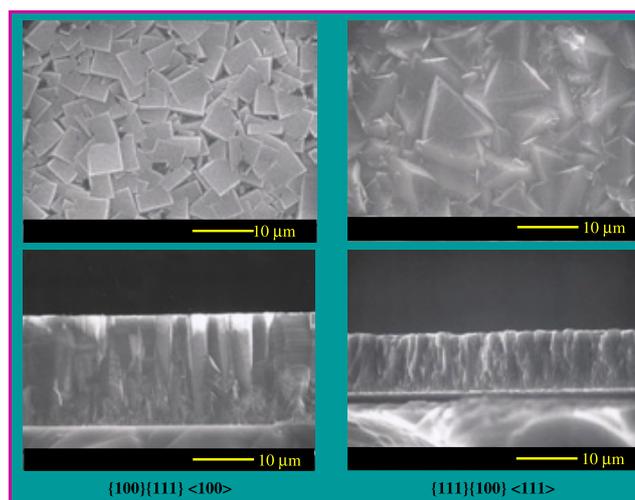


Figure 4 - Photographies obtenues par MEB de la surface (en haut) et de la section (en bas) de deux films texturés de diamant MPCVD synthétisés sur silicium monocristallin orienté $\langle 100 \rangle$ (LSGS).

Le film de gauche présente une faible rugosité. Sa surface est principalement constituée de faces $\{100\}$ carrées et son axe de fibre est proche de $\langle 100 \rangle$. Le film de droite présente une rugosité plus accentuée. Sa surface est principalement constituée de faces $\{111\}$ triangulaires et son axe de fibre est proche de $\langle 111 \rangle$. La sélection naturelle des cristaux lors de l'épaississement des films est visible sur les photographies des sections.

Le procédé CVD est à l'origine de la commercialisation d'un certain nombre d'applications. Nous citerons les revêtements diamant pour outils de coupe (durée de vie multipliée par 10), les wafers autoportés de la taille d'une soucoupe (15 cm de diamètre et 1,5 mm d'épaisseur) pour applications optiques et thermiques, les détecteurs UV et les filtres à onde de surface représentant le plus gros marché du diamant CVD exploité dans le cadre de la téléphonie mobile et des télécommunications haute fréquence. Actuellement, pour les applications les plus courantes, le prix d'un carat de diamant CVD est estimé à moins d'un dollar [5].

...avec des défis à relever...

Cependant, toutes les propriétés exceptionnelles du diamant ne sont pas conservées dans les couches minces polycristallines dont la qualité chimique est tributaire de la pureté des gaz alimentant le réacteur et de la technique utilisée pour leur activation chimique. De plus, certaines applications touchant l'électronique active et l'optoélectronique requièrent le dopage de type p ou n en cours de croissance. Pour que le diamant entre vraiment dans l'ère électronique, l'un des défis actuels consiste à fabriquer des films appropriés aux exigences

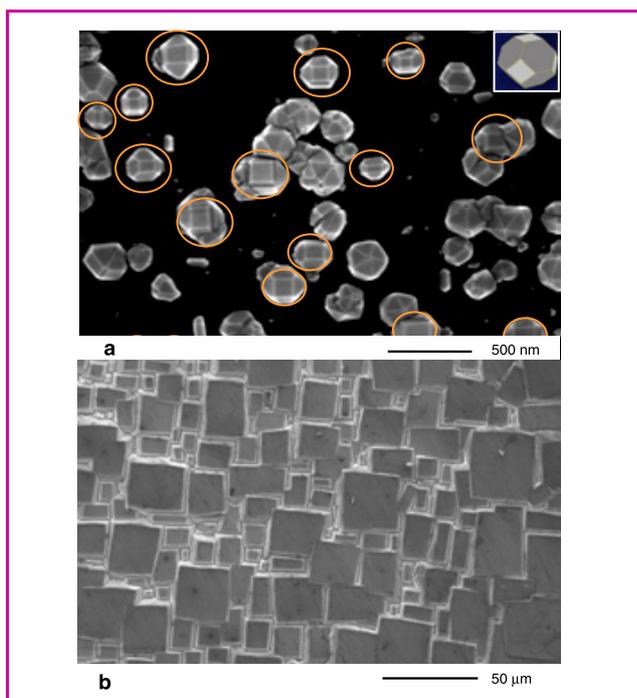


Figure 5 - Photographies obtenues par MEB (LSGS) : (a) d'un dépôt MPCVD montrant des cristaux de diamant formés en début de synthèse sur une surface {001} d'un monocristal de silicium. Un cubo-octahédre (forme la plus simple des cristaux) est présenté en encart. Les cristaux en hétéro-épitaxie avec le silicium sont cerclés de rouge ; (b) de la surface d'un film épais (90 µm) de diamant hautement orienté obtenu après épaissement pour des conditions de synthèses identiques à celles du dépôt présenté en (a).

de ces applications et l'une des voies incontournables passe par la réalisation de films quasiment monocristallins. Il est déjà possible d'en réaliser sur des supports tels que le diamant lui-même, l'iridium et le platine ; mais il semble que dans un avenir proche, le silicium reste le support le plus adapté.

