

Université PARIS 13
Institut Galilée

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII
SORBONNE PARIS CITÉ

Discipline : Physique des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Mehdi NAAMOUN

le 25 Novembre 2013

Sujet :

**Mécanismes de formation et de propagation des dislocations au sein
de diamant CVD monocristallin et développement de stratégies
visant à réduire leur densité**

Directeurs de thèse :

Mme Alix GICQUEL
M. Pascal DOPPELT

JURY

M. Constantin Vahlas	Rapporteur
M. Thierry Ouisse	Rapporteur
M. Julien Barjon	Examineur
M. Sylvain Delage	Examineur
M. Michel Amiet	Examineur
M. Pascal Doppelt	Examineur
Mme Alix Gicquel	Examineur

Thèse préparée au sein du **Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux**
LSPM-CNRS, UPR 3407, Villetaneuse

*A mes parents,
A mon frère et ma sœur,*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), unité propre du CNRS. Je remercie tout d'abord Khaled Hassouni, Professeur des Universités à l'Université Paris 13 et directeur du laboratoire pour m'avoir chaleureusement accueilli au LSPM afin de réaliser cette thèse. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à Alix Gicquel, Professeur des Universités à l'Université Paris 13 et responsable d'équipe, pour m'avoir permis d'intégrer son équipe de recherche PEMA et de m'avoir accompagné pendant ce parcours de thèse en tant que directrice.

Je remercie vivement Pascal Doppelt, mon co-directeur de thèse, Directeur de Recherche au CNRS ainsi qu'Alexandre Tallaire, Chargé de Recherche au CNRS, mon encadrant de thèse, qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce doctorat.

Mes remerciements s'adressent à Julien Barjon, Maître de Conférences à l'Université de Versailles Saint Quentin, Sylvain Delage, Responsable du laboratoire III-V (Thalès) et Michel Amiet, Expert à la Direction Générale de l'Armement (DGA), pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je remercie tout spécialement Thierry Ouisse, Professeur des Universités à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, et Constantin Vahlas, Directeur de Recherche CNRS au CIRIMAT, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Qu'il me soit permis ici de leur exprimer toute ma gratitude.

Au cours de ce long et dur parcours de thèse, j'ai pu compter sur le soutien des différents membres de mon équipe. Tout d'abord, merci beaucoup à Alex pour avoir été là pour moi depuis mon stage de Master ! Je n'oublierai pas l'aide, le soutien et la disponibilité que tu m'as accordés et aussi les bons moments passés ensemble en conférence ! J'espère sincèrement que l'on aura l'occasion de travailler encore ensemble dans le futur ! Viens le tour de Jocelyn, chef de la bande des motards de Villeta'neuse, merci pour ton aide, ta sympathie et ta bonne humeur ! Je garderai en mémoire un très bon souvenir du GDR diamant à Autrans, une nouvelle fois l'équipe avait fait fort avec toi en chef de file ;-) Et maintenant je tiens à remercier Monsieur Mille, hein ? Nan j'voulou dire tío Vianney ! Merci pour ton aide et ta sympathie pendant ces années de thèse, je n'étais pas seul à remonter d'inch Nord le week-end et à me soutenir contre ces moqueu d'gen ed parigot ☺ Merci également à François, un vrai puits de sciences, merci beaucoup pour ton aide et ta gentillesse ! Je n'oublierai pas le GDR Diamant à Toulouse... enfin je préfère ne pas en dire plus ;-) Je tiens également à remercier Audrey, pour sa gentillesse et ses encouragements, je vois définitivement l'Histoire des rois de France différemment grâce aux anecdotes que tu nous as gratifiées lors de la conférence d'Hasselt ☺ ! Un grand merci également à Ovidiu et Farah, toujours prêt à déconner et sur qui j'ai pu compter quand j'en avais besoin ;-)

Mes derniers remerciements, mais pas des moindres, vont à Alix, ma directrice de thèse, que j'ai d'abord connu en tant que Professeur lorsque j'étais en Master ! Malgré tes nombreuses responsabilités à l'USAR puis au Labex SEAM et ton agenda de ministre qui va avec, tu as su te rendre disponible et attentive quand j'en ai eu besoin. Et surtout lorsque je suis entré « en phase de rédaction » tu as su faire preuve de réactivité et d'implication ce qui m'a permis de mieux valoriser mon travail, merci ! Je tiens aussi à te remercier pour ta gentillesse et ta bienveillance. Enfin je me dois de remercier Pascal, mon co-directeur de thèse qui a lui aussi un agenda bien rempli ! Malgré tes nombreuses activités et responsabilités, tu as toujours été disposé à discuter et échanger ! Tu m'as donné une autre vision de la recherche et des chercheurs (oui, ils peuvent venir bien habillé au travail ☺) et m'a conforté dans le fait qu'il faut savoir se donner les moyens de ses ambitions. Merci pour ton investissement, ta gentillesse et le plus important, merci pour ton humanité.

Nombreux ont été ceux qui m'ont apporté leur aide tout au long de cette thèse. Merci à notre équipe administrative de choc, Nathalie, Chrystel et Amélie pour votre aide concernant les commandes, les ordres de mission, la préparation des journées des doctorants,...etc. mais surtout un grand merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur communicative ! Mes pensées vont également à l'équipe de l'atelier, Patrick, Gégé et Fred ! Merci pour vos coups de pouce, sans vous mes manips n'auraient pas fonctionnées aussi bien! Mention spéciale aux deux jeunes retraités, grâce à vous, je suis un peu plus bricoleur aujourd'hui!

Merci également à mon collègue de bureau Patrick Portes (alias Louis la Brocante !), à Arlette, à Michou (L'Eternel Doctorant) et à M. Amamra (alias Tonton Rachid) pour votre sympathie et bonne humeur quotidienne !!!

Il est temps de remercier les nombreux amis doctorants, post-doc ou d'autres corps (du LSPM ou d'ailleurs) avec qui j'ai partagé ces années de thèse. Je n'oublierai pas tous les bons moments passés au labo avec vous ! Par ordre de rencontre, Merci à mon grand frère Rioudh, qui je me souviens m'a accueilli au laboratoire lors de mon 1^{er} jour de stage de Master ! Merci pour ton soutien et tes conseils, tu m'as montré la voie à suivre ! Je n'oublie pas également mes amis Aminem, Nadiro et Ligio ! J'ai passé des supers moments avec vous pendant les longues heures passées au labo et ailleurs ! Une spéciale dédicace à mon pote de galère, Kamal !! J'ai rarement rencontré quelqu'un d'aussi gentil ! Tellement sympa que tu m'as même attendu pour que l'on puisse finir de rédiger ensemble ;-) Les moments passés avec vous tous sont incrustés à jamais dans ma mémoire... Comme quoi, les amis peuvent transformer les mauvais moments en bons souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables.

Je tiens tout particulièrement à remercier Nono, Karim, Sonia et Boussa ! Avec qui j'ai passé une bonne partie de ma thèse et surtout de ma dernière année et qui m'ont énormément soutenu et encouragé. Je vous souhaite une belle réussite... Et quand vous serez noyés sous la biblio (pour le chapitre 1), en guerre ouverte avec Endnote, Origin et Word ! N'hésitez pas je serai là pour vous! Merci également à Max et Ludo, mes deux amis du bureau 45, pour votre aide et votre bonne humeur communicative ! Enfin, une pensée particulière pour Stéphane, partenaire de course à pied à la butte de Villeta'neuse, Kenny, mon poto « escaladeur », Romain de la salle de muscu, Rania la Tunisienne, Nassima la Kabyle, à vous tous doctorants que j'ai connus pendant ma thèse et qui sont encore sur le pont, Merci et BON COURAGE !

Spéciale dédicace à tous mes amis du Nord or wherever ! DoroT, Stouf, Sn & Florine, PMV, Crok, Nido & Endra, Schulz & Laura, Sticky & Djul, Flo, Tibal & Marie, Roulyane & Lulu, Nader, Nelson & Liberty... Merci les amis d'avoir été là pour moi jusqu'au jour J!!!

Enfin, mon parcours universitaire jusqu'au grade de docteur n'aurait jamais été possible sans l'aide de mes tantes et oncles de Paris et d'ailleurs ! Qu'il me soit permis ici de les remercier pour tout l'aide qu'ils m'ont apporté.

Maintenant, je tiens à dédier ce travail : à mes parents qui ont su m'inculquer entre autres, les valeurs du travail, du mérite, du dépassement de soi et que je ne remercierai jamais assez. Vous rendre fier et heureux sera toujours ma plus belle récompense. A mes grands-parents disparus et à Mamati, qu'Allah la préserve le plus longtemps possible (tu peux être fière de moi, j'ai eu une bonne note ;-)) A mon frère Karim et à ma sœur Donia, pour avoir toujours été là pour moi... Et enfin à celle qui a été à mes côtés tout au long de ces années de thèse, mi Amorcito sans qui cette thèse et ma vie n'auraient jamais été les mêmes...

Merci !

Introduction générale	-1-
Références	- 4 -
Chapitre I : nature et origine des défauts dans le diamant synthétique	- 5 -
Introduction	- 5 -
I. Dislocations : concepts fondamentaux	- 6 -
I.1 Définition	- 6 -
I.2 Mouvement des dislocations	- 8 -
II. Les dislocations dans le diamant	- 11 -
II.1 Principaux systèmes de glissement	- 11 -
II.2 Les défauts d'empilement	- 12 -
III. Origines des dislocations	- 15 -
III.1 Dislocations provenant du substrat	- 15 -
III.2 Dislocations provenant de l'interface HPHT – CVD	- 23 -
III. Stratégies de suppression des dislocations	- 24 -
III.1 Cas du SiC et du GaN	- 24 -
III.2 Cas du diamant CVD monocristallin	- 28 -
Conclusion	- 31 -
Références du chapitre I	- 32 -
Chapitre II : dispositifs et protocoles expérimentaux	- 41 -
Introduction	- 38 -
I . Réacteur de croissance de diamant	- 38 -
I.1 Description générale	- 39 -
I.2 Description des éléments du réacteur de croissance	- 42 -
I.2.1 Générateur micro-onde	- 42 -
I.2.2 Contrôle de la température de dépôt	- 42 -
I.2.3 Contrôle du vide de l'enceinte et pureté des gaz	- 42 -
I.3 Croissance de diamant : éléments clés	- 42 -
II . Réacteur de dépôt de platine	- 45 -
II.1 Description générale	- 46 -
II.2 Description des éléments du réacteur de dépôt MOCVD	- 48 -
II.2.1 Systèmes d'injection et d'évaporation du précurseur	- 48 -
II.2.2 Zone de dépôt	- 49 -
II.2.3 Modélisation du dépôt	- 50 -
II.2.4 Zone d'évacuation	- 51 -
II.3 Dépôt de platine : paramètres clés	- 51 -
III . Réacteurs de gravure	- 56 -
III.1 Description générale	- 56 -
III.2 Description des éléments du réacteur ICP	- 57 -
IV . Protocole expérimental pour la croissance de diamant CVD	- 58 -
IV.1 Préparation des substrats	- 58 -

IV.1.1 Nettoyage des substrats _____	- 58 -
IV.1.2 Choix de la face de dépôt de diamant _____	- 59 -
IV.1.3 Traitements de surface _____	- 59 -
V . Caractérisation des couches de diamant et des films de platine _____	- 60 -
V.1 Diamond View™ _____	- 60 -
V.2 Microscopies _____	- 61 -
V.2.1 Microscopie optique _____	- 61 -
V.2.2 Microscopie confocale à balayage laser _____	- 63 -
V.3 Autres techniques utilisées _____	- 65 -
V.3.1 Cathodoluminescence (CL) : principe théorique _____	- 66 -
V.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) : Principe général _____	- 69 -
V.3.3 Analyse par biréfringence : principes fondamentaux _____	- 73 -
V.3.4 Modèle de croissance _____	- 75 -
Conclusion _____	- 77 -
Références du chapitre II _____	- 78 -
Chapitre III : réduction des défauts à l'interface : vers une surface epi-ready _____	- 82 -
Introduction _____	- 81 -
I . Traitements de surface sur substrat HPHT _____	- 81 -
I.1 Traitement par plasma H ₂ /O ₂ _____	- 82 -
I.2 Estimation des vitesses de gravure _____	- 83 -
I.3 Optimisation de la durée du traitement et validation _____	- 84 -
II Les traitements par plasma ICP-RIE _____	- 89 -
II.1 Impact des traitements ICP 1 et ICP 2 _____	- 89 -
II.2 Effet du traitement ICP 3 _____	- 94 -
II.3 Effet du couplage H ₂ /O ₂ et ICP-RIE _____	- 96 -
II.4 Importance du polissage _____	- 97 -
III . Etude de la morphologie des figures de gravure (FG) _____	- 99 -
III.1 Mécanisme de formation des FG _____	- 99 -
III.2 FG profondes et FG à fond plat _____	- 101 -
III.3 Correspondance entre type de figures de gravure et défauts cristallins _____	- 105 -
Conclusion _____	- 115 -
Références du chapitre III _____	- 117 -
Chapitre IV: masquage et blocage des dislocations _____	- 119 -
Introduction _____	- 119 -
I. Métallisation des films de diamant _____	- 120 -
I.1 Choix du procédé de dépôt _____	- 120 -
I.2 Choix du métal déposé _____	- 120 -
I.3 Epaisseur et conditions de dépôt _____	- 121 -
I.4 Mécanisme du dépôt de platine par MOCVD _____	- 124 -
II. Optimisation du recuit des films _____	- 125 -
II.1 Recuit thermique sous plasma H ₂ _____	- 125 -
II.2 Nanoparticules de platine dans les FG _____	- 128 -

II.3 Importance de l'adhérence du film _____	- 129 -
III. Reprise de croissance sur cristaux masqués _____	- 131 -
III.1 Epitaxie sur substrats ajourés _____	- 131 -
III.2 Substrat à demi-masqué _____	- 133 -
IV. Evaluation de l'effet de masquage sur la densité de dislocations _____	- 134 -
IV.1 Observations de l'impact du masquage _____	- 134 -
IV.2 Validation de la stratégie _____	- 139 -
Conclusion _____	- 151 -
Références du chapitre IV _____	- 152 -
<i>Chapitre V: structuration de la surface du diamant _____</i>	- 155 -
Introduction _____	- 155 -
I. Macro-structuration de surface _____	- 156 -
I.1 Substrats HPHT fortement désorientés _____	- 156 -
I.2 Traitement par plasma H ₂ /O ₂ _____	- 156 -
I.3 Croissance CVD _____	- 158 -
I.4 Impact sur les dislocations traversantes _____	- 162 -
II. Substrats HPHT de forme pyramidale _____	- 166 -
II.3 Préparation des substrats HPHT _____	- 166 -
II.2 Croissance sur substrats pyramidaux _____	- 167 -
II.3 Effet sur les dislocations _____	- 170 -
II.4 Impact de la désorientation _____	- 172 -
III. Micro-structuration de surfaces _____	- 173 -
III.1 Microstructures de diamant monocristallin _____	- 174 -
III.2 Croissance CVD sur substrats microstructurés _____	- 176 -
III.3 Optimisation du procédé _____	- 181 -
IV Problèmes rencontrés et perspectives _____	- 183 -
Conclusion _____	- 185 -
Références du chapitre V _____	- 186 -
<i>Conclusion générale _____</i>	- 189 -

Introduction générale

A la simple évocation du mot « diamant », une multitude de qualificatifs tels que « beau », « éclatant », « rare », « pure », ou encore « éternel », nous vient à l'esprit. Comment expliquer que cet arrangement tétraédrique d'atomes de carbone puisse susciter tant d'excitation ?

Au-delà de son aspect esthétique, qui a contribué à faire la fortune des joaillers et a apporté la joie aux amateurs de bijoux, ce matériau est également une source de vif intérêt pour la communauté scientifique de par sa large variété de propriétés physiques exceptionnelles ([Prelas 1998]). Ainsi, son extrême dureté parfaitement adaptée pour découper ou polir des matériaux durs et sa dissipation thermique élevée peuvent être mises à profit dans un grand nombre de domaines. Résistant à des environnements très agressifs (acides, rayonnements radioactifs,...) et biocompatible, son utilisation peut être aussi bien envisagée dans des milieux hostiles qu'au sein même de notre corps. Enfin, le diamant, complètement transparent jusqu'à l'UV profond (225 nm) et semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV), apparaît comme un excellent candidat pour la réalisation de fenêtres optiques ou pour la réalisation de composants de puissance efficaces ou de détecteurs ([Achard 2006], [Schneider 2007], [Kone 2011]). Ainsi, dans le principe, les propriétés de ce matériau devraient permettre son avènement dans le domaine des nouvelles technologies.

Or le caractère « unique » du diamant naturel, qui est une des raisons de son prix élevé, constitue un inconvénient majeur du point de vue industriel. En effet, deux dispositifs réalisés à partir de pierres différentes n'afficheront pas les mêmes caractéristiques. Des efforts importants ont alors été entrepris depuis les années 50 voire 1892 (Henri Moissan) afin d'élaborer des diamants de manière synthétique permettant ainsi le contrôle de leurs propriétés. Aujourd'hui, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur, couramment désigné par son acronyme anglais CVD (Chemical Vapor Deposition), assisté par plasma micro-onde (MPACVD) est la technique la plus adaptée pour fournir des cristaux de diamant de haute qualité. A l'aide de cette méthode, la synthèse de films de diamant monocristallin épais (≈ 2 mm) à des vitesses de croissance élevées (environ 10 $\mu\text{m/h}$), de qualité égale voire supérieure au meilleur diamant naturel, pouvant être dopé ou intrinsèque ([Issaoui 2012]) permet d'envisager son utilisation dans le domaine militaire, ferroviaire ou aéronautique. De plus, les mesures effectuées sur quelques monocristaux CVD synthétisés par *Element 6*, filiale du géant *De Beers*, ont montré de très fortes mobilités de porteurs et des tenues en tension élevées (respectivement 3400 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ pour la mobilité et 2 MV cm^{-1} pour la tension de claquage, [Isberg 2004]) qui associées constituent la condition *sine qua non* à l'utilisation du diamant dans des dispositifs électroniques de puissance.

Comment alors expliquer que malgré ces avancées technologiques importantes (notamment en croissance cristalline et en réduction de la densité résiduelle en impuretés) le « tout – diamant » n'ait pas aujourd'hui remplacé l'industrie « tout – silicium », et soit fortement concurrencé par d'autres matériaux semi-conducteurs (intrinsèquement moins performants) tels que le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC) ?

Trois freins importants au développement des applications à base de films de diamant peuvent être avancés : (i) la taille des cristaux monocristallins, (ii) le coût de production et (iii) le plus important la difficulté à réduire le nombre de dislocations au sein des films CVD homoépitaxiés.

(i) La dimension des substrats à partir desquels la croissance par procédé CVD est amorcé, se limite à quelques millimètres carrés. Si l'on souhaite élargir la taille d'un cristal par croissance tout en préservant sa qualité, des stratégies visant à limiter les contraintes au cours de la croissance du cristal doivent être mises en œuvre. Une alternative à ce procédé concerne la réalisation de mosaïques tel que cela avait été proposé par J. Giling et al. entre autres ([Giling 1995], [Findeling Dufour 1998]). Aujourd'hui, une équipe japonaise ([Yamada 2011]) a atteint par cette technique une aire proche d' 1 cm^2 . Cependant, la quantité de défauts cristallins (dislocations, défauts d'empilement, lacunes) au sein de ces monocristaux élargis reste encore importante.

(ii) Le deuxième handicap concerne le coût de production élevé du diamant qui, pour envisager un développement à l'échelle industrielle et la création en France d'une filière diamant dans le domaine de l'électronique, nécessite une amélioration continue du procédé. Ainsi, depuis plusieurs années le LSPM et des entreprises travaillent sur l'amélioration des procédés de croissance afin de proposer des réacteurs de dépôt performants. La difficulté est d'associer simultanément l'efficacité de la croissance (i.e. vitesse de dépôt élevée) et la qualité du cristal final (i.e. haute pureté et faible densité de défaut).

(iii) Enfin, la densité de défauts étendus (i.e. les dislocations) au sein des films synthétisés par procédé CVD (typiquement supérieure à 10^4 par cm^2) limite encore considérablement la mobilité des porteurs de charge et la tension de claquage, ce qui constitue l'un des verrous majeurs à l'utilisation du diamant dans l'électronique de puissance.

Mon projet de thèse est directement lié à la problématique du troisième item et concerne plus précisément la compréhension des mécanismes de formation et de propagation des dislocations au sein de films de diamant épitaxiés par procédé CVD. **Le fil conducteur de cette étude est le développement de stratégies innovantes visant à obtenir des monocristaux de diamant à faibles quantités de défauts cristallins.**

Le manuscrit décrivant mes travaux de thèse s'articule de la manière suivante :

Le Chapitre I est consacré à l'état de l'art sur la formation et la propagation des dislocations au sein de cristaux de diamant monocristallin synthétisé par PACVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-onde). L'objectif est de se munir de toutes les informations nécessaires pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse, à savoir d'une part l'étude de la formation et de la propagation des dislocations au sein de films de diamant monocristallin, et d'autre part la mise en place de stratégies innovantes visant à réduire la densité de dislocations et obtenir des diamants de haute qualité cristalline.

Le Chapitre II traite des moyens expérimentaux utilisés au cours de cette thèse (réacteurs de dépôt de diamant, de platine et de gravure ICP) ainsi que des techniques

d'observation telles que la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (DICM) et la microscopie confocale à balayage laser (MCBL) qui se sont révélées particulièrement adaptées à l'observation de la morphologie des films et des défauts de surface. Enfin, d'autres techniques utilisées en collaboration avec des laboratoires partenaires (dans le cadre du projet ANR Croisadd) telles que la cathodoluminescence (CL, au GEMAC), la microscopie électronique en transmission (MET, au CEMES), la biréfringence (au LMGP), qui nous ont permis, d'observer directement les dislocations, sont également détaillées.

Dans le **Chapitre III, les traitements par plasma H₂/O₂ et par ICP-RIE ainsi que le traitement par polissage mécano-chimique sont présentés**, l'objectif étant de pouvoir déterminer quelle technique préparera au mieux le substrat Haute Pression Haute Température (HPHT) à la future croissance. L'étude de la morphologie des figures de gravure (FG) obtenues suite à ces différents traitements de surface est exposée et une analogie entre ces figures de gravure et les défauts étendus présents au sein même du matériau est proposée. Enfin, l'influence de la désorientation de substrats HPHT sur la morphologie des cristaux finaux ainsi que sur la propagation des dislocations a été entrepris et confronté aux résultats obtenus via un modèle de croissance.

Dans le **Chapitre IV une technique innovante de réduction des dislocations au sein des monocristaux de diamant mise en œuvre au cours de cette thèse** et ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet français en 2012 (ainsi qu'un PCT en 2013) est exposée. Cette méthode, fondée sur le dépôt de nanoparticules métalliques sur des substrats (ou couches CVD) préalablement gravés suivie d'une reprise de croissance, sera présentée de manière exhaustive et son action sur les dislocations sera évaluée par différentes méthodes de caractérisation.

Enfin le **Chapitre V est consacré à la présentation d'une étude préliminaire concernant l'influence de la structuration (macro et micro) du substrat germe de diamant** sur la propagation des dislocations au sein des couches CVD homoépitaxiées. L'objectif est de montrer qu'il est possible de limiter la présence des défauts étendus: (i) soit en imposant leur propagation vers les coins du cristal, (ii) soit, à *contrario*, en les faisant se rencontrer et ainsi les annihiler.

Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sont résumés dans une conclusion générale.

Références

- [Achard 2006] Achard, Secroun, Silva, Schneider, Gicquel and Barjon, 2006
- [Findeling Dufour 1998] Findeling Dufour, Gicquel and Chiron, Diamond and Related Materials, 7, 7, 986-98, 1998
- [Giling 1995] Giling, Janssen, Schermer, Spaanjaars, Findeling, Gicquel, Hänni and Alers, BRITE/EURAM, 1995
- [Isberg 2004] Isberg, Whitehead, Hammersberg, Bernhoff and Twitchen, Diamond and Related Materials, 13, 4-8, 872-5, 2004
- [Issaoui 2012] Issaoui, Achard, Tallaire, Silva, Gicquel, Bisaro, Servet, Garry and Barjon, Applied Physics Letters, 100, 12, 122109-4, 2012
- [Kone 2011] Kone, Développement de briques technologiques pour la réalisation des composants de puissance en diamant monocristallin, 2011, Institut national polytechnique de Toulouse
- [Prelas 1998] Prelas, Popovici and Bigelow, Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films, CRC Press LLC, 1998
- [Schneider 2007] Schneider, Locatelli, Achard, Scheid, Tounsi and Ding, 2007 European Conference on Power Electronics and Applications, Vols 1-10, 2896-2903, 2007
- [Yamada 2011] Yamada, Chayahara, Mokuno, Tsubouchi, Shikata and Fujimori, Diamond and Related Materials, 20, 4, 616-619, 2011

Chapitre I : nature et origine des défauts dans le diamant synthétique

Introduction

En 1934, trois chercheurs, Taylor, Orowan et Polanyi ont indépendamment montré que la résistance mécanique théorique au cisaillement de cristaux parfaits était systématiquement supérieure à celle mesurée expérimentalement ([Taylor 1934], [Orowan 1934], [Polanyi 1934]). Ce désaccord entre la théorie et l'expérience a donné naissance au concept de dislocation. En effet, le glissement relatif de deux parties d'un cristal ne se fait pas en bloc, mais grâce à la propagation de ces imperfections le long d'une direction ou dans un plan donné. Leur déplacement peut alors provoquer une déformation même pour de faibles niveaux de contraintes.

Les dislocations ont été observées pour la première fois en 1950 par Hedges et Mitchell dans des cristaux d'halogénures d'argent, mais ce n'est qu'en 1956 avec l'invention du microscope électronique qu'une observation directe a été réalisée par Hirsch, Horne et Whelan [Hirsch 2006]. Dès lors, la théorie des dislocations s'est enrichie d'une explication précise des nombreux phénomènes physiques et mécaniques qui peuvent se produire au sein des matériaux cristallins.

Pour le cas d'un matériau aussi dur que le diamant, l'observation par microscopie électronique en transmission (MET) nécessite la préparation d'une lame mince par amincissement ionique. Grâce à cette technique, les dislocations présentes au sein de diamants naturels ou formées par procédé haute pression et haute température (HPHT) ont pu être identifiées de manière exhaustive ([Willems 2006a], [Blumenau 2002a]). Pour ce qui concerne le diamant monocristallin obtenu par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, en anglais) très peu d'études ont cependant été menées sur ce sujet jusqu'à présent ([Fujita 2006], [Gaukroger 2008]). Probablement car ce n'est que dans cette dernière décennie que la technique CVD a atteint une maturité suffisante pour permettre la synthèse de monocristaux (dopé ou non) de plusieurs centaines de micromètres à plusieurs millimètres (et dans quelques laboratoires uniquement).

Les dislocations présentes au sein de ces monocristaux apparaissent aujourd'hui comme le verrou majeur à leur utilisation dans une électronique tout – diamant, car elles réduisent fortement les propriétés exceptionnelles du matériau et plus spécifiquement la mobilité des porteurs de charges et la tension de claquage ([Umezawa 2006], [Achard 2007], [Kumaresan 2009], [Issaoui 2010], [Umezawa 2010], [Kato 2012a], [Issaoui 2012]).

De manière générale, la plupart des diamants naturels ou synthétiques (HPHT et CVD) présentent une valeur de densité de dislocations rédhibitoire à leur utilisation (de l'ordre de 10^4 à 10^{12} défauts par cm^2) pour l'électronique de puissance. Concernant le diamant CVD, il a été démontré que l'état de surface des substrats HPHT a un fort impact sur la formation des dislocations et nécessite un traitement préalable à la reprise de croissance sur lequel nous reviendrons ultérieurement ([Tavares 2005b], [Lee 2008], [Friel 2009a]). Ainsi, le choix du substrat et de la face cristalline sur laquelle le dépôt va être réalisé est fondamental en raison de la grande dispersion de densité de défauts d'un échantillon à l'autre.

Ce chapitre présente un état de l'art sur la formation et la propagation des dislocations au sein de diamant monocristallin synthétisé par PECVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma micro-onde). L'objectif est de se munir de toutes les informations nécessaires pour atteindre les objectifs fixés dans cette thèse, à savoir d'une part l'étude de la formation et de la propagation des dislocations au sein de films de diamant monocristallin, et d'autre part la mise en place de stratégies innovantes visant à réduire la densité de dislocations et obtenir des diamants de haute qualité cristalline.

Dans un premier temps, nous introduisons les concepts de base concernant les dislocations dans le diamant. Les différents types de dislocations existants et les défauts couramment rencontrés dans le diamant sont présentés ([Willems 2006b], [Blumenau 2003], [Fujita 2006]), ainsi que leurs origines et les différents paramètres précurseurs à leur formation. Finalement l'impact des dislocations sur les propriétés exceptionnelles du diamant et les moyens existants pour réduire les densités de dislocations sont exposés.

I. Dislocations : concepts fondamentaux

I.1 Définition

Une dislocation est un défaut linéaire correspondant à une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Elle est caractérisée par :

- la direction de sa ligne, notée ℓ (r)
- un vecteur appelé « vecteur de Burgers » dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre, noté \mathbf{b} .

Il existe deux types de dislocations : les dislocations « coin » et les dislocations « vis ». En pratique, les dislocations présentent souvent, à la fois, le caractère « coin » et le caractère « vis » : on parle alors de dislocations mixtes.

Vecteur de Burgers

Le vecteur de Burgers est défini comme le défaut de fermeture d'un circuit reliant les atomes voisins et encerclant la ligne de dislocation (Figure I- 1). Le vecteur de Burgers d'une dislocation correspond donc à un vecteur de translation qui quantifie la différence entre le réseau déformé et le cristal parfait. Ce vecteur est déterminé en dessinant le circuit de Burgers. Par convention, on choisit généralement, comme sens de construction du circuit de Burgers, le sens des aiguilles d'une montre.

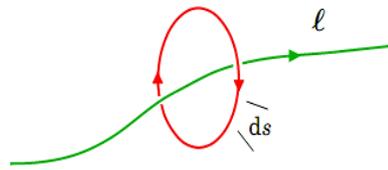


Figure I- 1 : schéma représentant un circuit de Burgers (cercle rouge) entourant une ligne de dislocation l (en vert).

Dans le cas d'une dislocation coin, on constate, grâce à cette construction, que le vecteur de Burgers est perpendiculaire à la ligne de dislocation (Figure I- 2). Dans le cas d'une dislocation vis, ce vecteur est parallèle à la ligne de dislocation (Figure I- 3). Dans le cas le plus général d'une dislocation mixte, le vecteur de Burgers fait un angle quelconque avec la ligne de dislocation. De plus, si le vecteur de Burgers est un vecteur du réseau cristallin, la dislocation est dite « parfaite ». Dans le cas contraire, on parlera de dislocation « partielle ».

Mathématiquement on peut définir le vecteur de Burgers \mathbf{b} comme il suit :

$$\mathbf{b} = \oint \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial s} ds$$

où u représente le champ de déplacement décrivant le déplacement d'une unité de volume élémentaire de son point d'origine à sa position après déformation.

Dislocation « coin »

Géométriquement, une dislocation « coin » peut être comprise comme résultant de l'introduction d'un demi-plan atomique à l'intérieur d'un cristal parfait. L'emplacement de la dislocation est défini comme la limite de ce demi-plan supplémentaire dans le cristal par ailleurs parfait (Figure I- 2). La déformation est identique à celle créée en introduisant un plan supplémentaire d'atomes à la partie supérieure du cristal. Les atomes du demi-cristal supérieur sont comprimés, les autres sont dilatés. Le vecteur de Burger est perpendiculaire à la ligne de direction : $\mathbf{b}_{\text{coin}} \cdot \mathbf{l}_c = \mathbf{0}$

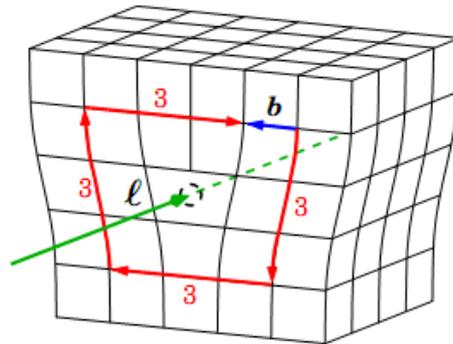


Figure I- 2 : illustration d'une dislocation « coin » : la ligne de dislocation ℓ (ligne verte), le circuit de burgers (en rouge) et le vecteur de burgers b (en bleu) sont représentés.

Dislocations « vis »

On peut se représenter une dislocation « vis » en imaginant que l'on fait une entaille dans le cristal et que l'on fait glisser l'un des bords de cette entaille par rapport à l'autre d'une distance interatomique (Figure I- 3). Une dislocation « vis » transforme les plans atomiques successifs en une surface hélicoïdale d'où son nom. Le vecteur de Burgers est parallèle à la ligne de dislocation : $\mathbf{b}_{\text{vis}} * \boldsymbol{\ell} = \mathbf{0}$

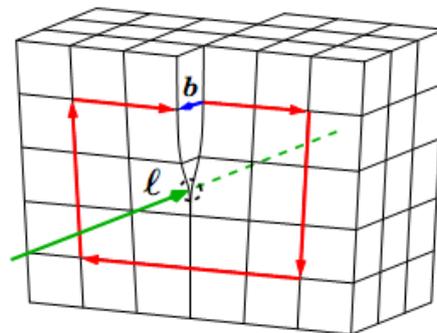


Figure I- 3 : illustration d'une dislocation « vis » : la ligne de dislocation ℓ (ligne verte), le circuit de burgers (en rouge) et le vecteur de burgers b (en bleu) sont représentés.

I.2 Mouvement des dislocations

La déformation plastique est induite par la propagation des dislocations. Ainsi, pour se représenter leur mouvement, on peut utiliser l'image d'un lourd tapis que l'on voudrait déplacer sur le sol.

Deux méthodes sont envisageables : soit tirer le tapis pour le faire glisser, soit créer une ondulation à un bord et la faire propager à travers le tapis. La première méthode

correspond au cas d'un glissement suivant un plan compact (Figure I- 4), la seconde donne une image de la propagation des dislocations dans les cristaux comme cela est représenté dans la Figure I- 5. La dislocation correspond à une ligne perpendiculaire au plan de la figure. La dislocation ayant traversé tout le cristal, celui-ci a subi la déformation plastique minimale: une distance interatomique sur tout un plan de glissement, correspondant à l'amplitude du vecteur de Burgers **b**.

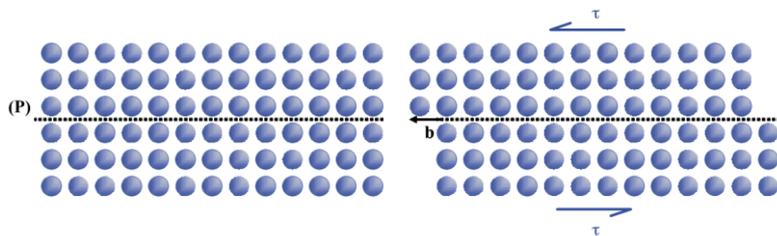


Figure I- 4 : glissement suivant un plan compact, où τ représente la contrainte de cisaillement [www1].

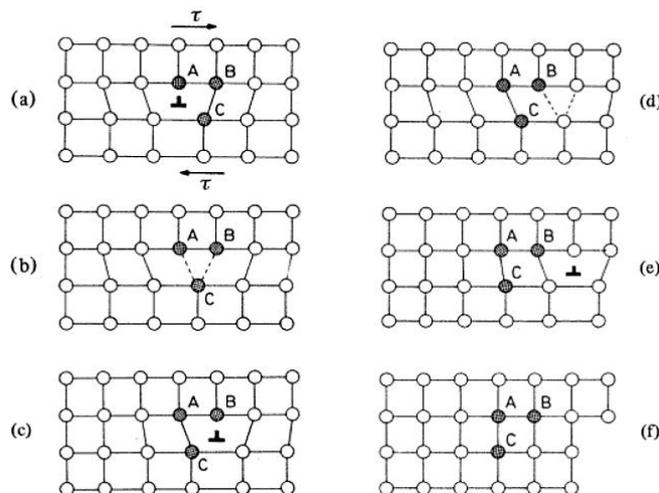


Figure I- 5 : mouvement des atomes impliqués dans le déplacement d'une dislocation « coin » sous l'action de la contrainte de cisaillement τ . Seul les atomes A, B et C sont impliqués dans le déplacement de la dislocation, il y a donc peu de liaisons à rompre simultanément : les dislocations se déplacent alors sans difficulté entraînant ainsi la déformation plastique du cristal. Quand la dislocation émerge du cristal, il y a formation d'une marche (f) dont la largeur correspond à la valeur absolue du vecteur de Burgers et la ligne de dislocation est perpendiculaire au plan de la figure. [Mercier 1999]

Une dislocation « coin » peut également se déplacer perpendiculairement à son plan de glissement. On parle alors de montée de la dislocation. Contrairement au glissement, qui est un déplacement conservatif se produisant sans transport de matière, la montée des dislocations est assistée par des phénomènes de diffusion atomique ([Willems 2006a]). Sur la Figure I- 6,

deux processus de montée assistés par diffusion d'atomes interstitiels et de lacunes sont décrits.

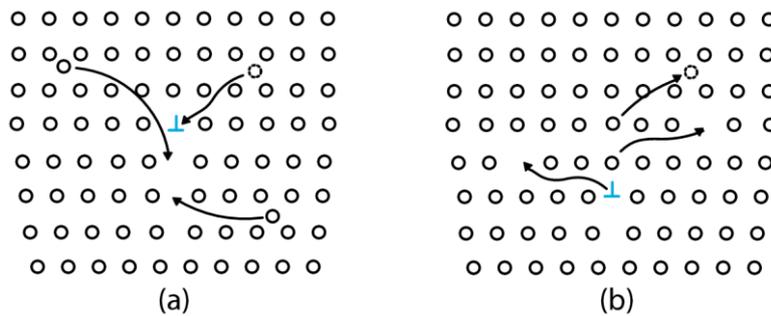


Figure I- 6 : montée d'une dislocation « coin » par (a) addition d'atomes au demi-plan supplémentaire et (b) retrait d'atome du demi-plan supplémentaire [www1].

Les phénomènes de transport des défauts ponctuels se produisent plus facilement à haute qu'à basse température. La montée des dislocations, peu probable à basse température, peut donc être activée thermiquement. Le déplacement d'une dislocation « vis » se fait quant à lui perpendiculairement au sens de la contrainte appliquée. On remarque que la déformation finale est la même que dans le cas de la déformation « coin », mais la ligne de dislocation est ici perpendiculaire à la marche laissée à la surface (Figure I- 7). Notons que les dislocations « vis » ne sont pas sujettes à des mouvements de montée.

Dans certaines conditions, pour éviter des obstacles, les dislocations « vis » peuvent changer de plan de glissement. On parle alors de glissement dévié (cross-slip) qui est aussi un phénomène thermiquement activé ([Callister 2001]).

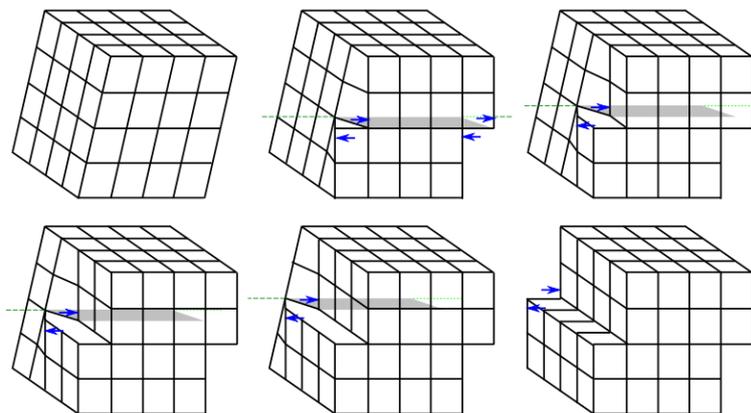


Figure I- 7 : sens de déplacement et déformation produite par une dislocation « vis » [www2].

II. Les dislocations dans le diamant

II.1 Principaux systèmes de glissement

Les dislocations ne se déplacent pas avec la même facilité dans tous les plans cristallographiques d'atomes ni dans toutes les directions cristallographiques. Il existe généralement un plan plus propice que les autres, au sein duquel les dislocations se déplacent dans des directions précises. Ce plan est le plan de glissement, tout comme la direction du déplacement des atomes est la direction de glissement, qui, pris ensemble, constituent le système de glissement. Le système de glissement, qui varie selon la structure cristalline du matériau, est tel que la distorsion atomique associée au déplacement d'une dislocation est minimale. Le plan de glissement d'une structure cristalline donnée est celui où l'entassement atomique est le plus dense, c'est-à-dire où la densité planaire est la plus élevée. De même, la direction de glissement est celle, dans ce plan, où la densité linéaire est la plus élevée ([Blumenau 2002a]).

Dans le cas de la structure cubique du diamant, que l'on peut représenter comme deux réseaux cubiques à faces centrées enchevêtrés, il existe un ensemble de plans, formant la famille $\{111\}$, qui sont étroitement entassés. Un plan (111) est identifié dans la maille élémentaire et se trouve, dans le plan de la page (Figure I- 8a), où les atomes illustrés sont en contact avec leurs premiers voisins. Le glissement se produit dans les directions $\langle 110 \rangle$ au sein des plans $\{111\}$, comme l'indiquent les flèches de la Figure I- 8b. Ainsi, $\{111\} \langle 110 \rangle$ représente le système de glissement pour la structure cubique du diamant, qui est composé de 4 plans $\{111\}$ uniques et, dans chaque plan, de 3 directions $\langle 110 \rangle$ distinctes.

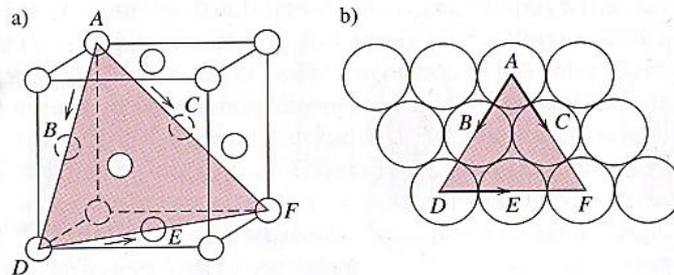


Figure I- 8 : représentation d'un système de glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$ dans une maille élémentaire cubique à faces centrées – (a) Le plan (111) , et (b) les trois directions de glissement $\langle 110 \rangle$ (indiquées par les flèches) dans ce plan, font partie des systèmes de glissement possible [Callister 2001].

Dans ce système de glissement, les dislocations basiques sont :

- La dislocation « vis » avec sa ligne de direction parallèle au vecteur de Burgers,

$$\mathbf{l}_v = [1-10] \text{ et } \mathbf{b}_{vis} = \frac{1}{2} [1-10]$$

- La dislocation 60° , où sa ligne de direction et le vecteur de Burgers forment un angle de 60° ,

$$\mathbf{l}_{60} = [1-10] \text{ et } \mathbf{b}_{60} = \frac{1}{2} [0-11]$$

- La dislocation « coin » avec sa ligne de direction perpendiculaire au vecteur de Burgers,

$$\mathbf{l}_c = [-1-12] \text{ et } \mathbf{b}_{\text{coin}} = \frac{1}{2} [-110]$$

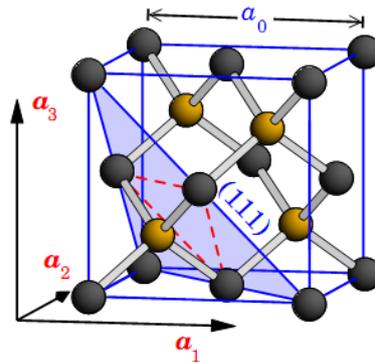


Figure I- 9 : représentation de la structure élémentaire du diamant où a_0 désigne le paramètre de maille, et les trois vecteurs (orthogonaux) de base étant numérotés a_1 , a_2 et a_3 . Le plan (111) représente le plan avec la densité planaire la plus élevée et les traits en pointillés rouges correspondent aux directions de glissement (où la densité linéaire est la plus élevée) [Blumenau 2002a].

II.2 Les défauts d'empilement

L'édifice cristallin peut être considéré comme un empilement régulier de plans suivant un certain motif qui se répète indéfiniment : on peut caractériser cela par une séquence d'empilement.

Par exemple, dans la structure cubique à faces centrées, la séquence d'empilement de plans {111} est de type [...ABCABCABC...], comme le montre le schéma sur la Figure I- 10 ci-dessous.

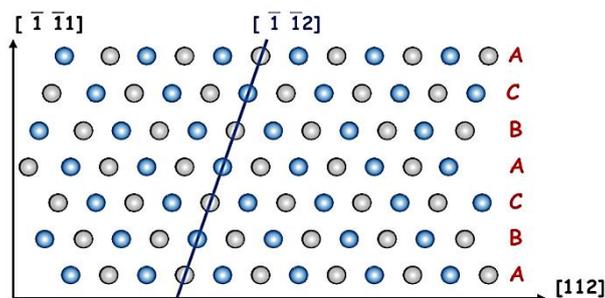


Figure I- 10 : empilement de plans compacts {111} dans la structure CFC (coupe perpendiculaire aux plans denses (111) et à la direction dense [110]). Les atomes sombres (bleus) sont dans le plan (110) de la figure, les atomes clairs (gris) dans les plans au-dessus, ou au-dessous, du plan de la figure [www1].

On appelle défaut d'empilement une modification de cette séquence d'empilement. Ces défauts peuvent être :

- Intrinsèque (Figure I- 11) : ceci correspond au retrait d'un plan et se traduit par une séquence d'empilement du type [...ABCACABC...]

Les défauts intrinsèques peuvent également apparaître si l'on déplace la partie "supérieure" du cristal par rapport à la partie "inférieure" du cristal par une translation d'un vecteur $\mathbf{o} = 1/6 [112]$, de manière à amener le plan B en position C (Figure I- 12).

- Extrinsèque : ceci correspond à l'ajout d'un plan et se traduit par une séquence d'empilement du type [...ABCACBABC...]

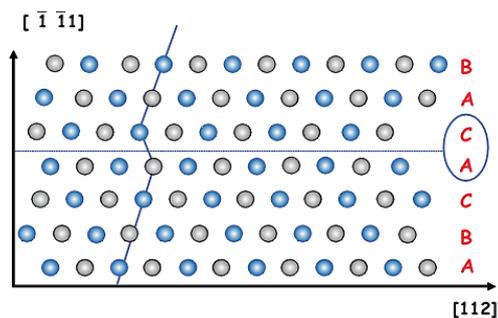


Figure I- 11 : défaut d'empilement intrinsèque dans un cristal de structure CFC [www1].

Les défauts extrinsèques peuvent également apparaître si l'on déplace la partie "supérieure" du cristal par rapport à la partie "inférieure" du cristal de $a_0/6 [112]$ de manière à amener le plan C en position A et la partie "inférieure" par rapport à la partie "supérieure" de $a_0/6 [112]$ pour amener le plan A en position C ([Martin 1998]). Dans notre étude, seuls les défauts intrinsèques seront considérés.

Si le défaut d'empilement ne traverse pas tout le cristal, il est alors borné par une (ou deux) dislocation(s) dont le vecteur de Burgers n'est pas une translation du réseau mais du type $a_0/6 [112]$. Une telle dislocation partielle est appelée dislocation de « Shockley », et est définie ci-dessous (Figure I- 12).