C'est dans cet axe que nous avons mené au LSGS dès 1993 une partie de nos recherches sur le diamant [11], en gardant le silicium monocristallin comme substrat pour deux raisons : son aptitude à avoir des relations d'épitaxie avec le diamant – relations mises en évidence pour la première fois par X. Jiang et C.P. Klages [12] – et son coût très raisonnable pour une exploitation technologique. L'obtention d'une orientation unique de tous les cristaux de diamant créés sur un substrat silicium monocristallin {100} à partir d'une germination intense offrirait la possibilité d'obtenir très rapidement un film de diamant hétéroépitaxié quasiment monocristallin.

A l'heure actuelle, l'optimisation du procédé couplée aux prétraitements du substrat et à des caractérisations de plus en plus fines des premiers stades de formation du diamant nous permet d'atteindre un taux d'épitaxie (défini comme le rapport entre le nombre de cristaux épitaxiés et le nombre total de cristaux créés) d'environ 25 % pour des densités de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} germes par cm^2 [13]. La figure 5a nous montre, cerclés de rouge, les cristaux de diamant épitaxiés qui subsisteront et contribueront à la fabrication d'un film hautement orienté tel que celui présenté figure 5b.

...et des investissements en R & D

Depuis 1987, une recherche intensive est menée au Japon, aux États-Unis et en Europe dans le but de

comprendre les mécanismes élémentaires de formation de ce matériau, et le panorama des productions et des applications n'a cessé de s'enrichir, soutenu par des programmes de R & D. En France, un certain nombre de laboratoires sont intégrés dans des groupes de recherche nationaux ou des projets européens, et certains travaux ont récemment fait l'objet d'un florilège dans un dossier spécial diamant [14]. Au Japon, le budget du METI (Ministry of Economy, Trade and Industry) pour le seul projet « Fonctionnalités extrêmes du diamant » dans les « Développements d'applications liées aux nanotechnologies » s'est élevé respectivement à 5,7 et 5,4 millions d'euros en 2003 et 2004.

Les procédés sont toujours en évolution, visant à produire des diamants industriels à l'air libre [15] ou à synthétiser des diamants de haute qualité à partir de dioxyde de carbone [16]. Le secteur R & D continue à imaginer des applications inédites, en particulier dans le domaine des puces actives. Le diamant est donc un matériau incontestablement en émergence qui n'a peut-être pas fini de dévoiler toutes ses ressources.

Remerciements

L'auteur remercie chaleureusement les membres de son équipe qui ont contribué à l'élaboration des cristaux et films de diamant et à la réalisation des figures présentées dans cet article.

Références

- [1] Field J.E., *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press, 1992.
- [2] Nakagawa K., Kajita C., Ikenaga N., Kobayashi T., Gamo M.N., Ando T., Suzuki T., Oxidized diamond: a novel support for catalytic dehydrogenation, *Chem. Lett.*, 2000, 29, p. 1100.
- [3] Ekimov E.L., Sidorov V.A., Bauer E.D., Mel'nik N.N., Curro N.J., Thompson J.D., Stishov S.M., Superconductivity in diamond, *Nature*, 2004, 428(6982), p. 542.
- [4] Spear K.E., Diamond-ceramic coating of the future, *J. Am. Soc.*, 1989, 72(2), p. 171.
- [5] May P.W., Diamond thin films: a 21st century material, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 2000, 358, p. 473.
- [6] Koizumi S., Watanabe K., Hasegawa M., Kanda H., Ultraviolet emission from a diamond pn junction, *Science*, 2001, 292(5523), p. 1899.
- [7] Olson D.W., Diamond, Industrial, *U.S.G.S. Minerals Yearbook*, 2003, p. 22.2.
- [8] Donnet J.-B., Les allotropes du carbone : une grande famille, *L'Act. Chim.*, 2006, 295-296, p. 115.
- [9] Spitsyn B.V., Deriagn B.V., A technique of diamond growth on diamond's face, *Inventor's certificate 339, 134 (URSS)*, 1956.
- [10] Matsumoto S., Development of diamond synthesis techniques at low pressure, *Thin Solid Films*, 2000, 368(2), p. 231.
- [11] Dieguez I., Bauer-Grosse E., Towards heteroepitaxial growth of diamond films, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1994, 318(II), p. 1607.
- [12] Jiang X., Klages C.P., Heteroepitaxial diamond growth on (100) silicon, *Diamond Relat. Mater.*, 1992, 2, p. 1112.
- [13] Choi I.H., Barrat S., Bauer-Grosse E., Quantitative characterization of the true epitaxial ratio in the first stage of the MPCVD diamond synthesis, *Diamond Relat. Mater.*, 2003, 12, p. 362.
- [14] Les diamants : du cœur de la terre au cœur du pouvoir, *Pour la Science*, hors série avril/juin 2002.
- [15] Metev S., Brecht H., Schwartz J., Sepold G., New technology for high rate synthesis of PC-diamond coatings in air with photon plasmatron, *Diamond Relat. Mater.*, 2002, 11, p. 472.
- [16] Zhengsong L., Qianwang C., Yufeng Z., Wei W., Yitai Q., Diamond formation by reduction of carbon dioxide at low temperatures, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(31), p. 9302.



Elizabeth Bauer-Grosse

est professeur à l'École des Mines de Nancy, et responsable d'équipe au Laboratoire de science et génie des surfaces*.

* LSGS-URA CNRS 1402, École des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex.

Tél. : 03 83 58 42 41. Fax : 03 83 53 47 64.
Courriel : grosse@mines.inpl-nancy.fr