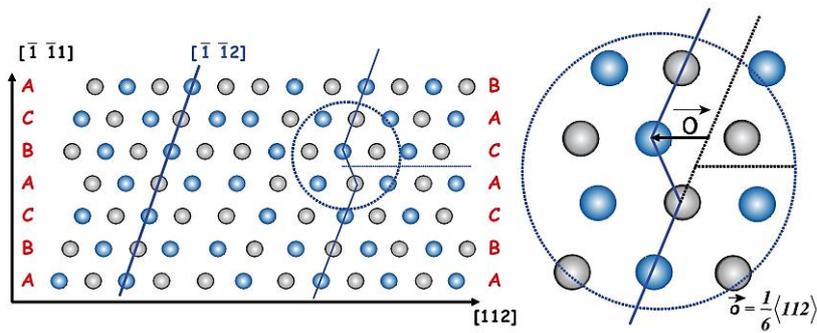


Figure I- 12 : illustration d'une dislocation partielle de Shockley.

Pour le cas de la dislocation 60° , les deux dislocations partielles sont :

- La dislocation Shockley 30° : telle que $\ell_{60} = [1-10]$ et $\mathbf{b}_{30} = 1/6[1-21]$
- La dislocation Shockley 90° : telle que $\ell_{60} = [1-10]$ et $\mathbf{b}_{90} = 1/6[-1-12]$

Pour le cas de la dislocation « coin » :

- La dislocation Shockley 60° : telle que $\ell_c = [-1-12]$ et $\mathbf{b}_{60} = 1/6 [-12-1]$

Cela signifie qu'un défaut d'empilement peut séparer une dislocation parfaite en deux dislocations partielles, comme cela est illustré Figure I- 13 (à droite).

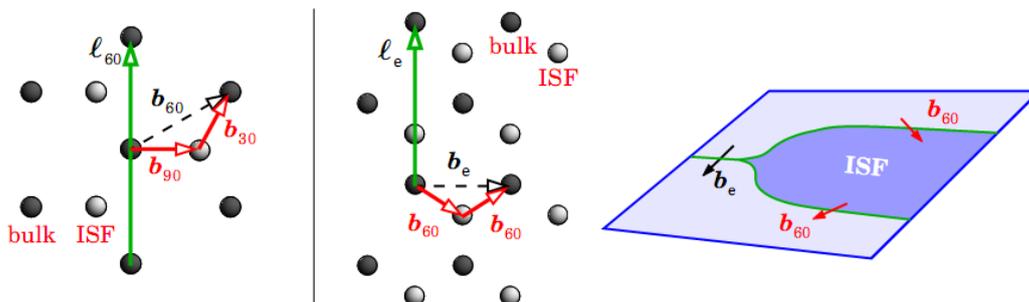


Figure I- 13 : illustration de la dissociation d'une dislocation 60° . A gauche : le vecteur de Burgers de la dislocation 60° (\mathbf{b}_{60}) ainsi que les dislocations Shockley 30° et 90° partielles (respectivement \mathbf{b}_{30} et \mathbf{b}_{90}) dans le plan de glissement (111). Les vecteurs des dislocations partielles (en rouge) peuvent être compris comme des vecteurs de décalage entre une région présentant un défaut intrinsèque d'empilement (ISF) et une région parfaite du cristal (bulk) dans le plan de glissement. La dislocation 60° peut donc être dissociée en deux dislocations Shockley partielles : $\mathbf{b}_{60} = \mathbf{b}_{30} + \mathbf{b}_{90}$. Au milieu : Le vecteur de Burgers d'une dislocation « coin » et les deux dislocations Shockley 60° . En comparaison avec la figure de gauche, le plan de glissement a subi ici une rotation de 90° vers la gauche. A droite : représentation schématique de la réaction de dissociation d'une dislocation « coin » dans le plan de glissement [Blumenau 2002a].

III. Origine des dislocations

Dans les paragraphes précédents, les différentes dislocations susceptibles d'être rencontrées dans le cas de la structure cubique du diamant ont été présentées. Le mouvement de ces dislocations ainsi que leur plan de glissement ont été étudiés afin d'observer la déformation plastique du matériau suite à l'application d'une contrainte extérieure (de cisaillement). Ce modèle qui explique parfaitement les mécanismes mis en jeu lors de sollicitations mécaniques, ne peut être transposé au cas des substrats HPHT et du diamant CVD car les dislocations sont confrontées à un processus de croissance du matériau.

L'étude de l'origine des dislocations dans le diamant CVD monocristallin est très récente en raison de la nécessité préalable de disposer de monocristaux de diamant assez épais et de bonne qualité cristalline. Les dislocations étant apparues comme le verrou majeur pour l'utilisation du diamant dans l'électronique de puissance, il s'en est suivi des études spécifiques.

Aujourd'hui, les monocristaux de diamant CVD sont pour la plupart produits par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) à partir de substrats élaborés par haute pression haute température (HPHT) ou à partir de substrats de diamant CVD ou encore plus rarement à partir de diamant naturel. Le procédé de dépôt MPACVD sera présenté en détail au Chapitre II.

III.1 Dislocations provenant du substrat

Synthèse HPHT

Les substrats de diamant HPHT sont obtenus dans des conditions similaires à celles nécessaires à la naissance d'un diamant quelques 150 à 200 kilomètres sous la surface de la Terre. On utilise un système Belt ou son équivalent russe, le système BARS. Le premier type utilisé par, entre autres, De Beers, General Electric et Sumitomo et qui a longtemps été utilisé au CNRS à Meudon (G. Bocquillon), est constitué d'une presse hydraulique munie d'enclumes et d'une structure en forme d'anneau, d'où le nom de «belt» (Figure I- 14).

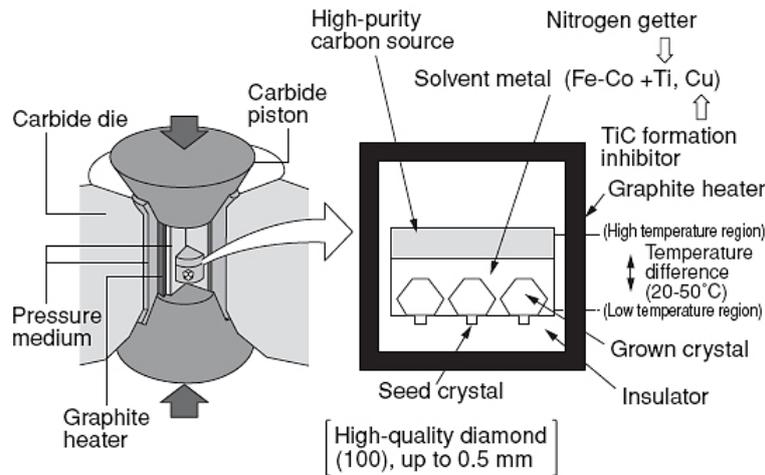
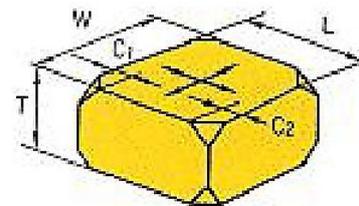


Figure I- 14 : représentation schématique d’une presse de type Belt [www3].

Les germes de diamant sont placés initialement au fond de la presse. La partie interne de la presse est chauffée par un tube en graphite, générant des températures supérieures à 1400 °C ce qui fait fondre le métal. Le métal fondu dissout la source de carbone de haute pureté, qui est ensuite transportée vers les germes de diamant où elle se condense. Si l’azote est éliminé partiellement par un mélange de petites quantités de titane (Ti) avec le métal, un diamant incolore est alors synthétisé. Dans le cas où l’azote est présent, des diamants synthétiques de couleur jaune/orangé tel que les échantillons vendus par Sumitomo sont obtenus (Figure I- 15).



(a)



UP303015
Orienté (100)
 $T = 1,4-1,6 \text{ mm}$
 $W = L = 3,0-3,5 \text{ mm}$
 $C1 = C2 = 0,3 \text{ mm}$
(version standard)

(b)

Figure I- 15 : image de monocristaux synthétiques HPHT produits par Sumitomo (a) et schéma et dimensions d’un échantillon utilisé pour réaliser les dépôts homoépitaxiés par CVD (b) [www4].

Au sein de ces presses, la croissance bien contrôlée permet l'obtention de cristaux de haute qualité cristalline. Ainsi, même s'il faut seulement quelques minutes pour convertir le graphite en poudre de diamant dans une presse BELT, il faut environ trois jours pour cristalliser un monocristal d'un carat (soit 0.2 g de diamant), et obtenir une pierre de qualité gemmologique. Ce cristal massif mais rugueux, subira alors une étape de découpe laser et de polissage avant sa commercialisation.

Enfin, il est important de noter que la croissance de ce substrat à partir d'un germe de diamant (de taille micrométrique) s'est opérée selon différentes directions cristallines comme cela est illustré Figure I- 16 ci-dessous.

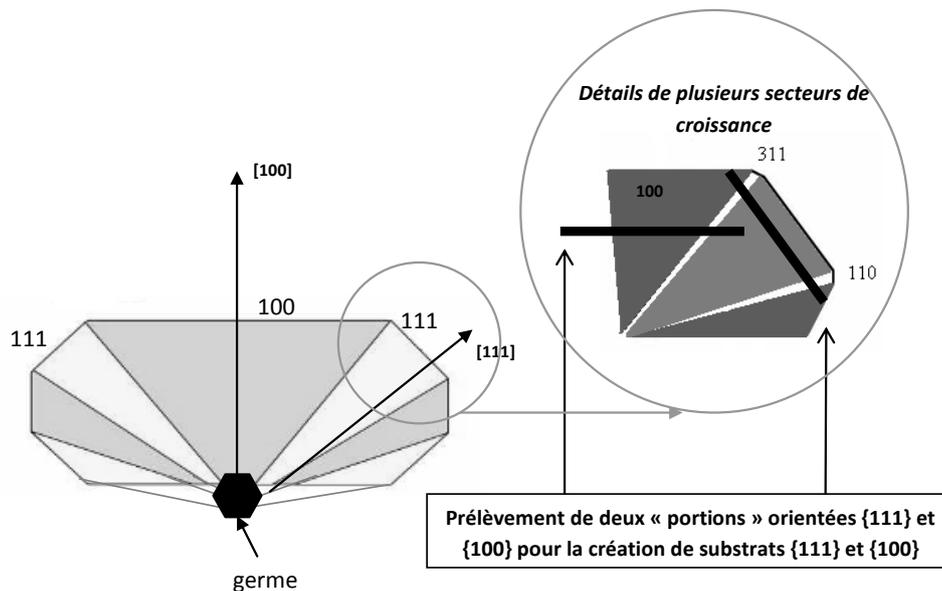


Figure I- 16 : schéma de la croissance d'un cristal de diamant synthétique dans tout le volume à partir d'un germe et distinction des secteurs de croissance.

Ainsi, il en résulte qu'après découpe, différents secteurs de croissance sont simultanément présents dans un substrat comme cela est illustré sur la Figure I- 17. Ces régions possèdent des propriétés différentes et certaines d'entre elles peuvent incorporer plus de défauts (dislocations, défauts d'empilement, impuretés telles que l'azote) pendant la croissance ([Woods 1975],[Collins 1984], [Lawson 1996], [Kanda 1999]). Pour limiter les contraintes lors du dépôt par PACVD, il est préférable de choisir un substrat ayant une face cristalline ne présentant qu'un seul secteur de croissance ([Silva 2009]).

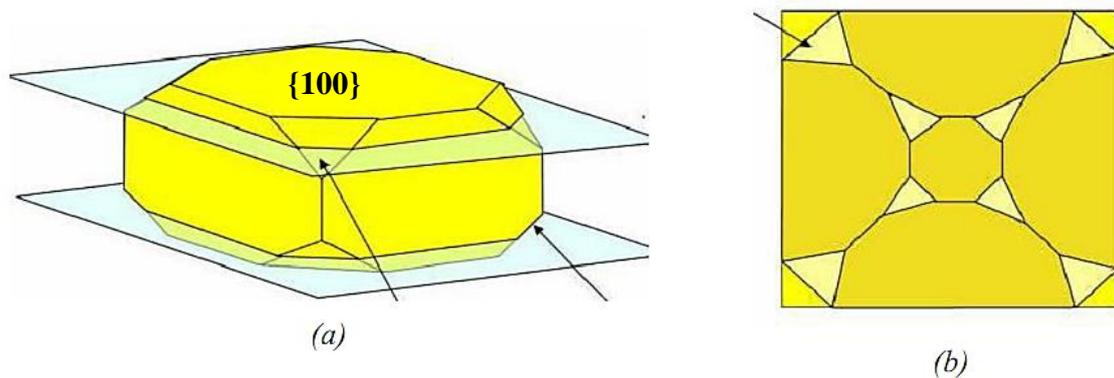


Figure I- 17 : schéma d'un échantillon brut obtenu par procédé HPHT (a). Les plans de découpe sont dessinés en bleu et les flèches indiquent la position des plans (111). La projection bidimensionnelle de la surface de découpe montre clairement l'apparition des secteurs de croissance (b) [www4].

Diamant CVD

Imaginée il y a plus de 60 ans, d'une part par Eversole aux USA ([Eversole 1958]) et d'autre part par Spitsyn et Deryaguin ([Deryagin 1956], [Spitsyn 1956]) de l'institut de Chimie-Physique de Moscou, la méthode de croissance du diamant par MPACVD n'a connu un réel engouement que dans les années 80 grâce à l'utilisation des techniques plasmas par des chercheurs japonais ([Matsumoto 1982], [Kamo 1983], [Tsuda 1986]). A l'heure actuelle, il est possible, grâce à ce procédé, de synthétiser des monocristaux de diamant très épais ≈ 2 mm (De Beers, [Achard 2005]), dopé ou non ([Volpe 2009b], [Issaoui 2010]), et présentant des impuretés résiduelles inférieures au ppb (partie par milliard). De plus, on peut atteindre des vitesses de dépôt allant jusqu'à $100 \mu\text{m/h}$ ([Findeling Dufour 1997], [Teraji 2002], [Teraji 2003], [Teraji 2005], [Bogdan 2006]), cependant généralement les cristaux de haute qualité sont produits à des vitesses de l'ordre de 5 à $10 \mu\text{m/h}$.

Au sein de ces films CVD homoépitaxiés, les mobilités élevées des électrons et des trous permettent le passage de fortes densités de courant, la haute conductivité thermique y facilite la dissipation thermique et enfin, la large bande interdite garantit une immunité plus grande aux radiations, laquelle peut être utile dans le cadre d'applications spatiales ou nucléaires ([Civrac 2009], [Koné 2010]). Ces monocristaux présentent d'ailleurs des caractéristiques électroniques intéressantes avec un facteur de redressement de 10^{10} et une densité de courant de 1500 A/cm^2 proche des valeurs théoriques ([Kumaresan 2009]). Ainsi, l'utilisation du diamant CVD pour des applications d'électronique de puissance dans des composés tels qu'une diode Schottky, une diode p/n, une diode PIN ou encore un transistor à effet de champ a pu être démontrée ([Tavares 2007], [Kubovic 2009], [Makino 2009], [Oyama 2009]).

Malgré ces premiers résultats prometteurs, les mobilités des porteurs électriques et la tension de claquage mesurés au sein de ces couches restent encore limités par le taux important de dislocations ($\gg 10^4 / \text{cm}^2$). Ces dislocations présentes au sein des monocristaux de diamant CVD ont deux origines principales : (i) soit elles proviennent directement du cœur du substrat germe (diamant naturel ou HPHT) et se propagent au travers la couche CVD épitaxiée (« dislocation traversante », ou threading dislocation (TD) en anglais), (ii) soit elles sont formées lors de la reprise d'épitaxie à l'interface HPHT – CVD, en raison des défauts de surface.

Ainsi le germe de diamant HPHT et l'état de surface de l'interface HPHT – CVD sont majoritairement à l'origine des dislocations présentes dans la couche CVD ([Tavares 2005b], [Lee 2008], [Gaukroger 2008], [Friel 2009b], [Volpe 2009a], [Tallaire 2011]). Dans un premier temps, le type de dislocations présentes au sein des différents substrats germes sera donc défini et ensuite, l'origine et le type de dislocations formées à l'interface seront présentés.

Choix du substrat

Le choix du substrat est un élément essentiel pour la croissance homoépitaxiale du diamant CVD de haute qualité cristalline. En effet, les dislocations présentes au cœur des substrats doivent se propager dans le film épitaxié, ce qui aura bien évidemment des répercussions sur les propriétés du matériau ([Martineau 2004]). Il convient donc de choisir les substrats présentant le moins possible de défauts.

Différents types de substrats peuvent être utilisés : les diamants naturels, les substrats obtenus par procédé HPHT ou par CVD qui diffèrent par leur pureté et leur qualité cristalline. Lors de la croissance d'un diamant naturel et d'un substrat HPHT de nombreuses impuretés (nickel, fer, aluminium,...) peuvent s'incorporer non intentionnellement dans les cristaux et plus particulièrement de l'azote. Les diamants sont classés en quatre catégories selon leur concentration d'azote. Le « type I » regroupe les diamants qui contiennent de l'azote comme impureté majoritaire. Le « type II » rassemble les diamants en concentration d'azote infime, typiquement inférieure à 2 ppm (partie par millions). Chacun des deux types est divisé en deux sous-catégories a et b.

- Les diamants référencés de type Ia ont de l'azote incorporé qui s'agrège en paires d'atomes d'azote substitutionnels, trois atomes d'azote et une lacune ou en un arrangement tétraédrique de quatre atomes d'azote substitutionnels ([Davies 1976], [Lindblom 2003]) : 98% des diamants naturels sont de ce type ([Dyer 1965]).
- Le diamant de type Ib qui nous concerne davantage puisqu'il correspond à la majorité des diamants HPHT, contient de l'azote en position substitutionnelle révélée par un pic à 1130 cm^{-1} sur le spectre d'absorption infrarouge ([van Enckevort 1992]). Il est possible de déterminer la concentration en azote à partir de l'amplitude de ce pic par le facteur de conversion de 22 ppm/cm^{-1} déterminé par Woods et al ([Woods 1990]). La

concentration en azote ainsi calculée dans les diamants de ce type peut atteindre une valeur de 500 ppm.

- Enfin, parmi les diamants classés de type II, on distingue les diamants IIa et IIb, respectivement diamant isolants, et semi-conducteurs dopés au bore.
- L'azote présent dans le substrat pouvant atteindre plusieurs centaines de ppm, celui-ci augmente significativement le paramètre de maille, induisant un désaccord cristallin entre la couche CVD épitaxiée et le substrat HPHT qui provoquera la formation de nouvelles dislocations à l'interface ([Lang 1991], [Gaukroger 2008], [Martineau 2009]). Il a d'ailleurs été montré par Fujita et al., l'existence d'une forte interaction entre l'azote (défaut ponctuel dans la maille) et le cœur des dislocations (défauts étendus) présentes au sein de ces monocristaux [Fujita 2008].

La teneur différente en azote au sein de ces germes peut engendrer des disparités au niveau de la concentration moyenne de dislocations comme ceci est illustré dans le Tableau I-1 ci-dessous ([Dyer 1965], [Kiflawi 1974], [Hanley 1977], [Sumida 1981], [Lang 1982], [Blumenau 2002b], [Fujita 2006], [Fujita 2008], [Gaukroger 2008], [Martineau 2009], [Kato 2012b]).

Substrats	Densité de dislocations (par cm ²)
Naturel type Ia	10 ⁷ - 10 ⁹
Naturel type IIa	10 ⁷
{100} HPHT type IIa	10 ³ - 10 ⁴
{100} HPHT type Ib	10 ⁴ - 10 ⁵
{100} CVD monocristallin Ib	10 ⁵ -10 ⁷
CVD Polycristallin	10 ¹⁰ - 10 ¹²

Tableau I- 1 : densité de dislocations pour différents types de substrats HPHT, de couche CVD et pour le diamant naturel.

La densité de dislocations (notée ρ) est une mesure de la longueur totale des lignes de dislocations par unité de volume. Elle s'exprime donc par :

$$\rho = \text{longueur des dislocations} / \text{volume du cristal}$$

Diamants naturels

On remarque que le diamant naturel, même s'il est très pur, présente une densité de dislocations élevée. Cette forte concentration s'explique par l'histoire d'un diamant naturel : celui-ci initialement formé entre 150 et 200 km de profondeur dans le manteau terrestre subit de violentes sollicitations mécaniques lors de sa formation et durant son long séjour de remontée dans les cheminées volcaniques. Les principales dislocations rencontrées dans ce type de substrats sont :

- La dislocation « vis » avec pour vecteur de Burgers $\mathbf{b}_{\text{vis}} = a/2 \langle 1-10 \rangle$ et pour direction $\mathbf{l}_{\text{vis}} = [1-10]$
- La dislocation 60° avec pour vecteur de Burgers $\mathbf{b}_{60^\circ} = a/2 \langle 0-11 \rangle$ et pour direction $\mathbf{l}_{60^\circ} = [1-10]$

Comme attendu, ces défauts étendus sont présents dans le plan de glissement $\{111\}$ et suivent les directions $\langle 110 \rangle$ car ils sont essentiellement soumis à de fortes contraintes mécaniques.

La densité élevée de défauts de ce type de substrats fait que leur utilisation dans le cadre d'une croissance homoépitaxiale par procédé CVD n'est pas adaptée.

Note Les diamants naturels de type Ib et IIb (moins de 1% des diamants naturels) extrêmement rares ne sont pas présents dans le Tableau I-1. Néanmoins, nous pouvons supposer qu'ils contiennent une quantité de défauts cristallins du même ordre de grandeur que les diamants naturels de type Ia et de type IIa.

Diamants HPHT

La méthode HPHT mime les conditions de création des diamants naturels mais de manière accélérée (2 à 3 jours pour synthétiser un carat). Cette croissance forcée provoque la formation de défauts d'empilements qui entraîneront à leur tour la dissociation des dislocations existantes dans le matériau comme cela a été montré sur la Figure I- 13 ([Pirouz 1983], [Yin 2002]). Au sein de ces monocristaux, les dislocations suivent la croissance des différents secteurs de croissance afin de minimiser l'énergie nécessaire à leur propagation. Il a été également démontré par Martineau et al. que les secteurs (100) présentent le moins de dislocations et de défauts d'empilement, contrairement aux secteurs (111) ([Yin 2002], [Martineau 2009]). Ainsi, les substrats HPHT de type Ib et de type IIa qui sont les plus couramment utilisés pour une croissance CVD, sont découpés dans ce secteur.

Les dislocations généralement rencontrées dans ce secteur de croissance sont résumées dans le Tableau I- 2 ci-dessous ([Fujita 2006], [Gaukroger 2008], [Martineau 2009], [Umezawa 2011],[Kato 2012a], [Kato 2012b]) :

Type de dislocations	Vecteur de Burgers	Direction de la ligne de dislocation
Coin	$a/2 [011]$	[1-11]
	$a/2 [110]$	
Mixte 60°	$a/2[0-11]$	[101]
Mixte 45°	$a/2[101]$	[001]
Mixte 30°	$a/2[0-11]$	[1-12]

Tableau I- 2 : principales dislocations rencontrées dans les substrats HPHT de type IIa et Ib.

Note importante: Contrairement au cas du diamant naturel, les types de dislocations rencontrés dans les substrats HPHT ne sont pas dans le système de glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$.

Ces types de substrats ne sont pratiquement accessibles qu'auprès de deux fournisseurs : De Beers et la Sumitomo Electric Company qui contrôlent à elles seules 70 % de la production mondiale et produisent toute la gamme des produits de diamants synthétiques. Les substrats que nous avons utilisés (substrats HPHT de type Ib orientée $\{100\}$) provenaient essentiellement de la société japonaise Sumitomo et présente une grande disparité en termes de quantité de défauts d'un échantillon à l'autre comme ceci est illustré Figure I- 18. Enfin, ces substrats sont accessibles à un prix raisonnable (par rapport au substrat de type IIa) et constitue un bon choix pour des études de croissance de films de diamant monocristallin de haute qualité cristalline.

Une fois tous les mécanismes de croissance bien identifiés, des substrats IIa devront être utilisés afin de minimiser encore la densité de défauts cristallins dans les couches CVD homoépitaxiées.

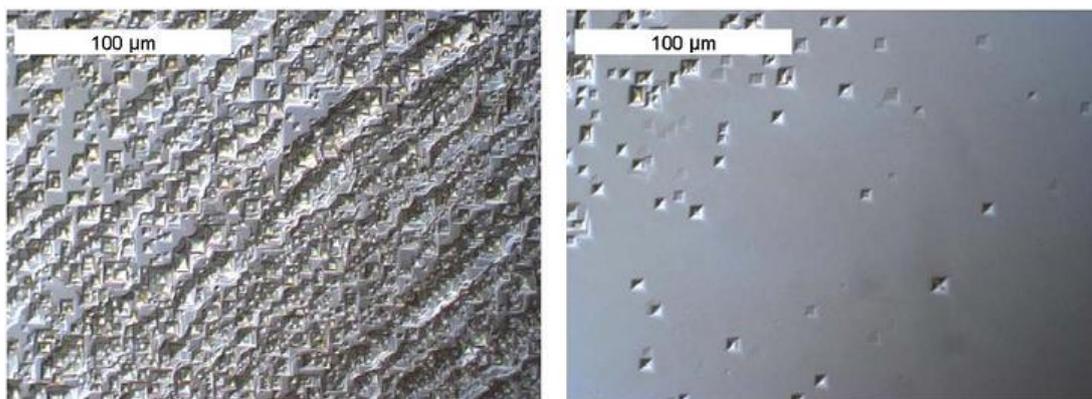


Figure I- 18 : image de microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (DICM) de deux échantillons de diamant monocristallin ayant subi un prétraitement de gravure par plasma H_2/O_2 et présentant plus ou moins de défauts ([Friel 2009b]).

CVD monocristallin

Les couches CVD monocristallines épitaxiées à partir des substrats HPHT de type IIa et Ib présentent généralement les différentes dislocations présentées dans le Tableau I- 2. Rappelons que contrairement aux défauts étendus présents dans les diamants naturels qui se propagent (comme attendu) suivant les directions $\langle 110 \rangle$ dans le plan de glissement $\{111\}$, ces dislocations traversantes se propagent généralement suivant la direction de croissance. De plus, la densité de dislocations présentes dans les films CVD est systématiquement supérieure au taux de défauts initialement mesuré dans le substrat germe HPHT: cette différence est attribuée à la formation de nouvelles dislocations à l'interface HPHT – CVD.

III.2 Dislocations provenant de l'interface HPHT – CVD

L'état de surface du substrat est une source de défaut supplémentaire au sein des films minces CVD homoépitaxiés. Ainsi, la surface de l'échantillon doit être préparée avec le plus grand soin avant toute reprise d'épitaxie.

Généralement, le substrat est poli mécaniquement à l'aide d'une polisseuse diamant dit « scaife » afin d'obtenir une rugosité de surface la plus faible possible ([Grillo 1997]). Néanmoins, cette étape de polissage endommage la partie sous-jacente à la surface du substrat HPHT et crée une couche écrouie de plusieurs microns au sein du matériau comme cela est illustré sur la Figure I- 19 ([Volpe 2009a]). Cette zone contient de très nombreux défauts incorporés ou induits lors du polissage : impuretés, défauts d'empilements, dislocations...

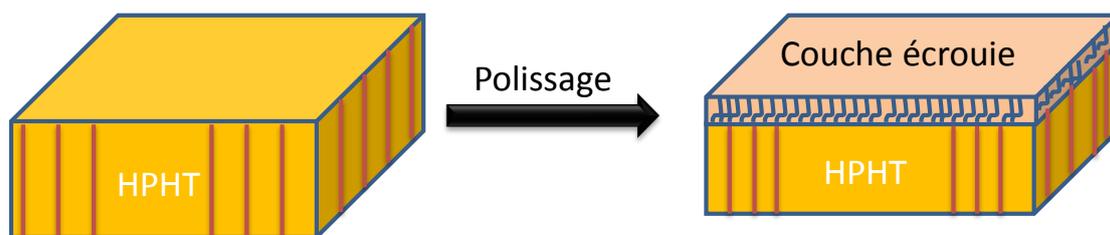


Figure I- 19 : illustration de la couche écrouie induite par l'étape de polissage. Les dislocations traversantes sont représentées en rouge et les défauts au sein de la couche écrouie en bleue.

A l'interface HPHT – CVD, les types de dislocations observées sont généralement des faisceaux de dislocations « coin » provenant d'un même défaut ponctuel présent à la surface du substrat HPHT et des dislocations mixtes 45° avec la composante du vecteur de Burgers parallèle à la direction de polissage ([Gaukroger 2008]).

III. Stratégies de suppression des dislocations

III.1 Cas du SiC et du GaN

Le peu d'études concernant la suppression des dislocations au sein des substrats de diamant, nous a encouragé à nous intéresser aux travaux réalisés pour les deux concurrents du diamant dans l'électronique de puissance : le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC). Ces deux semi-conducteurs présentant des propriétés inférieures à celles du diamant sont pourtant aujourd'hui beaucoup mieux implantés sur le marché. Ce fait peut être expliqué par plusieurs raisons : (i) le coût du substrat germe, (ii) la maîtrise du procédé de croissance bien antérieure à celle du diamant CVD, (iii) la possibilité d'obtenir des wafers monocristallins de SiC ou de GaN de plusieurs pouces, (iv) l'identification exhaustive des défauts (étendus ou ponctuels) responsables de la limitation des performances électroniques des matériaux et (v) le développement de méthodes efficaces de blocage et/ou de suppression des dislocations au sein de wafers de GaN ou de SiC.

Mon travail de thèse a donc consisté à identifier les défauts susceptibles d'être responsables de la limitation des performances électroniques du diamant CVD monocristallin (Chapitre III) et à travailler sur des stratégies visant à bloquer et/ou supprimer les dislocations (Chapitre IV et Chapitre V) inspirées des techniques présentées ci-dessous pour le cas du SiC et du GaN et mises en œuvre pour le diamant dans le cadre du projet ANR CROISADD.

Cas du SiC

Le carbure de silicium est formé par action à chaud du silicium sur le carbone ou par réduction de la silice par un excès de carbone (transport physique en phase vapeur ou Physical Vapor Transport), mais également par le procédé CVD (dépôt chimique en phase vapeur) sur un wafer de silicium. Le SiC est produit en nombreux poly-types, aux propriétés légèrement différentes, les plus importants étant :

- 4H -SiC et 6H -SiC, ou α -SiC, hexagonal
- 3C -SiC, ou β -SiC, cubique à faces centrées

Au sein de ces cristaux, il existe principalement deux types de défauts : les « micro-pores » (ou micropipe, en anglais), les dislocations traversantes (vis ou coin) et dans le plan (« basal plane dislocation »). La densité de micro-pipes est typiquement comprise entre 10 et 40 micro-pores par cm^2 et le taux de dislocations varie entre 10^2 et 10^4 par cm^2 . Cependant, il a rapidement été démontré que seules 0.1 à 10 % des dislocations présentes au sein de ces monocristaux sont considérées comme des défauts « tueurs » et que celles-ci correspondent aux dislocations dans le plan ([Dmitriev 1999]). Ainsi, de nombreuses techniques ont été développées afin de réduire la densité de ces défauts : la plus utilisée (et la plus efficace) consiste à convertir ce type de dislocations en dislocations traversantes de type « coin » (non préjudiciable pour les performances du matériau) par modification des conditions de croissance ([Schmitt 2006], [Stahlbush 2009], [Zhao 2010], [Song 2011], [Song 2013]).

Les micro-pores, pourtant moins nombreux, constituent en fait les principaux responsables de la limitation des performances du SiC pour des applications en haute tension. Ainsi, de nombreuses études ont été menées afin de réduire la densité de micro-pores au sein du matériau ([Saddow 1999], [Müller 2000], [Schmitt 2006], [Gyu Kim 2013]).

A la vue de la différence de types de défauts rencontrés (micropores et « basal plane dislocation ») dans le cas du SiC par rapport à ceux rencontrés dans le diamant CVD, les techniques de suppressions des dislocations mises en œuvre dans le cas du SiC n'ont pas fait l'objet d'une transposition au cas du diamant.

Cas du GaN

La croissance du GaN s'effectue généralement par épitaxie en phase vapeur d'un composé organométallique (EPVOM), en utilisant le triméthylgallium (TMG) et l'ammoniac comme gaz précurseurs : le GaN croît alors directement sur un substrat de saphir (Al_2O_3) par coalescence d'îlots. Une étape de nitruration de la surface et/ou de l'utilisation d'une couche de nucléation qui sera ensuite recuite est souvent réalisée avant la croissance. La modification de la couche de nucléation et/ou des conditions de croissance (température, pression, pourcentage d'azote ou de gallium dans les précurseurs gazeux), ou en utilisant des couches intermédiaires, constituent les méthodes *in situ* de réduction des défauts cristallins ([Lahrèche 1999]).

Méthodes *in situ*

La nitruration gazeuse du substrat de saphir (en utilisant de l'ammoniac) avant la croissance du GaN, a montré son efficacité sur la qualité du futur film ([Keller 1996]). En effet, il a été montré qu'une fine couche d' $\text{AlN}_x\text{O}_{1-x}$ amorphe, ([Uchida 1996], [Gibart 2004]) qui se forme à la surface du saphir permet d'améliorer l'accord entre les mailles du GaN et du saphir et ainsi de diminuer de deux ordres de grandeurs la quantité de défauts au sein des îlots de croissance (passant ainsi de 10^{10} à 10^8 dislocations par cm^2).

L'utilisation d'une couche de nucléation a pour but principal d'augmenter la densité de sites de nucléation et l'épaisseur de coalescence pour la croissance du GaN ([Nakamura 1991]). Néanmoins cette couche de nucléation peut également participer à la réduction du nombre de défauts, s'il on utilise une couche d' AlN déposée sur du $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ d'environ 50 nm d'épaisseur ([Amano 1986]) (Figure I- 20). Par cette méthode, il a été montré que la densité de dislocation était de l'ordre de $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ([Morita 2007]).

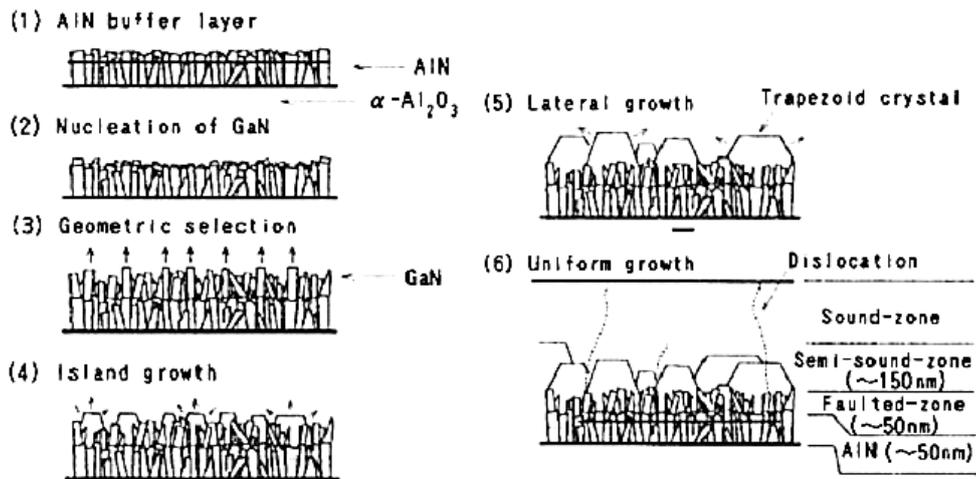


Figure I- 20 : schéma explicatif de la méthode de croissance du GaN sur une couche de nucléation d'AlN ([Hiramatsu 1991]).

En ajustant les conditions de croissance, il est possible de former des îlots séparés durant l'étape de la couche de nucléation à basse température (600°C). Cette méthode de croissance, connu sous le nom de croissance 3D, induit la flexion des dislocations et conduit à une réduction de la densité de défauts. Cette déformation peut réduire l'énergie des dislocations « coins » ou « mixtes » en augmentant la composante « vis » (une dislocation vis ayant une énergie moins importante que la dislocation coin ou mixte) : les dislocations finissent alors par se rencontrer et s'annihiler ([Datta 2006]).

En addition à la nitruration de la surface du saphir, l'utilisation d'un masque de nitrure de silicium (SiN_x) a aussi montré son efficacité. Il joue le rôle de blocage des dislocations, en interrompant physiquement la propagation des défauts linéaires (Figure I- 21) [Bennett 2010].

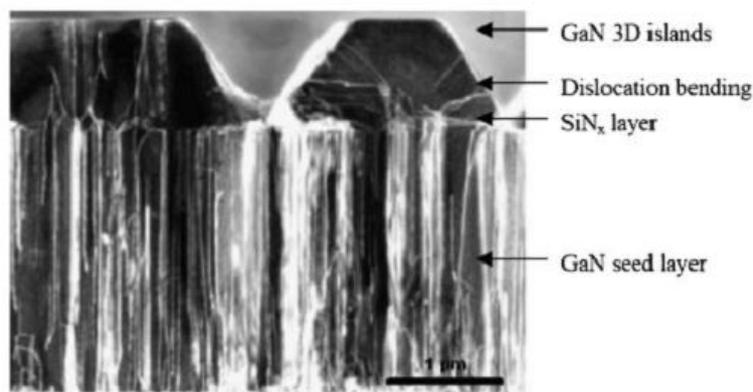


Figure I- 21 : image MET montrant la croissance d'un film de GaN au travers un masque de SiN ([Kappers 2007]).

Méthodes *ex situ*

Croissance latérale (ELOG)

La croissance latérale ou ELOG (Epitaxial Lateral Overgrowth) consiste à faire croître le film de GaN au travers un masque de nitrure de silicium (SiN). Le procédé est initié par le dépôt d'une couche de nucléation (généralement de l'AlN amorphe, et notée NL dans la Figure I- 22a), puis la réalisation d'un masque de SiN et d'une étape de gravure par procédé ICP-RIE (Figure I- 22b). Finalement, la croissance du GaN s'effectue latéralement afin de recouvrir le masque de SiN (Figure I- 22c).

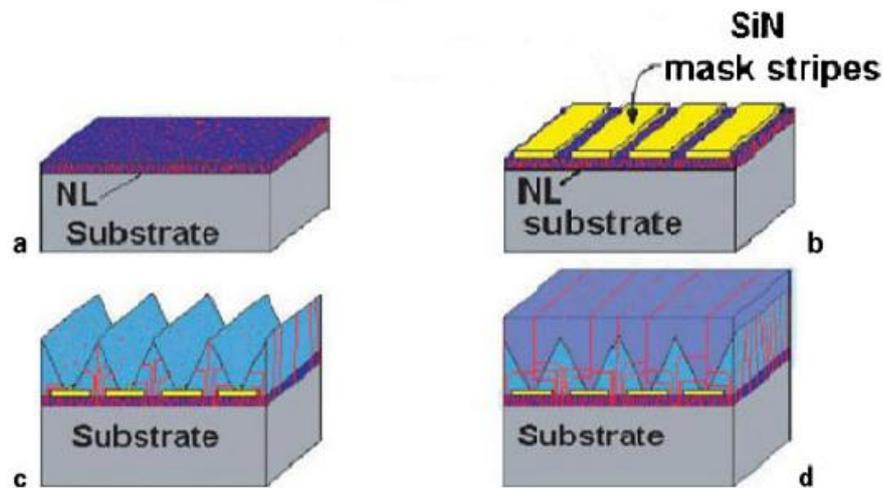


Figure I- 22 : représentation schématique du procédé ELOG, débutant avec une couche de nucléation (a), puis le dépôt d'un masque de SiN (b), la croissance du GaN au travers du masque de SiN expliquant la forme triangulaire (c), enfin la coalescence et la croissance des îlots triangulaires de GaN en modifiant les conditions de croissance (d) ([Gibart 2004]).

La méthode peut mettre en jeu plusieurs étapes de masquage par lithographie afin d'augmenter son impact sur la réduction de défauts au sein de la couche. C'est ainsi qu'avec de nombreuses étapes de masquage, soigneusement effectuées, des études ont montré une diminution de cinq ordres de grandeur ([Nagahama 2000]).

A. Tallaire a proposé de transposer cette méthode au cas du diamant (Projet Dislodis de 2010 non retenu par l'ANR). Ce procédé a été mis en œuvre dans le cadre de mes travaux de thèse en utilisant la méthode MOCVD pour le dépôt de couches métalliques nanométriques, compte tenu des compétences de P. Doppelt.

Création de nano-lacunes

Cette technique consiste à créer une zone de piégeage de défauts entre l'interface GaN/saphir ([Frajtag 2011], [Svensk 2013]). Elle s'articule en trois étapes : (i) une première couche de GaN est déposée sur le saphir par EPVOM (Figure I- 23a), (ii) ensuite, la couche

de 2-3 μm obtenue subit une étape de gravure par ICP-RIE qui permet de créer un réseau de nano-pointes en GaN (Figure I- 23b), (iii) enfin la dernière étape consiste à réaliser une reprise de croissance à partir de ces nano-pointes de GaN. Il subsiste alors des vides au niveau de ce nano-réseau, qui jouent le rôle de pièges pour les dislocations (Figure I- 23c).

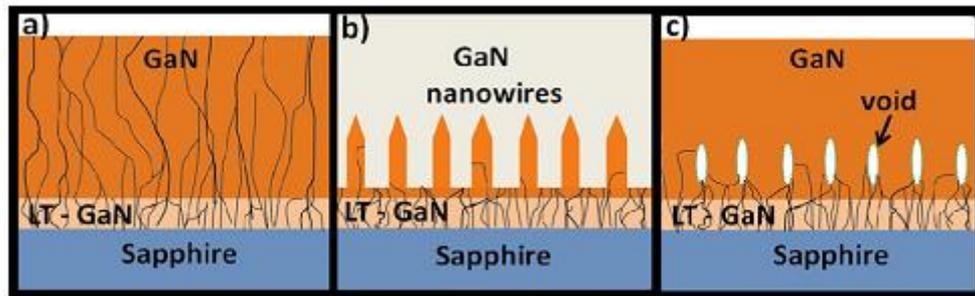


Figure I- 23 : schéma explicatif de la technique « nano-voids » : croissance du film de GaN (a), étape de gravure afin de former un réseau de nano-pointes (b) et enfin croissance latérale pour créer des lacunes capables de piéger les dislocations (c) [Frajtag 2011].

Note La technique (ICP-RIE) est ici utilisée sans avoir besoin d'un masque pour créer physiquement le réseau de nano-pointes. En effet, celle-ci repose sur le fait que les défauts et les dislocations représentent des sites où les vitesses de gravure sont les plus élevées ([Sangwal 1987], [Frajtag 2012]). Cela a pour conséquence (dans le meilleur des cas) de ne laisser à la surface que des nano-pointes dépourvues de défauts. Cette technique présente donc plusieurs avantages : le nanoréseau est produit sans avoir besoin d'une étape supplémentaire tel qu'un masquage ou une lithographie. De plus, ces nano-pointes présentent une densité de dislocations bien inférieure au film de GaN de départ. En outre, la forme conique de ces pointes permet une bonne coalescence à la reprise d'épitaxie.

Toujours dans le cadre du projet Dislodis, A. Gicquel, J. Achard, F. Silva et A. Tallaire avaient proposé de mettre en place ce type de structuration pour réduire le nombre de dislocations dans les couches de diamant CVD. Ce procédé a été mis en œuvre dans le cadre de mes travaux de thèse et est détaillé au chapitre V.

III.2 Cas du diamant CVD monocristallin

La suppression des dislocations au sein des monocristaux de diamant CVD a à l'heure actuelle fait l'objet de peu d'études approfondies. En effet, les chercheurs ont d'abord dû résoudre tous les problèmes de croissance (mâcles, cristallites non épitaxiées, incorporation d'impuretés,...) afin d'obtenir des films de diamant CVD monocristallin d'épaisseur et de qualité suffisante. Ce n'est qu'assez récemment que le problème de la densité de ces défauts est devenu un enjeu crucial pour les applications en électronique de puissance et que la caractérisation de ces dislocations a débuté ([Khokhryakov 2006], [Bauer 2006], [Achard 2006], [Schneider 2007], [Gaukroger 2008], [Friel 2009a], [Martineau 2009], [Koné 2010]).

Les études récentes visant à diminuer le taux de dislocations au sein des diamants CVD monocristallins ont d'abord porté sur l'amélioration de l'interface HPHT- CVD. Rappelons que l'étape de polissage du substrat de diamant ([Grillo 1997], [Hird 2004]) crée une couche écrouie au sein du matériau, qu'il est nécessaire d'éliminer avant la reprise de croissance ([Volpe 2009a]). Ainsi, différents traitements de surface pouvant servir à retirer la couche écrouie ont été proposés. On peut les séparer en deux types:

- La gravure dite « sèche » :
 - par action de l'oxygène atomique ([de Theije 2000]),
 - par résonance cyclotron électronique dans un plasma d'oxygène ([Bernard 2004]),
 - la gravure ionique réactive RIE ([Tavares 2005a], [Lee 2006], [Lee 2008])
 - la gravure par plasma H_2/O_2 ([Achard 2009]).

- La gravure dite « humide » :
 - Dans un mélange de nitrate de potassium fondu ([de Theije 2000])

Pré-traitement par gravure ionique réactive

Il s'agit d'une gravure physico-chimique, car elle met en jeu à la fois un bombardement ionique, et une réaction chimique entre le gaz ionisé et les surfaces du substrat. Les atomes du gaz réagissent avec les atomes du substrat pour former une nouvelle espèce volatile qui sera évacuée par le groupe de pompage. On parle de gravure ionique réactive (ou RIE) ou encore de gravure sèche car elle s'effectue au sein d'un plasma, par opposition à la gravure humide où celle-ci se réalise dans une solution liquide. Le réglage des différents paramètres (pression, puissance, température et polarisation) permet de donner plus ou moins d'importance à l'un ou l'autre des processus de gravure. En effet, une faible polarisation, une pression et une température élevées favorisent le processus chimique. Par contre, une tension de polarisation importante et une pression basse privilégient le bombardement ionique.

On peut également obtenir des gravures soit isotropes soit anisotropes : les réactions chimiques entre le gaz et l'échantillon produisent une gravure sélective et isotrope alors que l'érosion de la surface due au bombardement ionique est anisotrope et peu sélectif (des flans quasi droits peuvent être obtenus en privilégiant la gravure mécanique due aux chocs des ions avec le matériau).

Dans le cas du diamant, les principaux gaz ou mélanges gazeux utilisés par ICP sont l'oxygène pur (O_2), le mélange Ar/O_2 , Ar/Cl_2 et O_2/CHF_4 .

Pré-traitement par plasma H_2/O_2

Il s'agit d'un procédé de gravure essentiellement chimique, fondé sur la réaction du gaz dissocié dans le plasma et la surface de l'échantillon. Le processus peut être décrit de la manière suivante :

- génération dans le plasma des espèces pouvant attaquer chimiquement le diamant (dans notre cas, l'oxygène atomique et l'hydrogène atomique, ce dernier étant moins réactif)
- transfert des espèces réactives depuis le plasma vers la surface à graver ;
- adsorption de l'espèce attaquante à la surface ;
- réaction avec la surface du matériau ;
- désorption du produit de réaction ;
- diffusion dans l'environnement gazeux.

Pré-traitement par gravure humide

La gravure humide est un pré-traitement chimique relativement simple à mettre en œuvre. En effet, il suffit de tremper les substrats dans un bain chimique adapté pendant le temps correspondant à la profondeur de gravure désirée. Il est ainsi possible de traiter un grand nombre de substrats en même temps, ce qui constitue un gain de temps considérable. Dans le cas de la gravure du diamant, celui-ci est placé dans un mélange de nitrate de potassium fondu (KNO_3) maintenu à une température comprise entre 600 et 900°C ([Spitsyn 1993], [de Theije 2000]).

Les procédés de gravure par plasma H_2/O_2 (déjà initiés au LSPM) et par gravure ionique réactive ont fait l'objet d'une étude approfondie au cours de mes travaux de thèse, et sont présentés en détail au chapitre III.

Conclusion

Ce chapitre a tout d'abord rappelé les principes fondamentaux concernant les défauts étendus (dislocations et défauts d'empilement) et leurs mouvements au sein des matériaux. Le système de glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$ a fait l'objet d'une présentation spécifique car il correspond au cas du diamant naturel.

Après avoir introduit la notion de vecteur de Burgers et de système de glissement, les différentes dislocations susceptibles d'être rencontrées dans le cas du diamant ont été répertoriées et leur présence au sein de diamant naturel a été confirmée. *A contrario*, nous avons montré que les cas du diamant HPHT et CVD sont tout à fait particuliers car les dislocations présentes au sein de ces monocristaux de diamant ne résultent pas de processus de glissement. Ainsi, ces dislocations suivent la direction de croissance afin de minimiser l'énergie nécessaire à leur propagation. On a également noté que la présence de nombreux défauts d'empilements au sein des substrats HPHT induit une dissociation des dislocations, augmentant en conséquence leur nombre.

Nous avons ensuite porté une attention toute particulière sur l'origine des dislocations au sein des monocristaux de diamant CVD, et deux sources principales ont été identifiées : (i) le substrat germe (diamant naturel ou HPHT) à partir duquel les dislocations se propagent à travers la couche CVD épitaxiée, (ii) et l'interface HPHT – CVD où de nouvelles dislocations se forment. A l'interface HPHT – CVD, les types de dislocations observées sont généralement des faisceaux de dislocations « coin » provenant d'un même défaut ponctuel présent à la surface du substrat HPHT et des dislocations mixtes 45° avec la composante du vecteur de Burgers parallèle à la direction de polissage. Ainsi, au sein des monocristaux de diamant CVD épitaxiés coexistent des dislocations de surface et celles rencontrées au sein des substrats HPHT (dislocations de cœur), ce qui explique le taux élevé de défauts étendus au sein de ces couches.

Comme l'exploitation des propriétés exceptionnelles du diamant pour l'électronique de puissance est fortement conditionnée par la capacité à synthétiser un matériau présentant le moins de défauts linéaires possibles, nous nous sommes penchés sur le choix du substrat et de l'état de surface de l'interface HPHT – CVD. Les traitements de surface visant à améliorer l'interface avant la reprise de croissance seront détaillés au Chapitre III.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a été consacrée aux méthodes mises en œuvre pour supprimer les dislocations dans deux semi-conducteurs. Nous nous sommes intéressés au cas du SiC et du GaN, matériaux pour lesquels de nombreuses études ont été entreprises.

La transposition au cas du diamant, de techniques telles que la croissance latérale (ELOG) ou de l'utilisation de nano-vides dont l'efficacité a été démontrée, sera effectuée au Chapitre IV et Chapitre V.

Références du chapitre I

- [Achard 2006] Achard, Secroun, Silva, Schneider, Gicquel and Barjon, 2006
- [Achard 2009] Achard, Silva, Brinza, Bonnin, Mille, Issaoui, Kasu and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 206, 9, 1949-1954, 2009
- [Achard 2007] Achard, Silva, Tallaire, Bonnin, Lombardi, Hassouni and Gicquel, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 20, 6175-6188, 2007
- [Achard 2005] Achard, Tallaire, Sussmann, Silva and Gicquel, *Journal of Crystal Growth*, 284, 3-4, 396-405, 2005
- [Amano 1986] Amano, Sawaki, Akasaki and Toyoda, *Applied Physics Letters*, 48, 5, 353-355, 1986
- [Bauer 2006] Bauer, Schreck, Härtwig, Liu, Wong and Stritzker, *physica status solidi (a)*, 203, 12, 3056-3062, 2006
- [Bennett 2010] Bennett, *Materials Science and Technology*, 26, 9, 1017-1028, 2010
- [Bernard 2004] Bernard, Deneuville, Ortega, Ayadi and Muret, *Diamond and Related Materials*, 13, 2, 287-291, 2004
- [Blumenau 2002a] Blumenau, *The Modelling of Dislocations in Semiconductor Crystals*
- [Blumenau 2003] Blumenau, Frauenheim, Oberg, Willems and Van Tendeloo, 2003
- [Blumenau 2002b] Blumenau, Heggie, Fall, Jones and Frauenheim, *Physical Review B*, 65, 20, 205205, 2002b
- [Bogdan 2006] Bogdan, Nesladek, D'Haen, Haenen and D'Olieslaeger, *Diamond and Related Materials*, 15, 4-8, 508-512, 2006
- [Callister 2001] Callister, *Science et génie des matériaux*, Dunod, 2001

- [Civrac 2009] Civrac, Vers la réalisation de composants hautes tensions, forte puissance sur diamant CVD. Développement des technologies associées, 2009, Université de Toulouse
- [Collins 1984] Collins and Spear, J. Phys. D. Appl. Phys. , 15 L183, 1984
- [Datta 2006] Datta and Humphreys, Physica Status Solidi (c), 3, 6, 1750-1753, 2006
- [Davies 1976] Davies, Journal of Physics C: Solid State Physics, 9, L537-L542, 1976
- [de Theije 2000] de Theije, Roy, van der Laag and van Enckevort, Diamond and Related Materials, 9, 3-6, 929-934, 2000
- [Deryagin 1956] Deryagin and Spitsyn, A method of producing overgrowth of diamond faces, 1956,
- [Dmitriev 1999] Dmitriev, Rendakova, Kuznetsov, Savkina, Andreev, Rastegaeva, Mynbaeva and Morozov, Materials Science and Engineering: B, 61-62, 0, 446-449, 1999
- [Dyer 1965] Dyer, Raal, Dupreez and Loubser, Philosophical Magazine, 11, 112, 763-&, 1965
- [Eversole 1958] Eversole, Synthesis of diamond, 1958,
- [Findeling Dufour 1997] Findeling Dufour and Gicquel, Thin Solid Films, 308, 178-185, 1997
- [Frajtag 2012] Frajtag, Hosalli, Samberg, Colter, Paskova, El-Masry and Bedair, Journal of Crystal Growth, 352, 1, 203-208, 2012
- [Frajtag 2011] Frajtag, Samberg, El-Masry, Nepal and Bedair, Journal of Crystal Growth, 322, 1, 27-32, 2011
- [Friel 2009a] Friel, Clewes, Dhillon, Perkins, Twitchen and Scarsbrook, Diamond and Related Materials, In Press, Corrected Proof, 2009a
- [Friel 2009b] Friel, Clewes, Dhillon, Perkins, Twitchen and Scarsbrook, Diamond and Related Materials, 18, 5-8, 808-815, 2009b

- [Fujita 2006] Fujita, Blumenau, Jones, Öberg and Briddon, *physica status solidi (a)*, 203, 12, 3070-3075, 2006
- [Fujita 2008] Fujita, Jones, Öberg and Briddon, *Diamond and Related Materials*, 17, 2, 123-126, 2008
- [Gaukroger 2008] Gaukroger, Martineau, Crowder, Friel, Williams and Twitchen, *Diamond and Related Materials*, 17, 3, 262-269 2008
- [Gibart 2004] Gibart, *Reports on Progress in Physics* 67, 667-715, 2004
- [Grillo 1997] Grillo and Field, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30, 2, 202-209, 1997
- [Gyu Kim 2013] Gyu Kim, Jin Jung, Kim, Makarov and Jin Choi, *Ceramics International*, 0, 2013
- [Hanley 1977] Hanley, Kiflawi and Lang, *Philos. Trans. R. Soc. London, A* 284, 329, 1977
- [Hiramatsu 1991] Hiramatsu, Itoh, Amano, Akasaki, Kuwano, Shiraishi and Oki, *Journal of Crystal Growth*, 115, 1-4, 628-633, 1991
- [Hird 2004] Hird and Field, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 460, 2052, 3547-3568, 2004
- [Hirsch 2006] Hirsch, *Herald of the Russian Academy of Sciences*, 76, 5, 430-436, 2006
- [Issaoui 2010] Issaoui, Achard, Silva, Tallaire, Tardieu, Gicquel, Pinault and Jomard, *Applied Physics Letters*, 97, 18, 182101-3, 2010
- [Issaoui 2012] Issaoui, Achard, Tallaire, Silva, Gicquel, Bisaro, Servet, Garry and Barjon, *Applied Physics Letters*, 100, 12, 122109-4, 2012
- [Kamo 1983] Kamo, Sato, Matsumoto and Setaka, *Journal of Crystal Growth*, 62, 642-644, 1983

- [Kanda 1999] Kanda and Watanabe, *Diamond and Related Materials*, 8, 8-9, 1463-1469, 1999
- [Kappers 2007] Kappers, Datta, Oliver, Rayment, Vickers and Humphreys, *Journal of Crystal Growth*, 300, 1, 70-74, 2007
- [Kato 2012a] Kato, Umezawa, Shikata and Teraji, *Diamond and Related Materials*, 23, 0, 109-111, 2012a
- [Kato 2012b] Kato, Umezawa, Yamaguchi and Shikata, *Diamond and Related Materials*, 29, 0, 37-41, 2012b
- [Keller 1996] Keller, Keller, Wu, Heying, Kapolnek, Speck, Mishra and DenBaars, *Applied Physics Letters*, 68, 11, 1525-1527, 1996
- [Khokhryakov 2006] Khokhryakov and Palyanov, *Journal of Crystal Growth*, 293, 2, 469-474, 2006
- [Kiflawi 1974] Kiflawi and Lang, *Philosophical Magazine*, 30, 219, 1974
- [Koné 2010] Koné, Civrac, Schneider, Isoird, Issaoui, Achard and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 19, 7-9, 792-795, 2010
- [Kubovic 2009] Kubovic, Kasu, Yamauchi, Ueda and Kageshima, *Diamond and Related Materials*, 18, 5-8, 796-799, 2009
- [Kumaresan 2009] Kumaresan, Umezawa, Tatsumi, Ikeda and Shikata, *Diamond and Related Materials*, 18, 2-3, 299-302, 2009
- [Lahrèche 1999] Lahrèche, Vennéguès, Beaumont and Gibart, *Journal of Crystal Growth*, 205, 3, 245-252, 1999
- [Lang 1982] Lang, *In the Properties of Diamond*, J. E. Field, 1982

- [Lang 1991] Lang, Moore, Makepeace, Wierzchowski and Welbourn, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 337, 497-520, 1991
- [Lawson 1996] Lawson, Kanda, Watanabe, Kiflawi, Sato and Collins, Journal of Applied Physics, 79, 8, Part 1, 4348-4357, 1996
- [Lee 2006] Lee, Choi, Gu, Dawson and Murphy, Diamond and Related Materials, 15, 4-8, 725-728, 2006
- [Lee 2008] Lee, Gu, Dawson, Friel and Scarsbrook, Diamond and Related Materials, 17, 7-10, 1292-1296, 2008
- [Lindblom 2003] Lindblom, Holsa, Papunen, Hakkanen and Mutanen, Differentiation of natural and synthetic gem-quality diamonds by luminescence properties, Elsevier, 2003
- [Makino 2009] Makino, Tanimoto, Kato, Tokuda, Ogura, Takeuchi, Oyama, Ohashi, Okushi and Yamasaki, physica status solidi (a), 206, 9, 2086-2090, 2009
- [Martin 1998] Martin and George, Caractérisation expérimentale des matériaux, P. p. e. u. romandes, 1998
- [Martineau 2009] Martineau, Gaukroger, Guy, Lawson, Twitchen, Friel, Hansen, Summerton, Addison and Burns, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 36, 364205, 2009
- [Martineau 2004] Martineau, Lawson, Taylor, Quinn, Evans and Crowder Gems & Gemology, 40, 1, 2, 2004
- [Matsumoto 1982] Matsumoto, Sato, Tsutsumi and Setaka, Journal of Materials Science, V17, 11, 3106-3112, 1982
- [Mercier 1999] Mercier, Zambelli and Kurz, Introduction à la science des matériaux, P. p. e. u. romandes, 1999
- [Morita 2007] Morita, Fujioka, Mukai and Fukui, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Letters, 46, (5A), 2895-2900, 2007

- [Müller 2000] Müller, Glass, Hobgood, Tsvetkov, Brady, Henshall, Jenny, Malta and Carter Jr, *Journal of Crystal Growth*, 211, 1–4, 325-332, 2000
- [Nagahama 2000] Nagahama, Iwasa, Senoh, Matsushita, Sugimoto, Kiyoku, Kozaki, Sano, Matsumura, Umemoto, Chocho and Mukai, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 39, L647–L650, 2000
- [Nakamura 1991] Nakamura, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2*, No. 10A, 1991
- [Orowan 1934] Orowan, *Z. Physik*, 89, 605, 614-634, 1934
- [Oyama 2009] Oyama, Ri, Kato, Ogura, Makino, Takeuchi, Tokuda, Okushi and Yamasaki, *Applied Physics Letters*, 94, 15, 152109-2, 2009
- [Pirouz 1983] Pirouz, Cockayne, Sumida, Hirsch and Lang, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 386, 1791, 241-249, 1983
- [Polanyi 1934] Polanyi, *Z. Physik*, 89, 660, 1934
- [Saddow 1999] Saddow, Mazzola, Rendakova and Dmitriev, *Materials Science and Engineering: B*, 61–62, 0, 158-160, 1999
- [Sangwal 1987] Sangwal, *Etching of Crystals, Theory, Experiment, and Application*, Amsterdam: North-holland, 1987
- [Schmitt 2006] Schmitt, Straubinger, Rasp and Weber, *Superlattices and Microstructures*, 40, 4–6, 320-327, 2006
- [Schneider 2007] Schneider, Locatelli, Achard, Scheid, Tounsi and Ding, 2007 European Conference on Power Electronics and Applications, Vols 1-10, 2896-2903, 2007
- [Silva 2009] Silva, Achard, Brinza, Bonnin, Hassouni, Anthonis, De Corte and Barjon, *Diamond and Related Materials*, 18, 5-8, 682-697, 2009
- [Song 2011] Song, Rana and Sudarshan, *Journal of Crystal Growth*, 320, 1, 95-102, 2011

- [Song 2013] Song and Sudarshan, Journal of Crystal Growth, 371, 0, 94-101, 2013
- [Spitsyn 1993] Spitsyn, Diamond and Related Materials, 2, 65-69, 1993
- [Spitsyn 1956] Spitsyn and Deryagin, A technique of diamond growth on diamond's face., 1956
- [Stahlbush 2009] Stahlbush, VanMil, Myers-Ward, Lew, Gaskill and Eddy, Applied Physics Letters, 94, 4, 041916-3, 2009
- [Sumida 1981] Sumida and Lang, Philosophical Magazine A (Physics of Condensed Matter, Defects and Mechanical Properties), 43, 5, 1277-1287, 1981
- [Svensk 2013] Svensk, Ali, Riuttanen, Törmä, Sintonen, Suihkonen, Sopenan and Lipsanen, Journal of Crystal Growth, 370, 0, 42-45, 2013
- [Tallaire 2011] Tallaire, Barjon, Brinza, Achard, Silva, Mille, Issaoui, Tardieu and Gicquel, Diamond and Related Materials, 20, 7, 875-881, 2011
- [Tavares 2005a] Tavares, Koizumi and Kanda, Physica Status Solidi (a), 202, 2129-2133, 2005a
- [Tavares 2005b] Tavares, Koizumi and Kanda, physica status solidi (a), 202, 11, 2129-2133, 2005b
- [Tavares 2007] Tavares, Muret, Koizumi and Jomard, physica status solidi (a), 204, 9, 2985-2990, 2007
- [Taylor 1934] Taylor, Proc. R. Soc. A, 145, 362, 1934
- [Teraji 2005] Teraji, Hamada, Wada, Yamamoto and Ito, Diamond and Related Materials, 14, 11-12, 1747-1752, 2005
- [Teraji 2003] Teraji, Mitani and Ito, physica status solidi (a), 198, 2, 395-406, 2003

- [Teraji 2002] Teraji, Mitani, Wang and Ito, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 12, 6, 355-368, 2002
- [Tsuda 1986] Tsuda, Nakajima and Oikawa, *Journal of the American Chemical Society*, 108, 19, 5780-5783, 1986
- [Uchida 1996] Uchida, Watanabe, Yano, Kouguchi, Tanaka and Minagawa, *Journal of Applied Physics*, 80, 3, 1942-1943, 1996
- [Umezawa 2011] Umezawa, Kato, Watanabe, Omer, Yamaguchi and Shikata, *Diamond and Related Materials*, 20, 4, 523-526, 2011
- [Umezawa 2010] Umezawa, Mokuno, Yamada, Chayahara and Shikata, *Diamond and Related Materials*, 19, 2-3, 208-212, 2010
- [Umezawa 2006] Umezawa, Tokuda, Ogura, Ri and Shikata, *Diamond and Related Materials*, 15, 11-12, 1949-1953, 2006
- [van Enkevort 1992] van Enkevort and Versteegen, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4, 2361-2373, 1992
- [Volpe 2009a] Volpe, Muret, Omnes, Achard, Silva, Brinza and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 18, 10, 1205-1210, 2009a
- [Volpe 2009b] Volpe, Pernot, Muret and Omnes, *Applied Physics Letters*, 94, 9, 092102, 2009b
- [Willems 2006a] Willems, *Structural defects and colour-treated diamond : a transmission electron microscopy study*, 2006a, Université Antwerp
- [Willems 2006b] Willems, Martineau, Fisher, Van Royen and Van Tendeloo, *physica status solidi (a)*, 203, 12, 3076-3080, 2006b
- [Woods 1975] Woods and Lang, *Journal of Crystal Growth*, 28, 215, 1975

- [Woods 1990] Woods, van Wyk and Collins, Philosophical magazine B, 62, 589, 1990
- [www1] <http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/SM3uc2-3.html>
- [www2] http://fr.wikiversity.org/wiki/Introduction_%C3%A0_la_science_des_mat%C3%A9riaux/D%C3%A9fauts_dans_les_cristaux
- [www3] http://www.diamondlab.org/80-hpht_synthesis.htm
- [www4] <http://www.sumitomoelectricusa.com/products/heatsinks/sumicrystal.html>
- [Yin 2002] Yin, Li, Cui, Bai, Xu, Gong and Hao, Diamond and Related Materials, 11, 2, 268-272, 2002
- [Zhao 2010] Zhao, Islam, Daas and Sudarshan, Materials Letters, 64, 3, 281-283, 2010

Chapitre II : dispositifs et protocoles expérimentaux

Introduction

Ce chapitre vise à décrire les moyens expérimentaux et intellectuels mis en œuvre au cours de cette thèse. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD) de type « Bell Jar » utilisé pour l'ensemble des synthèses de films de diamant monocristallin. Ce réacteur, nouvelle génération, a été conçu au laboratoire et développé en partenariat avec l'équipementier PLASSYS. Nous présentons également le réacteur de dépôt chimique en phase vapeur d'un précurseur organo-métallique (OMCVD), utilisé pour l'ensemble de nos synthèses de films de platine. Ce réacteur, conçu au laboratoire de l'IMCPE à Thiais, a été amélioré au cours de cette thèse. Le système d'injection et d'évaporation du précurseur, les zones de dépôt et d'évacuation ainsi que les contrôleurs de température et de pression seront décrits. Enfin, nous présentons le réacteur de gravure à couplage inductif (ICP) utilisé lors des traitements de surface.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous explicitons la préparation des substrats fournis par la société Sumitomo effectuée avant chaque croissance homoépitaxiale de diamant et exposons également les paramètres clés de la croissance du diamant et du dépôt de platine.

Enfin, les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser le plus largement possible les monocristaux élaborés au cours de cette thèse sont décrites. On peut citer en particulier des techniques d'observation telles que la microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (DICM) et la microscopie confocale à balayage laser (MCBL) qui se sont révélées particulièrement adaptées à l'observation de la morphologie des films et des défauts de surface, ainsi que le modèle de croissance utilisé comme moyen de caractérisation des cristaux de diamant homoépitaxiés. Différentes techniques utilisées en collaboration avec d'autres laboratoires telles que la cathodoluminescence (CL, au sein du Groupe d'Etude de la Matière Condensée), la microscopie électronique en transmission (MET, au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales), la biréfringence (au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique), nous ont permis d'observer directement les dislocations et sont également détaillées.

I. Réacteur de croissance de diamant

Tous les monocristaux de diamant ont été synthétisés au sein du réacteur BJS150. Cette machine est le résultat des travaux de recherche menés au laboratoire (entre 1990 et 2007) sur la conception de réacteur à plasma, d'analyses spectroscopiques du plasma, de modélisation des plasmas et de la simulation électromagnétique ([Gicquel 1993], [Gicquel 1994], [Gicquel 1996], [Gicquel 1998], [Gicquel 2001], [Hassouni 1996], [Hassouni 1999], [Silva 1996], [Silva 2007], [Silva 2010]). En particulier, l'optimisation de la cavité micro-onde du réacteur Bell Jar conçu en 1990 a permis d'améliorer l'homogénéité des films de diamant polycristallin et de compter une plus haute densité de puissance ce qui favorise la production des espèces précurseurs au dépôt ([Silva 2009], [Hassouni 2010]). Ce réacteur a vu

le jour en 2007 grâce à la collaboration entre l'entreprise PLASSYS et notre laboratoire. Il nous permet d'élaborer de manière routinière des films de diamant de très haute pureté cristalline, et d'atteindre des vitesses de dépôt relativement élevées (jusqu'à plusieurs dizaines de microns par heure).

I.1 Description générale

Au sein de notre laboratoire deux générations de réacteurs ont été conçues et développées : les réacteurs de type « bell jar » (BJ) dont l'enceinte de dépôt est constituée d'une cloche en quartz et les réacteurs de type « métallique ». Ces réacteurs présentent une très bonne corrélation entre la structure du champ électrique dans la cavité à vide et la forme du plasma obtenu à basse pression (25 mbar – 120 mbar). Cependant, la première génération de réacteurs BJ développée au laboratoire en 1990 par Alix Gicquel, ne permettait pas de travailler à très haute densité de puissance. En effet, une augmentation de la densité de puissance micro-onde entraînait un échauffement de plus en plus important de toutes les parois (et des joints), comme le confirme l'imagerie thermique présentée Figure II- 1. Et pour des pressions supérieures à 150 mbar, cet échauffement du réacteur rendait impossible des dépôts de longue durée sans contamination par l'azote liée à des fuites résiduelles.



17 W/cm³



70W/cm³

Figure II- 1 : images obtenues au moyen d'une caméra thermique du réacteur à cloche en quartz pour différentes densités de puissance et illustrant ainsi le phénomène d'échauffement qui a lieu à ces hautes densités de puissance [Duten 2000].

Différentes stratégies ont alors été proposées pour éviter ces échauffements, tels que l'emploi de plasma pulsé ([Duten 2000], [Duten 2002]) ou l'utilisation d'une double paroi dans le cas d'un réacteur métallique. Ce dernier réacteur a été conçu par A. Gicquel en 1994 et mis en fonction en 1998 par J. Achard, et est aujourd'hui couramment utilisé au LSPM pour élaborer des monocristaux de haute qualité et de haute pureté. Sur la base du réacteur BJ de 1990, des modèles du plasma (K. Hassouni et al.) validés expérimentalement (A. Gicquel et al), de l'optimisation de la cavité micro-onde (F. Silva et al.) et enfin des compétences en vide de la société Plassys, le réacteur BJS 150 a été créé. Un plasma de 2 pouces de diamètre plus homogène que précédemment est ainsi obtenu.

Le réacteur BJS 150 (automate de contrôle, enceinte de dépôt, générateur micro-ondes, ventilateur) est représenté sur la Figure II- 2.

Le lancement d'une synthèse de diamant est entièrement géré par ordinateur via le logiciel PBS (Plassys Bestek SAS). On peut ainsi aisément programmer des recettes de croissance pour s'assurer une reproductibilité des dépôts. L'enregistrement automatique des différents paramètres (pression, puissance, température de l'échantillon, débit des gaz,...) nous permet un suivi complet du processus.

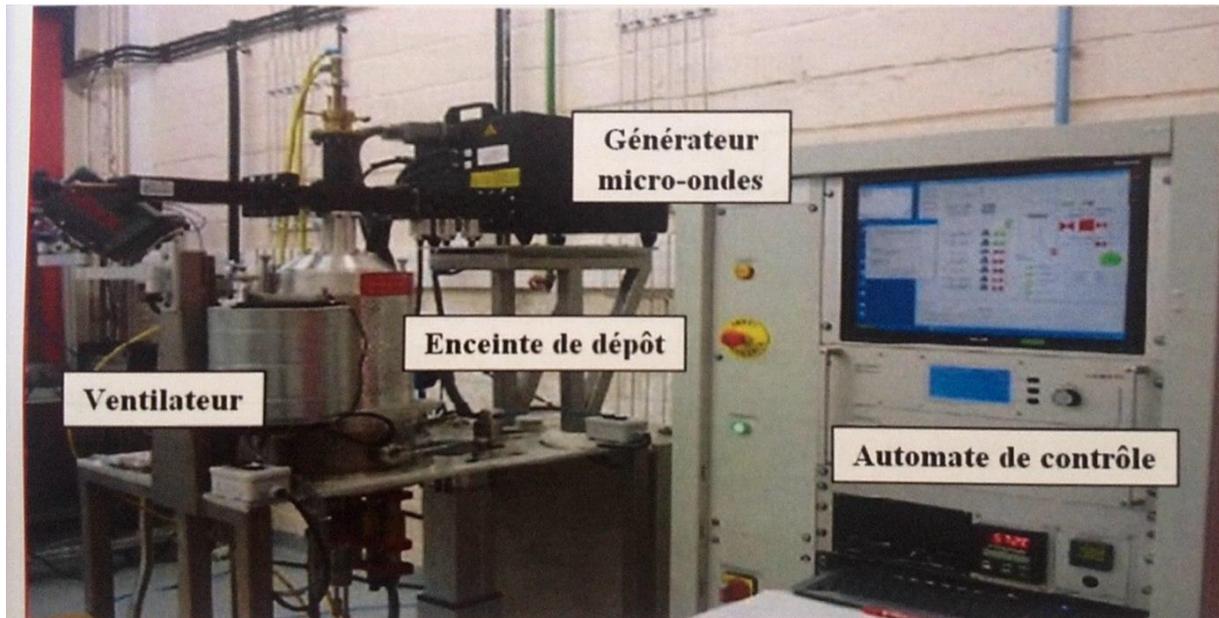
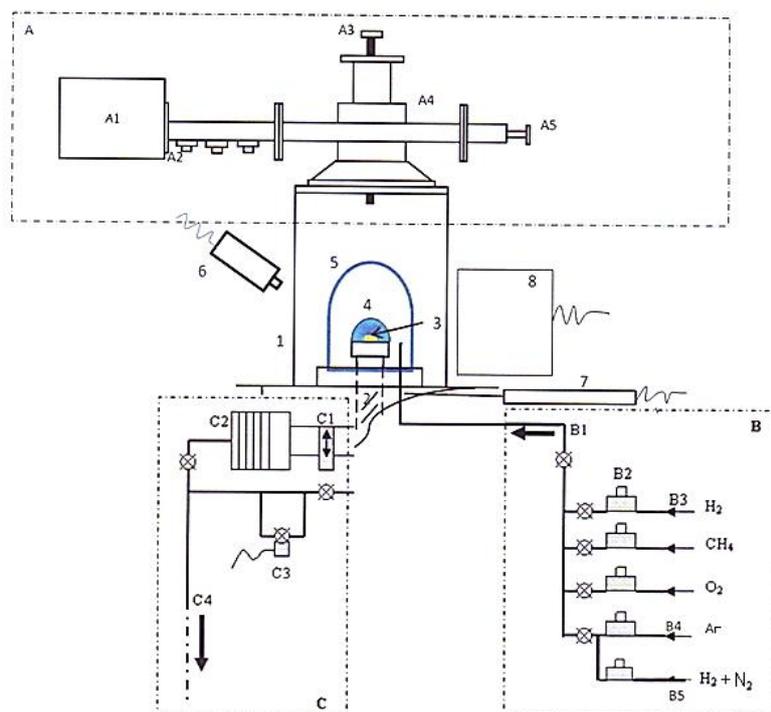


Figure II- 2 : photographie du réacteur BJS 150 de dépôt de diamant utilisé lors de cette thèse (Photo-LSPM).

Un schéma détaillé de l'ensemble des éléments constitutifs de l'appareillage est montré sur la Figure II- 3. Comme tous les réacteurs du LSPM, le BJS 150 est équipé d'un porte-substrat refroidi de 2 pouces de diamètre. Cette spécificité permet de découpler la température du substrat des caractéristiques du plasma (pression, puissance). En cours de procédé, sa position peut être aisément et précisément translatée afin d'assurer l'ajustement nécessaire entre la surface de l'échantillon et le plasma. L'ouverture du réacteur pour les opérations de chargement et de déchargement, est rendue particulièrement simple avec l'utilisation d'un vérin actionnable à l'aide d'un bouton poussoir.



1. Cavité résonnante en aluminium
2. Porte-échantillon refroidi par eau et ajustable en hauteur
3. Substrat de diamant
4. Plasma
5. Cloche en quartz
6. Pyromètre bichromatique
7. Jauges de pression (capacitive + Pirani)
8. Ventilateur (refroidissement de la cloche)

A Dispositif de couplage des micro-ondes

A1. Tête magnétron à 2,45GHz alimentée par un générateur pulsable (Sairem 6kW)

A2. Adaptateurs d'impédance

A3. Antenne de couplage refroidie par eau

A4. Guide d'onde

A5. Piston court-circuit

B. Panneau de gaz

B1. Entrée des gaz par vannes pneumatiques

B2. Débitmètres massiques

B3. Hydrogène purifié par un diffuseur de palladium

B4. Débitmètre massique d'Argon

B5. Mélange d'hydrogène et d'azote (1000ppm)

C Système de pompage

C1. Vanne à tiroir

C2. Pompe turbomoléculaire

C3. Contrôle de pression par électrovanne asservie

C4. Pompage primaire par pompe sèche à spirales

Figure II- 3 : schéma détaillé du réacteur de dépôt de diamant de type Bell jar et des différents éléments qui le constituent.

I.2 Description des éléments du réacteur de croissance

1.2.1 Générateur micro-onde

Le générateur micro-onde utilisé est de marque SAIREM. La fréquence de travail est de 2,45 GHz et la puissance maximale pouvant être atteinte est de 6 kW. Celui-ci peut fonctionner en mode pulsé (de 10 à 100% de sa puissance) jusqu'à 1000 Hz, ou en mode continu (de 10 à 100% de sa puissance). Une entrée (0 - 10 V) permet de commander le générateur par le biais d'un ordinateur de commande. La puissance réfléchiée ne dépasse pas 2 % de la puissance incidente, grâce à l'optimisation de la cavité micro-onde et donc du bon couplage plasma - champ électrique.

1.2.2 Contrôle de la température de dépôt

La température de dépôt est un élément majeur pour la croissance CVD. C'est pourquoi, il est important d'avoir une mesure précise de la température du substrat au cours de la croissance. Le système est doté d'un pyromètre bichromatique de marque Williamson dont les longueurs d'onde sont situées autour de 2 μm de manière à limiter l'influence du plasma sur la mesure. De plus, le système de refroidissement par circulation d'eau du porte-substrat nous permet de maintenir la température du substrat dans une plage de valeurs comprises entre 700 et 1000°C. Pour des puissances de travail modérées, où le refroidissement est excessif, l'introduction de barrettes en alumine de diamètre variable entre l'échantillon et le porte-substrat permet de moduler la température à la valeur désirée.

1.2.3 Contrôle du vide de l'enceinte et pureté des gaz

Le but de cette thèse consiste à réduire la quantité de défauts cristallins au sein de monocristaux de diamant destinés à des applications en électronique de puissance. Il est donc fondamental de limiter autant que possible l'incorporation d'impuretés dans l'enceinte de dépôt, et de facto dans la phase gazeuse. Avant chaque croissance, un pompage secondaire est réalisé au moyen d'une pompe turbomoléculaire jusqu'à atteindre un vide limite proche de 1.10^{-7} mbar. De plus, la contamination pouvant provenir des précurseurs gazeux eux-mêmes, un système de purificateur d'hydrogène (dispositif à membrane de palladium), gaz majoritaire dans la décharge, est utilisé pour obtenir une pureté N90 (i.e pur à 99,9999999 %). Les autres gaz utilisés lors de nos croissances ont également été choisis avec le taux de pureté le plus élevé disponible sur le marché (pureté N60). Enfin, de manière régulière des courbes de remontée de pression (consistant à procéder au pompage du réacteur jusqu'à un vide poussé pour ensuite observer à quelle allure le vide évolue après arrêt du pompage) et des tests de fuites (à l'hélium) sont réalisés afin de détecter toute présence de micro-fuites sur le réacteur.

I.3 Croissance de diamant : éléments clés

Dans cette section, nous allons exposer la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PECVD) et le mécanisme de dépôt de diamant. De plus, à la fin de cette présentation, les éléments clés du procédé sont résumés.

Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste en une réaction chimique, dont les produits provoquent un dépôt de matière sur la surface d'un solide. Lors de la croissance de diamant par PECVD (Figure II- 4), on utilise un mélange gazeux qui comporte à la fois des espèces carbonées nécessaires à la formation de diamant et des espèces qui permettront d'attaquer préférentiellement le graphite et le carbone amorphe par rapport au diamant. Le précurseur carboné peut être généré à partir d'un hydrocarbure (CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}\dots$), d'un oxyde de carbone (CO , CO_2), ou encore de différents alcools, éthers et cétones. Pour attaquer le graphite (qui s'est déposé en même temps que le diamant), on utilise l'hydrogène atomique mais d'autres espèces comme l'oxygène atomique, les fluorures ou les radicaux hydroxyles sont également efficaces. Le mélange gazeux le plus couramment utilisé pour le diamant CVD est CH_4/H_2 .

Ensuite, la phase gazeuse est activée pour initier les réactions qui produisent les espèces réactives. Au LSPM, on utilise une décharge microonde. L'énergie fournie aux espèces gazeuses chauffe le gaz à des températures qui atteignent quelques milliers de Kelvin ce qui conduit à la dissociation des espèces moléculaires. Les fragments réactifs participent à un jeu complexe de réactions chimiques avant d'interagir avec la surface du substrat. Les espèces peuvent alors s'adsorber, réagir avec la surface et/ou se désorber ou bien encore diffuser sur la surface avant de rencontrer un site réactionnel approprié.

La surface sur laquelle se déroule la croissance est portée à des températures généralement supérieures à 500°C pour ne pas favoriser le dépôt de carbone amorphe et inférieures à 1400°C pour empêcher la graphitisation du film. La gamme de température généralement utilisée au LSPM est comprise entre 700°C et 1000°C ce qui peut nécessiter de chauffer ou de refroidir le substrat par un système indépendant de celui d'activation des gaz.

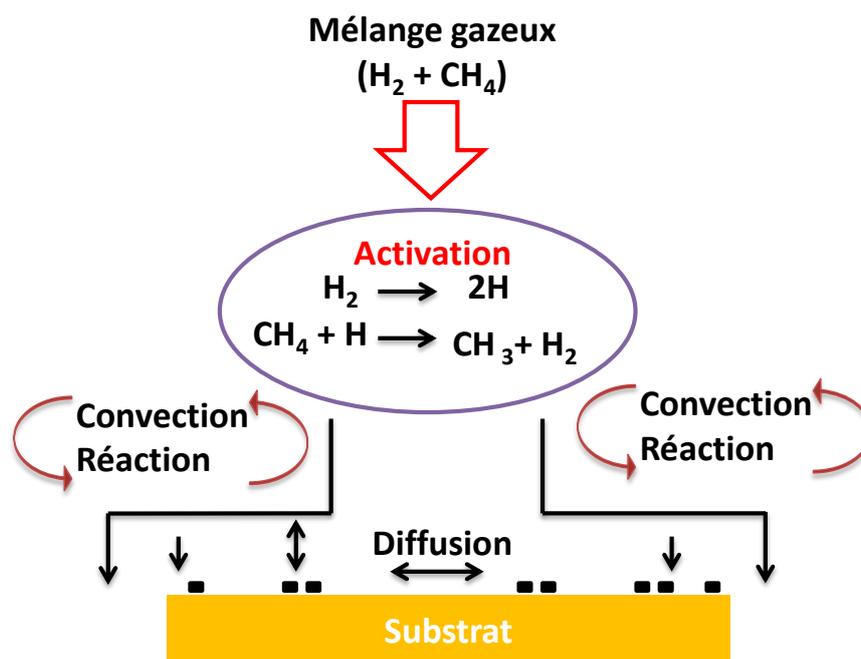


Figure II- 4 : schéma des étapes et des processus se déroulant lors de la croissance de diamant par CVD.

Note

De nombreuses études sur la chimie en phase gaz ont apporté une bonne compréhension des principaux phénomènes impliqués dans la croissance de diamant ([Gicquel 1998], [Gicquel 2001], [Gicquel 2012], [Hassouni 1998], [Hassouni 1999], [Lombardi 2003], [Lombardi 2004], [Lombardi 2005]). Dans les systèmes classiques qui utilisent un mélange gazeux H₂/CH₄, les principales espèces réactives détectées près de la surface en croissance sont l'hydrogène atomique, le radical méthyle et l'acétylène. Le mécanisme de croissance qui émerge des différentes études met en jeu des réactions successives entre l'hydrogène atomique, les radicaux méthyles et la surface. Pendant la croissance, la surface de diamant est presque entièrement saturée par des atomes d'hydrogène, ce qui limite le nombre de sites pouvant former des doubles liaisons C=C. Lorsqu'un atome d'hydrogène arrache un atome H de la surface pour former H₂, il crée un site réactif sur la surface. Ce dernier a toutes les chances d'être neutralisé par un hydrogène atomique et de retourner à son état initial, mais occasionnellement, un radical méthyle peut s'y adsorber, ajoutant ainsi un groupement CH₃ en configuration sp³ sur la surface du cristal. Une réaction consécutive assistée par l'hydrogène atomique permet à ce groupement de s'incorporer au cristal de diamant. Ainsi, le rôle de l'hydrogène atomique est multiple :

- il est l'espèce réactive majoritaire de la phase gazeuse et y contrôle les réactions chimiques.
- il permet d'empêcher la formation de graphite en saturant les liaisons entre les atomes de carbone de surface.

- il active la surface de diamant en générant des liaisons pendantes.
- il grave le graphite éventuellement formé (vitesse de formation environ 30 fois plus élevée que celle du diamant).

Il faut noter que ce mécanisme est une description très simplifiée de la croissance de diamant par CVD, les mécanismes exacts dépendent de la chimie de la phase gaz, du réacteur et de la nature de la surface de diamant...

Dépôt d'une couche de diamant : éléments clés

Les travaux successifs menés au laboratoire sur la croissance du diamant ont permis d'affiner la gamme des différents paramètres nécessaires à l'obtention d'un film CVD d'excellente qualité ([Achard 2005], [Achard 2007], [Tallaire 2005b], [Tallaire 2005a], [Brinza 2009]). Ces éléments clés pour une croissance de diamant réussie sont les suivants :

- ❖ La température de l'échantillon doit être située entre 850 et 900°C. En conséquence, il est important de veiller à ce que le substrat de diamant reste tout au long du processus dans cette plage de température.
- ❖ Le pourcentage de méthane qui représente le flux massique de ce gaz divisé par le flux massique total injecté dans la décharge (pour rappel, le gaz majoritaire dans la décharge est l'hydrogène). Celui-ci doit être compris entre 4-8% du flux total injecté dans le plasma.
- ❖ La densité de puissance micro-onde qui correspond à un couple pression / puissance de manière à garder un volume de plasma constant, doit être située entre (185mbar/ 2800W) et (400 mbar / 6000W).

II. Réacteur de dépôt de platine

Au cours de cette thèse, tous les dépôts de platine ont été réalisés au sein du réacteur MOCVD. Cette machine a été initialement conçue au laboratoire ICMPE à Thiais, par Pascal Doppelt en 1990. Mais ce n'est qu'en 2007 que ce réacteur est déplacé au LSPM. Ce réacteur fonctionnait au début de ma thèse avec le système d'injection INJECT conçu par la société JIPELEC. Aujourd'hui, après l'acquisition d'un nouveau système d'injection (Vapbox 500) nous avons utilisé un système développé par la société KEMSTREAM, avec laquelle nous avons été partenaires dans le cadre du projet ANR « FACTOR 10 ». Ce réacteur de dépôt nous permet d'élaborer de manière routinière des couches minces de platine de haute pureté, et d'atteindre des vitesses de dépôt relativement élevées (de 3 à 5 nm par minute). En outre, la collaboration avec cet équipementier, spécialiste reconnu dans la conception de systèmes d'injection et de vaporisation « flash », a permis d'améliorer notablement l'efficacité du dépôt.

II.1 Description générale

Au sein de notre laboratoire, plusieurs types de réacteurs CVD sont disponibles pour réaliser le dépôt de différents matériaux. Initialement développés à Paris à l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles) et au CECM (Centre d'Etude de Chimie Métallurgique) à Vitry-sur-Seine, ces machines sont aujourd'hui dédiées exclusivement au dépôt d'un précurseur unique, afin d'éviter toute contamination croisée. Les dépôts réalisés peuvent être métalliques ou constitués d'oxydes s'ils sont effectués en présence d'oxygène, ou de nitrure en présence d'ammoniac. Ils peuvent être simples, lorsqu'ils sont formés d'un seul métal comme dans le cas du cuivre ou du platine, ou plus complexes dans le cas des alliages ou d'oxydes mixtes.

Par conséquent, le montage des réacteurs diffère de par la spécificité du précurseur utilisé. Ainsi, deux techniques de dépôt auraient pu être utilisées : l'une équipée d'un bulleur et l'autre d'un injecteur. Dans notre cas, nous avons utilisé le système muni d'un injecteur pour les raisons suivantes :

- ✓ Un meilleur contrôle de la quantité de platine introduit
- ✓ Une facilité de mise en œuvre
- ✓ Temps de chauffage réduit (pour le cas des précurseurs peu stables thermiquement)
- ✓ Contrôle du temps d'injection

Dans le cas où la stabilité du précurseur en solution est insuffisante, l'utilisation du système de bulleur est préférable.

Le réacteur de dépôt MOCVD utilisé dans le cas du platine (zone d'injection et d'évaporation, enceinte de dépôt, zone d'évacuation, zone de contrôle) est représenté Figure II- 5.

Le lancement du dépôt de couche mince de platine est partiellement géré par ordinateur via le logiciel Vapsoft, développé par la société KEMSTREAM. Ce software permet de programmer des recettes de croissance et ainsi de s'assurer une reproductibilité des dépôts. L'enregistrement automatique des différents paramètres (fréquence d'injection, temps d'ouvertures des injecteurs, durée de l'injection, contrôle du débit de gaz) permet un suivi complet du processus.

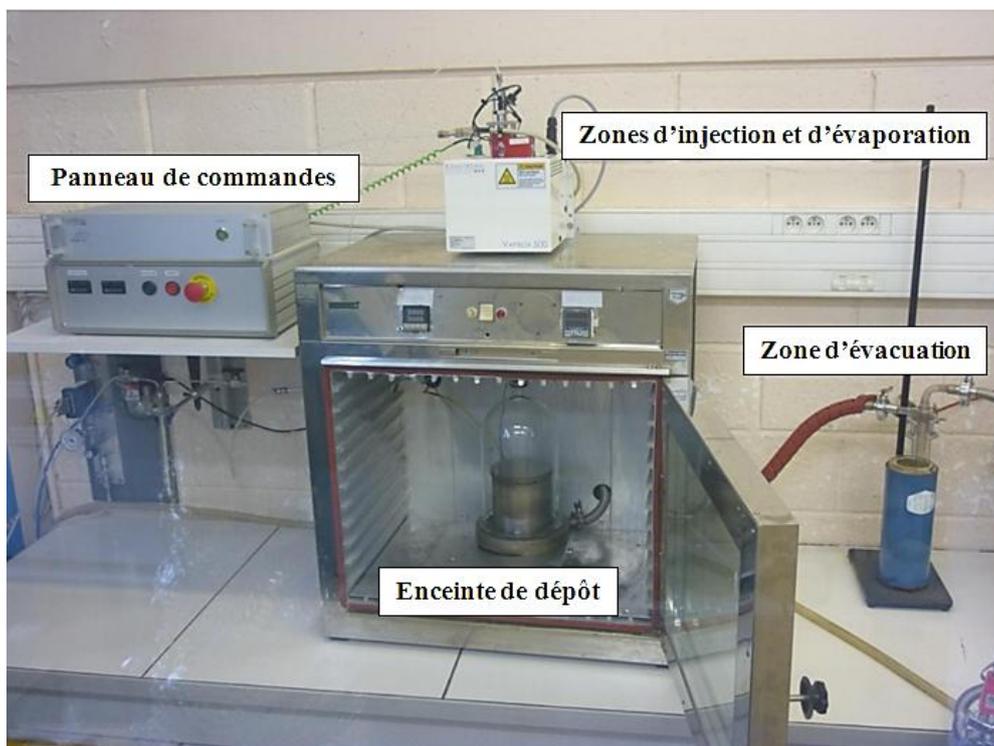


Figure II- 5 : photographie du réacteur de dépôt MOCVD utilisé lors de cette thèse (Photo – LSPM).

Un schéma détaillé de l'ensemble des éléments constitutifs de l'appareillage est montré Figure II- 6. Comme tous les réacteurs MOCVD, le montage du réacteur de dépôt peut se diviser en trois zones : le système d'injection et d'évaporation du précurseur, la chambre de dépôt, la zone d'évacuation.

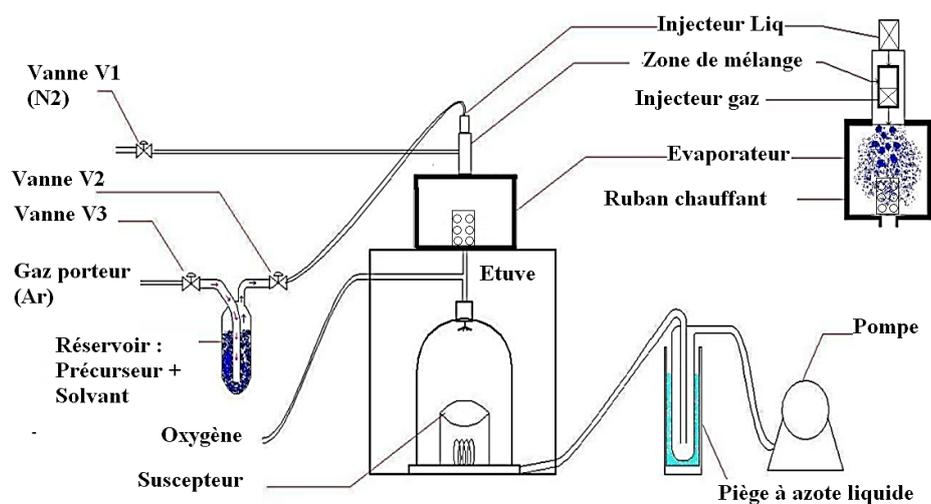


Figure II- 6 : schéma détaillé du réacteur de dépôt de platine.

II.2 Description des éléments du réacteur de dépôt MOCVD

II.2.1 *Systèmes d'injection et d'évaporation du précurseur*

Système d'injection JIPELEC

Le premier montage utilisé lors de ma thèse est doté d'un système d'injection commercialisé par la société JIPELEC. Ce système comprend trois parties principales : le réservoir, l'injecteur, et l'évaporateur.

L'injecteur est un injecteur de voiture (Figure II- 7a), initialement utilisé pour injecter de l'essence dans les carburateurs avec une bonne reproductibilité ($\pm 2\%$). Le débit d'injection est contrôlé par une micro-électrovanne reliée à un panneau de contrôle (Figure II- 7b). En pratique, on peut faire varier le volume d'injection de 2 à 50 μl selon le temps d'ouverture de la micro-vanne (de 0.5 ms à 12 ms), de la pression dans le réservoir (où se trouve le précurseur en solution) et de la viscosité du liquide. La fréquence d'injection est réglable entre 0.1 Hz et 50 Hz, ce qui correspond à un débit (de précurseur) compris entre 0.7 ml et 5 litres par heure. Initialement le précurseur en solution dans un solvant était introduit dans un réservoir puis amené vers l'injecteur par un flux d'azote (Figure II- 1c). Une fois au niveau de l'injecteur, et après réglage des conditions d'injection au niveau du panneau de contrôle, le précurseur était alors injecté dans l'évaporateur. Cet évaporateur en verre était préalablement chauffé à la température d'évaporation du précurseur (à l'aide d'un ruban chauffant) : les vapeurs étaient ensuite dirigées par le gaz vecteur vers la chambre de dépôt.

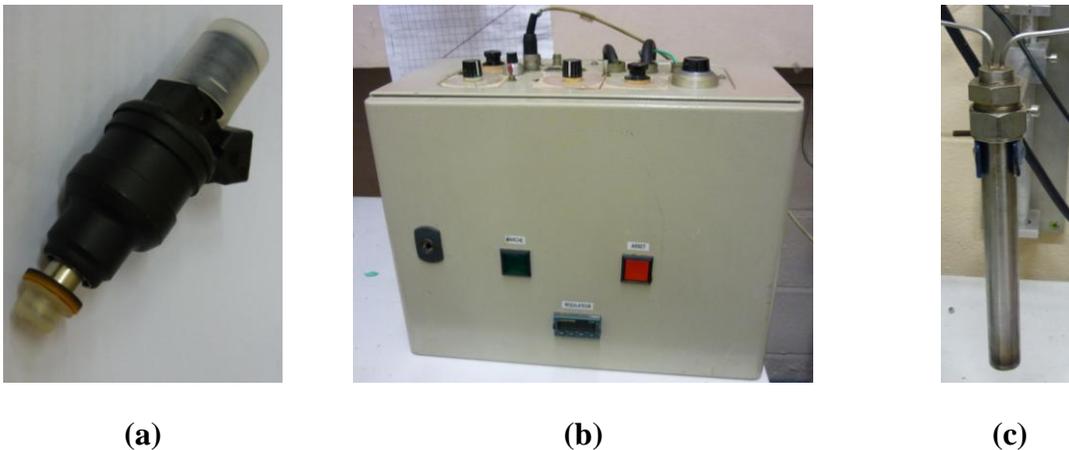


Figure II- 7 : système d'injection JIPELEC : injecteur de type Bosch (a), panneau de contrôle (b) et réservoir contenant le précurseur en solution (c).

Système d'injection Vapbox

Le réacteur de dépôt MOCVD est aujourd'hui équipé du système d'injection Vapbox 500, commercialisé par la société KEMSTREAM. Ce système se divise en trois parties : les boîtiers de commande, les injecteurs, et la chambre d'évaporation. La zone d'injection et d'évaporation (illustrée Figure II- 8) est constituée d'un injecteur de liquide, d'une zone de mélange, d'un injecteur de mélange et d'une chambre d'évaporation : ce système optimisé produit une évaporation dite « flash », permettant d'éviter la dégradation du précurseur. Le processus d'évaporation est en effet facilité par la différence de pression (intentionnelle) entre la ligne de liquide et de mélange. De plus, au sein de la chambre d'évaporation, un tube inoxydable percé de trous micrométriques constitue le seul point de passage de la vapeur vers la zone de dépôt, évitant ainsi tout risque de dépôt de gouttelettes (solution non évaporée) sur nos échantillons situés dans la verticale. Enfin, le processus d'injection et le flux de gaz sont entièrement gérés par ordinateur via le logiciel Vapsoft. Les recettes de dépôt (et de nettoyage du système) nous assurent la reproductibilité des dépôts et le suivi en direct des différents paramètres (temps d'ouverture des injecteurs, fréquence d'injection, flux des gaz).

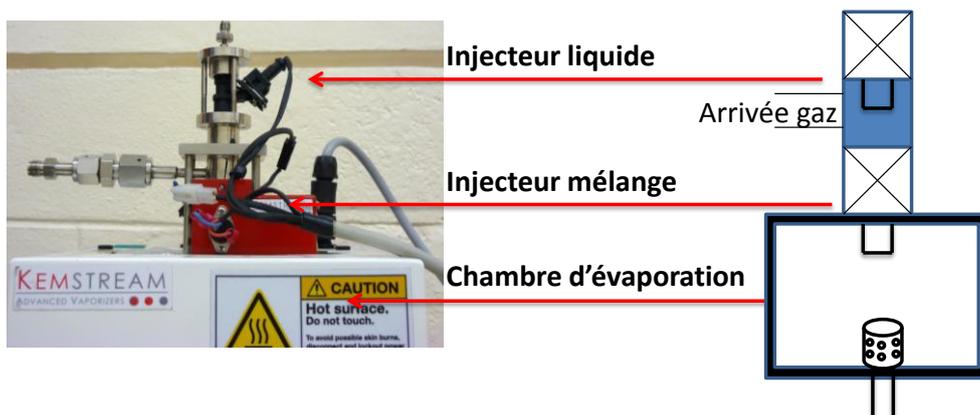


Figure II- 8 : système d'injection et d'évaporation (Vapbox) installé sur le réacteur MOCVD (Photo LSPM).

II.2.2 Zone de dépôt

Après injection et évaporation du précurseur, les vapeurs se retrouvent en sortie de la chambre d'évaporation dans la zone de dépôt. Celle-ci est constituée d'une étuve dans laquelle se trouve une cloche en verre déposée sur un bâti en acier inoxydable et est présentée Figure II- 9. Le choix du verre comme matériau pour la cloche permet l'observation directe du processus de dépôt. Celle-ci recouvre un suscepteur qui est une plaque en acier inoxydable chauffée par une résistance électrique. Afin de mesurer et réguler la température de dépôt, un thermocouple est placé à l'intérieur du bâti et est en contact avec le suscepteur. L'enceinte de la cloche de verre est maintenue sous vide primaire et à une température adéquate pour que le précurseur reste sous forme gazeuse lors de son passage dans la chambre de dépôt. Enfin, les parois de la chambre sont chauffées afin d'éviter la recondensation des vapeurs de précurseur introduites (à une température égale à celle de l'évaporation).

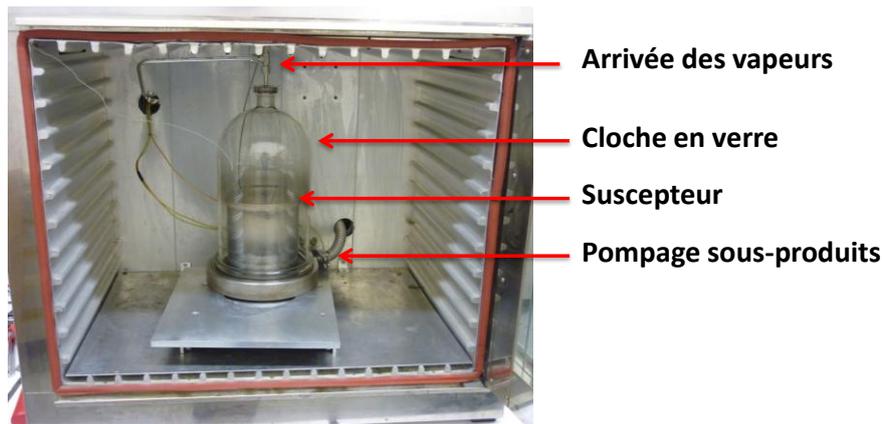


Figure II- 9 : photo de la zone de dépôt du réacteur MOCVD utilisé au laboratoire.

II.2.3 Modélisation du dépôt

La géométrie du réacteur a également son importance sur l'homogénéité du flux gazeux introduit sous la cloche. Ainsi, une mauvaise adéquation peut conduire à des vitesses de dépôt variables suivant la position du substrat sur le suscepteur. Un travail de modélisation du dépôt a de ce fait été entrepris avec la collaboration d'A. Mesbahi (doctorant au sein de l'équipe). Celui-ci a été réalisé en trois étapes : la première a consisté à recréer la configuration du réacteur de la manière la plus précise possible à l'aide du logiciel de conception assisté par ordinateur Solidworks (dimensions de la cloche, de l'entrée et de la sortie des gaz). Ensuite les paramètres de température (au niveau de la cloche, de l'enceinte et du suscepteur) et du flux gazeux (débit) ont été pris en compte. Finalement à partir de ces différents éléments et à l'aide du logiciel Ansys Fluent (dédié à la modélisation des flux gazeux) le trajet du flux gazeux au sein de la cloche a pu être modélisé. Ainsi, nous avons pu montrer qu'il n'y avait pas de zone préférentielle, comme illustré Figure II- 10. Le pompage ne perturbe pas l'écoulement du flux gazeux, le dépôt s'effectue uniquement sous l'action du gradient de température. Les substrats de diamant ont donc pu être placés de manière arbitraire sur le suscepteur.

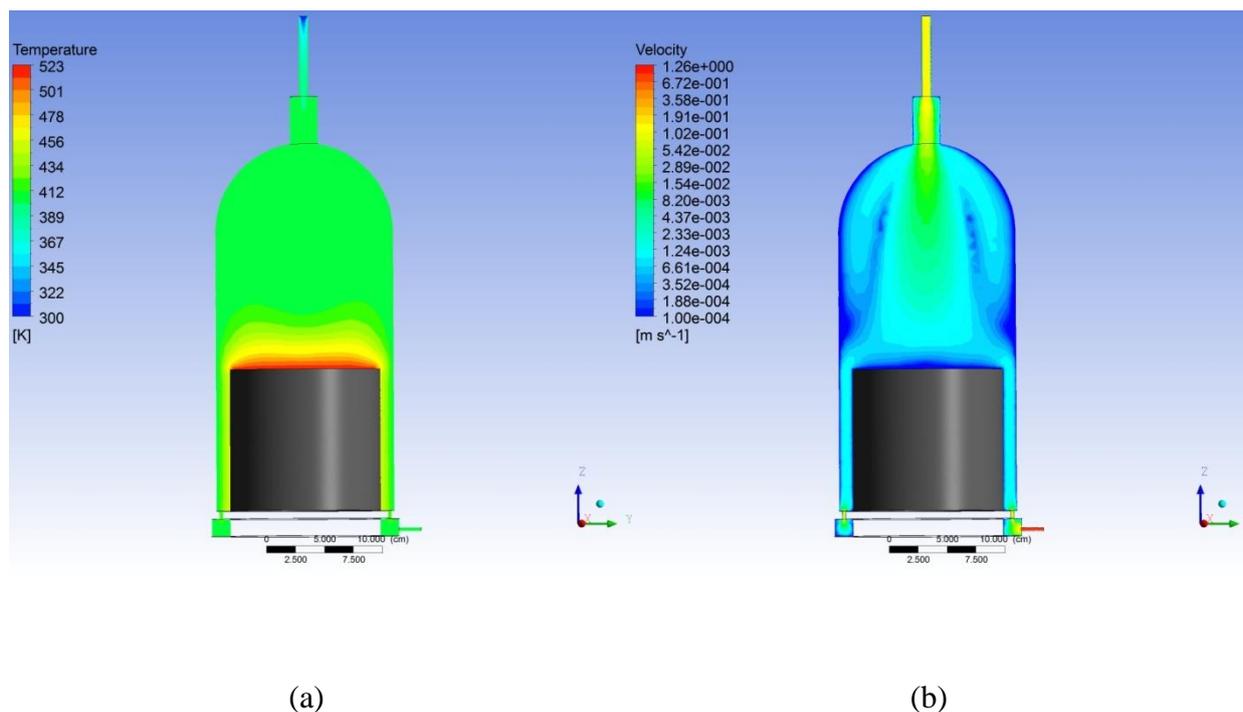


Figure II- 10 : modélisation du dépôt de platine en fonction des différentes températures relevées (a) et du flux gazeux (b) (A. Mesbahi & M. Naamoun).

II.2.4 Zone d'évacuation

La zone d'évacuation est constituée d'un piège à azote liquide, d'une jauge de pression, d'une vanne de régulation ainsi que d'une pompe primaire. Lors d'un dépôt, les sous-produits de la réaction (en phase gazeuse), sont pompés vers un piège à azote liquide où ils se retrouvent alors en phase liquide. Ce piège permet d'éviter tout endommagement de la pompe à palettes par des produits secondaires volatils et, dans certains cas, corrosifs. La pression dans le réacteur est mesurée par une jauge de pression, de type Baratron, qui est placée entre le piège et la chambre de dépôt. Il y a également une vanne de régulation entre la pompe et le piège pour assurer une pression totale dans le réacteur pendant toute la durée de dépôt.

II.3 Dépôt de platine : paramètres clés

Dans cette section, nous allons exposer la technique de dépôt chimique en phase vapeur d'un composé organo-métallique (MOCVD) et le mécanisme de dépôt de film métallique. De plus, à la fin de cette présentation, les éléments clés du procédé sont résumés.

Dépôt chimique en phase vapeur d'un composé organo-métallique

Cette technique consiste à élaborer un film mince métallique sur la surface d'un échantillon, par réactions chimiques en phase vapeur de réactif(s) ou précurseur(s) contenant les éléments nécessaires à la formation du film et activés par chauffage.

Les molécules du ou des précurseur(s) se physisorbent à la surface pour ensuite diffuser sur la surface avant de réagir. Ainsi la technique MOCVD respecte la morphologie de l'échantillon sur lequel le dépôt est effectué. Dès lors, ce procédé peut être utilisé afin

d'obtenir un film homogène sur les substrats HPHT ou couches CVD homoépitaxiées et de manière privilégiée par rapport à des techniques d'évaporation classique (du type dépôt physique en phase vapeur ou pulvérisation), comme cela est illustré Figure II- 11.

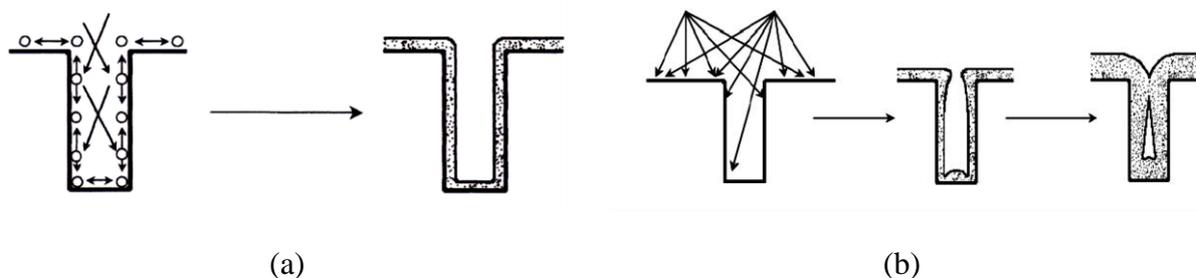


Figure II- 11 : représentation d'un dépôt réalisé par MOCVD (a) et par pulvérisation (b) dans un motif de surface.

Néanmoins, cette CVD dite « thermique » nécessite l'emploi de précurseur(s) thermiquement stables (par exemple les halogénures métalliques) car elle implique une température de dépôt assez élevée (de l'ordre de 800°C). Ceci entraîne donc une consommation importante en énergie et une incompatibilité avec des matériaux comme le verre et le plastique. C'est pourquoi, cette température a été abaissée (entre 180 et 300°C) par l'utilisation de précurseur organométallique comme le Pt54 (Figure II- 12) ou Pt-Nbd-Me₂ ([Thurier 2008], [Doppelt 2010]) dans le cas du dépôt de platine qui se décompose plus facilement.

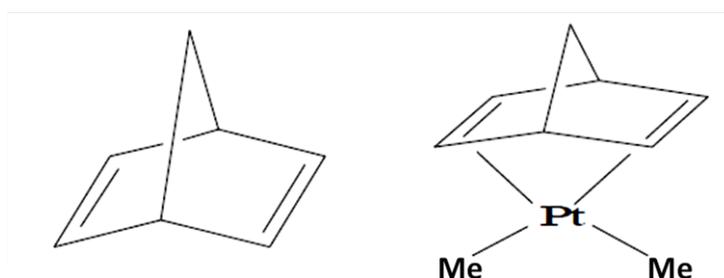


Figure II- 12 : structure moléculaire de la norbonadiène (Nbd) et du précurseur de platine utilisé (Pt 54).

Une fois sous forme gazeuse, le Pt54 est transporté vers la chambre de réaction via un gaz vecteur (azote ou argon). Ensuite, les réactifs (les molécules d'oxygène utilisé comme gaz réactif au cours du dépôt et les molécules du précurseur) traversent la couche limite localisée

entre la phase gazeuse et le substrat chauffé, c'est l'étape de diffusion. L'utilisation de l'oxygène (introduit directement au sein de la cloche) facilite la décomposition des molécules du précurseur à la surface du substrat ([Thurier 2008]). Une fois sur le substrat, ils vont s'adsorber, puis diffuser sur la surface avant de réagir pour donner le film de platine métallique.

Les principales étapes du dépôt MOCVD peuvent se résumer ainsi (Figure II- 13):

1. Introduction des réactifs en phase vapeur à proximité du substrat par convection forcée.
2. Réactions chimiques en phase vapeur (réaction en phase homogène ou parasites) Elles sont en général à éviter car elles consomment le précurseur et celui-ci ne contribue pas à la croissance.
3. Diffusion des réactifs vers la surface du substrat à travers la couche limite de diffusion du fait de l'existence d'un gradient de concentration entre la phase gazeuse et le substrat.
4. Adsorption des réactifs sur la surface du substrat par physisorption ou chimisorption.
5. Diffusion des réactifs sur la surface.
6. Réactions chimiques de surface.
7. Nucléation ou incorporation à un plan cristallin déjà existant, conduisant à la formation d'un film solide de Pt.
8. Désorption des sous-produits et des résidus de réaction qui sont évacués hors du dispositif.
9. Diffusion des sous-produits et des résidus de réaction à travers la couche limite vers la phase gazeuse.
10. Transport des sous-produits de réaction et des résidus de réaction en dehors de la chambre de réaction par convection forcée ou pompage.

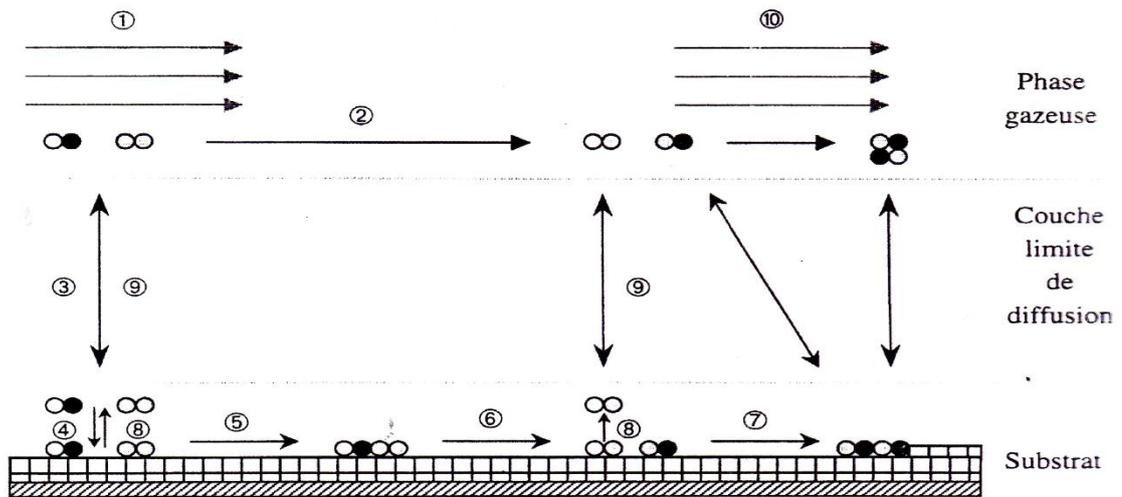


Figure II- 13 : schéma des principales étapes du procédé MOCVD thermique.

Par ailleurs, la vitesse globale du dépôt est limitée par l'étape la plus lente. En effet, il existe trois régimes limitants possibles en fonction de la température pour lesquels la vitesse de croissance est contrôlée par un phénomène spécifique. Ces régimes (Figure II- 14) se décrivent de la manière suivante:

✓ **Régime cinétique (Zone I)**

A basse température, la vitesse de dépôt est déterminée par la vitesse de la réaction de décomposition du précurseur sur la surface du substrat (adsorption ou désorption) ; elle augmente avec l'augmentation de la température de dépôt. Dans ce cas, la vitesse de croissance V_c est liée à l'énergie d'activation de croissance E_a via la loi d'Arrhenius :

$$V_c = A e^{-E_a/RT} \quad \text{Equation II- 1}$$

Où T est la température en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et A est le facteur pré-exponentiel.

✓ **Régime de transfert de masse (diffusion ou introduction du précurseur) (Zone II)**

Le régime de diffusion est repéré par une vitesse de croissance quasiment constante en fonction de la température. L'étape limitante est l'apport des espèces des précurseurs vers la surface. Dans ce cas, la vitesse de croissance dépend essentiellement du flux de précurseurs et de l'épaisseur de la couche limite.

✓ **Régime de réaction en phase homogène (zone III)**

Le régime de désorption ou de pré-réaction s'observe à hautes températures. La vitesse de croissance diminue alors avec l'élévation de la température. En fait, la désorption prématurée des réactifs de la surface du substrat ou la décomposition thermique des précurseurs provoque cette décroissance. Le film déposé est alors de très mauvaise qualité aussi bien en termes de morphologie que de pureté. De plus, la vitesse de dépôt obtenue dans ce régime est faible. Ce régime est donc à éviter.

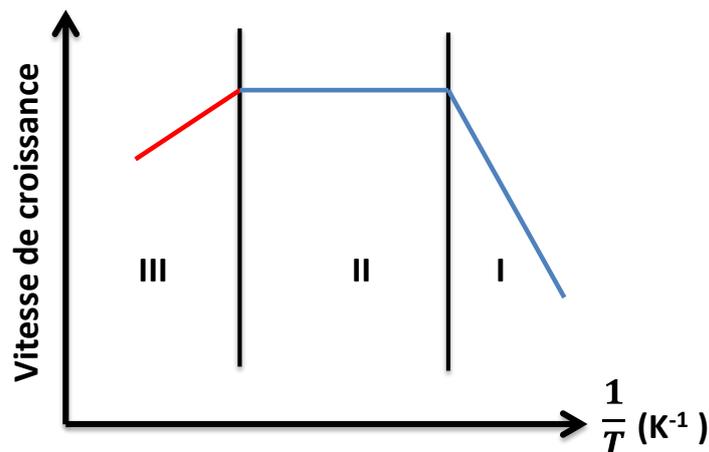


Figure II- 14 : représentation des différents régimes de croissance en fonction de la température du dépôt.

Dépôt d'un film de platine : éléments clés

Dans le cas du dépôt de platine, cette thèse et les différents stages menés au laboratoire sur le réacteur MOCVD (et avec le même précurseur organométallique) ont permis de déterminer les paramètres adéquats pour l'obtention d'un film de platine continu et de cristallin. Voici les principaux éléments à retenir :

- ✓ Le choix du précurseur organométallique est très important : celui-ci doit être volatil, réactif et stable (à température ambiante). Lors de cette thèse nous avons donc utilisé le Pt54, précurseur développé par P. Doppelt, qui répond bien à ces exigences. Cependant, il n'est pas exclu que d'autres précurseurs de platine décrit par Thurier et al. ([Thurier 2008]), puissent être utilisés et donner des résultats similaires ou proches.
- ✓ La température à l'intérieur de la chambre d'évaporation doit être située entre 80 et 100° C, pour assurer la bonne évaporation du précurseur. L'étuve doit être maintenue à une température comprise entre 110 et 130°C pour éviter toute recondensation des vapeurs du précurseur sur la cloche. Enfin, le suscepteur (et donc approximativement le substrat) doit être chauffé à une température minimale de 180°C et au maximum à 300°C. Ce gradient de

température entre la chambre d'évaporation, l'étuve et le suscepteur est essentiel au bon déroulement du dépôt.

- ✓ La pression sous la cloche doit être maintenue à quelques millibars durant tout le processus de dépôt. Aucune influence de la pression sur le processus de dépôt n'a été observée, néanmoins celle-ci doit demeurer constante au cours du dépôt.

III. Réacteurs de gravure

Lors de ce travail de thèse, deux systèmes de gravure de la surface du diamant ont été directement utilisés au sein du laboratoire. Le premier correspond au réacteur BJS 150, pour lequel une description détaillée a été donnée au paragraphe I, et au sein duquel les traitements par plasma H_2/O_2 ont été réalisés (voir chapitre suivant). Le second système est un réacteur plasma à couplage inductif (ICP) conçu par la société Corial installé en salle blanche au sein de la centrale de proximité en Nanotechnologies de Paris Nord et est décrit ci-dessous.

III.1 Description générale

Le réacteur ICP (source ICP, navette de chargement, écran de contrôle) est représenté Figure II- 15.

Le procédé de gravure de diamant est entièrement géré par ordinateur via le logiciel Corial. La programmation de recettes de gravure permet de s'assurer de la reproductibilité du processus. De plus, la sauvegarde automatique des différents paramètres (puissance RF et LF, débit des gaz, durée du traitement) nous permet un suivi complet de la gravure.

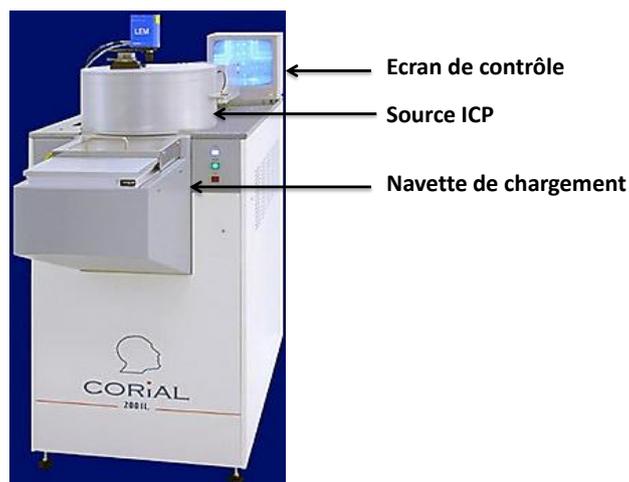
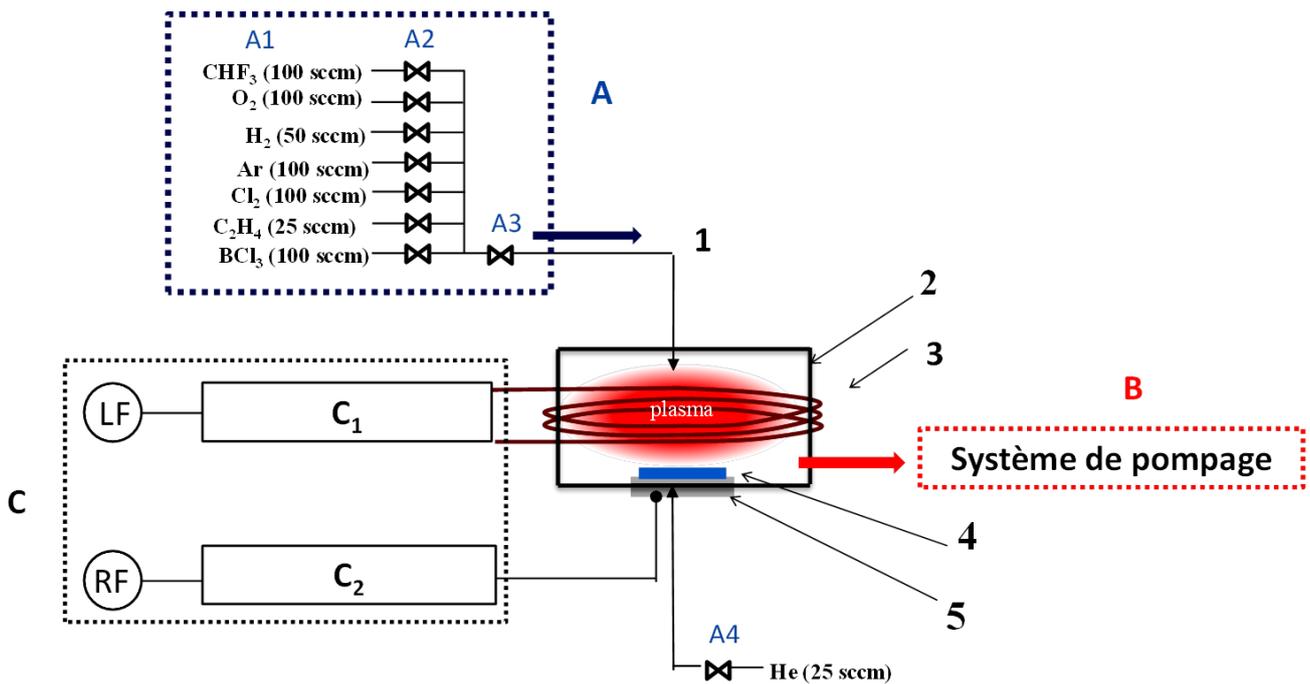


Figure II- 15 : photographie du réacteur ICP (Corial 200IL) utilisé dans le cadre de ma thèse.

III.2 Description des éléments du réacteur ICP

Lors d'un processus de gravure, le substrat de diamant HPHT ou le film de diamant CVD monocristallin est positionné au centre d'une cassette en quartz, où un wafer de silicium y est préalablement déposé. L'application d'un courant électrique à travers les spires inductives s'effectuant à l'aide d'un générateur LF (2 MHz), induit la formation d'un champ électromagnétique qui ionisera les gaz préalablement introduits dans la chambre de réaction créant ainsi le plasma. Ensuite, les différents gaz réactifs pour la gravure sont introduits. De plus, le réacteur ICP de type Corial 200IL est également équipé d'un générateur RF (13,56 MHz) pour réaliser des gravures dites « sèches » (ou RIE, reactive ion etching). Ainsi, le plasma peut également être créé au niveau de l'échantillon en appliquant une tension entre l'anode (les parois du réacteur) et la cathode (située au niveau du porte-substrat).

Un schéma détaillé de l'ensemble des éléments constitutifs de l'appareillage est donné à la Figure II- 16.



<p>1. Injection des gaz</p> <p>2. Parois du réacteur (anode)</p> <p>3. Spires inductives</p> <p>4. Cassette (en quartz) + échantillon</p> <p>5. Cathode</p> <p>A Panneau de gaz</p> <p>A1. Gaz disponibles</p> <p>A2. Débitmètres massiques</p> <p>A3. Entrée des gaz par vannes pneumatiques</p> <p>A4. Débitmètre massique d'hélium (He)</p>	<p>B Système de pompage</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Vanne à tiroir ✓ Pompe turbomoléculaire ✓ Contrôle de pression par électrovanne asservie ✓ Pompage primaire par pompe sèche à spirale <p>C. Dispositif de couplage des micro-ondes</p> <p>C1. Générateur ICP et adaptateurs d'impédance ($f = 2\text{MHz}$)</p> <p>C2. Générateur RF et adaptateurs d'impédance ($f = 13,56\text{ MHz}$)</p>
---	---

Figure II- 16 : schéma détaillé du réacteur de gravure de type Corial 2001 et des différents éléments qui le constituent.

IV. Protocole expérimental pour la croissance de diamant CVD

Le substrat HPHT est un élément essentiel de la croissance homoépitaxiale de diamant c'est pourquoi sa préparation post-croissance doit être réalisée avec minutie. En effet, le choix du substrat et l'utilisation de prétraitements avant croissance sont indispensables à l'obtention de films de diamant monocristallin à densité de défauts réduite. Dans ce paragraphe, l'ensemble du protocole expérimental sera détaillé.

IV.1 Préparation des substrats

IV.1.1 Nettoyage des substrats

Avant chaque dépôt, les substrats HPHT sont nettoyés suivant le mode opératoire suivant :

- 1) Nettoyage à l'eau régale pendant une heure : solution composée de 9 ml d'HCl (37%) et de 3 ml d'HNO₃ (65%)
 - ⚠ A réaliser avec précaution (gants, lunettes, blouse et sous hotte aspirante)
 - ⚠ Nettoyage à l'eau distillée (2 bains successifs)
 - 2) Bain à ultrasons dans l'acétone (10 min)
 - 3) Bain à ultrasons dans l'isopropanol (10 min)

Le premier nettoyage a pour effet de dissoudre les particules métalliques liées aux catalyseurs utilisés lors de la croissance HPHT (Co et/ou Ni) qui peuvent être présentes à la surface des substrats. Les bains successifs à l'eau distillée permettent de nettoyer l'acide restant sur la

surface de l'échantillon. Enfin, le premier bain à l'acétone dégraisse la surface tandis que le second à l'isopropanol parachève le nettoyage.

IV.1.2 Choix de la face de dépôt de diamant

La face cristalline sur laquelle le dépôt de diamant va se dérouler doit être choisie de façon à limiter au maximum l'apparition de défauts et de contraintes durant la croissance (et ainsi éviter toute rupture des films CVD). Or, le procédé de croissance HPHT ne permet pas d'éviter la croissance de plans cristallins différents. Après découpe du cristal, différents secteurs de croissance sont présents. Ils entraînent une forte différence de concentrations d'impuretés (essentiellement de l'azote) d'une région à une autre de l'échantillon [Welbourn 1996]. Il est donc nécessaire de sélectionner la face cristalline présentant préférentiellement un monosecteur.

Afin de déterminer les faces ne présentant qu'un seul secteur de croissance, nous utilisons le diagnostic Diamond ViewTM (qui sera décrit en détail au paragraphe V.1). Cet équipement nous permet d'observer la luminescence du matériau liée à la présence d'impuretés et ainsi sélectionner la face adéquate au dépôt de diamant. Comme illustrée sur la Figure II- 17(a), une face monosecteur présentera une image homogène en luminescence, au contraire d'une face possédant différents secteurs de croissance Figure II- 17(b).

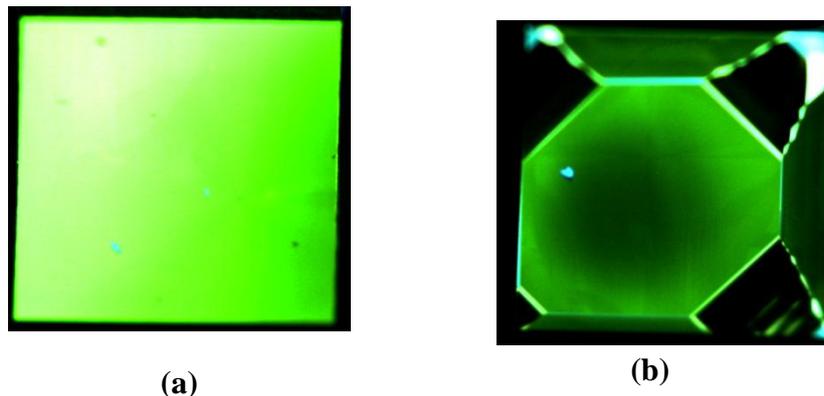


Figure II- 17 : photos de luminescence par Diamond ViewTM. (a) Face constituée d'un seul secteur de croissance, (b) face avec plusieurs secteurs de croissance.

IV.1.3 Traitements de surface

Avant de commencer le processus de croissance homoépitaxiale de diamant, chaque substrat est exposé à un plasma de gravure H_2/O_2 (avec 2% d'oxygène) pendant environ une heure et demi. Cette étape, qui a l'avantage de pouvoir être réalisée *in situ* dans le réacteur de diamant, permet en partie de retirer la couche écrouie de la surface de l'échantillon. Cette couche écrouie due à l'étape de polissage et contenant une quantité importante d'impuretés et de défauts, est donc éliminée ([Volpe 2009], [Naamoun 2012]). Ce type de traitement a été mis en place au cours de la thèse d'A. Tallaire ([Tallaire 2004], [Tallaire 2005a]). Au cours de

mon travail de thèse, une nouvelle méthode reposant sur l'utilisation d'un réacteur ICP/ RIE a été développée : ces deux traitements de surface seront présentés en détail dans le chapitre III.

V. Caractérisation des couches de diamant et des films de platine

V.1 Diamond View™

Ce système d'imagerie de photoluminescence conçu par la Diamond Trading Company (DTC) et commercialisé par la GIA Instruments UK, permet d'analyser et de caractériser la luminescence des monocristaux de diamant. Equipé de puissantes lampes, le système soumet les échantillons à un faisceau UV. Ce rayonnement est filtré afin que les longueurs d'onde autour de 230 nm, i.e. les photons d'énergie proche de celle de la bande interdite du diamant (5.47 eV), soient transmises. Les échantillons de diamant se retrouvent excités et tous leurs centres luminescents émettent alors des photons qui seront collectés par l'intermédiaire d'une caméra CCD. Une photo de cet équipement installé au laboratoire est présentée Figure II- 18.

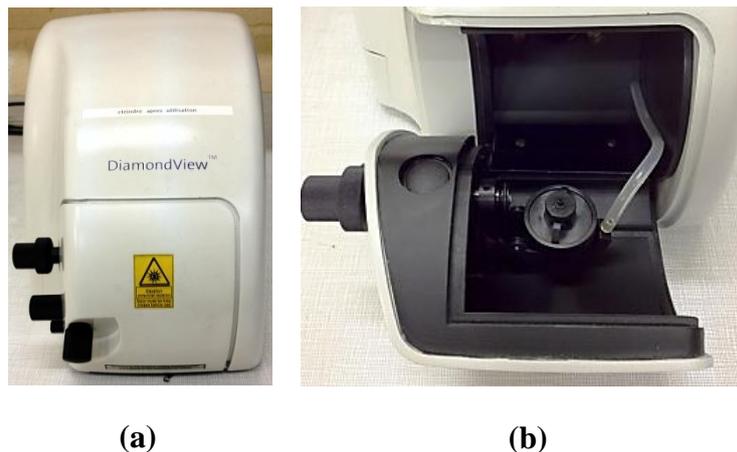


Figure II- 18 : photographie du Diamond View™ (a) et du porte-échantillon qui sert à maintenir l'échantillon au cours de l'analyse à l'aide d'un système de pompage (b).

Grâce à cet appareillage nous pouvons alors obtenir une cartographie de l'échantillon. Il permet de mettre en évidence des zones préférentielles d'incorporation de l'azote (apparition d'une luminescence orange / rouge) ou des zones avec une densité de dislocation élevée (luminescence bleue) comme cela est illustré Figure II- 19. C'est pourquoi le Diamond View™ est utilisé de manière systématique pour identifier les faces les plus favorables avant le dépôt. Après croissance, il permet d'observer la présence éventuelle de centres luminescents provenant de l'incorporation de l'azote dans les films et les zones de dislocations élevées ([Takeuchi 1999], [Willems 2011]).

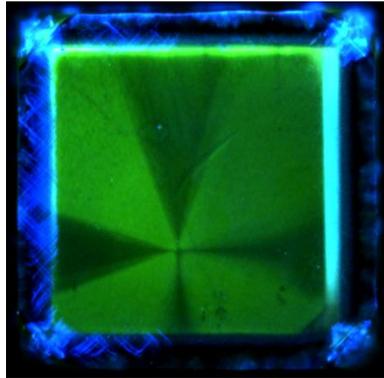


Figure II- 19 : image de photoluminescence d'un échantillon de diamant après croissance, obtenue à partir du Diamond View™, la luminescence bleue indique les zones à forte concentration de dislocations.

V.2 Microscopies

V.2.1 Microscopie optique

Afin de collecter des informations qualitatives sur la morphologie des monocristaux de diamant synthétisés et sur l'état de surface des films de platine déposés, un certain nombre de techniques a été mis en œuvre. Parmi ces différents procédés, le plus simple utilisé pour l'observation des films de diamant monocristallin est la microscopie optique à contraste différentiel interférentiel (DICM). La microscopie optique dite « traditionnelle » repose sur les contrastes d'amplitude de la lumière réfléchiée et ne permet pas d'observer de faibles variations de relief. A contrario, la DICM transforme les discontinuités présentes à la surface de l'échantillon (trou, marche...) en variation d'intensité ou d'amplitude. On obtient ainsi une topographie de l'échantillon.

Les principaux éléments constitutifs du microscope DICM sont présentés Figure II- 20. La lumière générée par une lampe au Xénon passe au travers d'un polariseur réglable (« polarizer slider »). La lumière est ensuite envoyée dans un prisme de Nomarski qui la divise en deux fronts d'onde orthogonaux (ordinaire et extraordinaire) présentant un léger décalage de phase (en rouge et en jaune dans la Figure II- 20). Par conséquent, la lumière focalisée par l'objectif à la surface de l'échantillon suit un chemin optique différent en fonction du relief de l'échantillon comme ceci est illustré Figure II- 20.

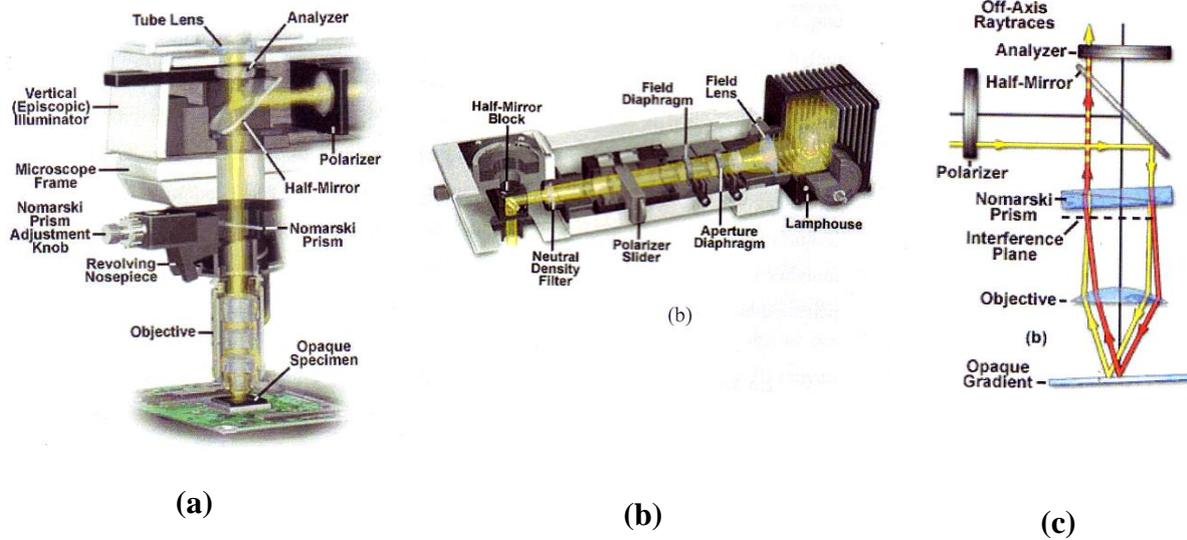


Figure II- 20 : schéma du microscope à contraste différentiel interférentiel en lumière réfléchie (a), de la source d'éclairage (b), du chemin optique parcouru par un faisceau lumineux en DICM (c).

Après réflexion, le dédoublement angulaire entre les deux composantes est compensé lorsque la lumière repasse dans le prisme de Nomarski. A la sortie de celui-ci, les fronts d'onde passent dans un deuxième polariseur (noté « analyzer » Figure II- 20) et seuls ceux parallèles au vecteur de transmission sont capables de le traverser.

Les rayonnements interfèrent alors et génèrent des fluctuations d'amplitude pour former une image DICM. On obtient alors une topographie de l'échantillon beaucoup plus contrastée qu'en microscopie traditionnelle. Ceci s'explique par le fait qu'il s'agit dans le cas d'une image DICM du résultat de figures d'interférences et non pas d'une somme algébrique des intensités réfléchies. De plus, le contraste de l'image d'interférences peut être modifié en changeant l'orientation du polariseur. A titre de comparaison, deux images à grand champ d'un même film de diamant monocristallin obtenues en microscopie traditionnelle et en microscopie DICM sont présentées Figure II- 21. Ainsi, la morphologie du film de diamant apparaît de manière beaucoup plus distincte dans une image DICM.

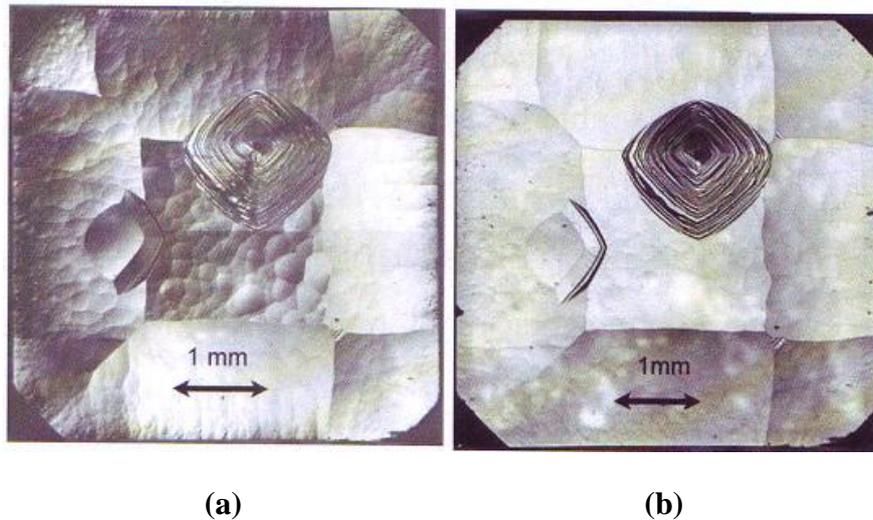


Figure II- 21 : images de la surface d'un monocristal de diamant par (a) microscopie optique à contraste interférentiel différentiel, (b) microscopie optique traditionnelle.

Au laboratoire l'équipement utilisé est un microscope Nikon Epiphot équipé d'une caméra CCD (Pixellink PLA662) et de différents objectifs (5x, 10x, 20x, 40x, 100x). Le traitement des images se fait via le logiciel LUCIA qui permet la reconstitution d'images à champ large (« Mode Grabbing ») ou encore la focalisation de surfaces très rugueuses (« 3D Focus »).

V.2.2 Microscopie confocale à balayage laser

Afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives des figures de gravure (que nous présenterons en détail au chapitre III) observées sur nos monocristaux de diamant, la microscopie confocale à balayage laser a été fortement sollicitée. Contrairement à la microscopie optique à champ large où, pour qu'une image soit nette, il faut que l'objet soit dans le plan focal du système optique (excluant ainsi l'observation d'objet épais, présentant un relief important, ou incliné par rapport à l'objectif), un microscope confocal est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ appelées « sections optiques ». En positionnant le plan focal de l'objectif à différents niveaux de profondeur dans l'échantillon, il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet comme ceci est montré Figure II- 22. L'objet n'est donc pas directement observé par l'utilisateur ; celui-ci voit une image recomposée par ordinateur. Le principe du microscope confocal a été décrit par Marvin Minsky en 1953, mais ce n'est que dans la fin des années 1980 que des modèles commerciaux sont apparus, rendant cette technique accessible à de nombreux laboratoires. La microscopie confocale est très utilisée aujourd'hui en Biologie ainsi qu'en Sciences des Matériaux. Le microscope confocal fonctionne en lumière réfléchie ou en fluorescence. La plupart du temps, on utilise un laser comme source de lumière. C'est pourquoi on parle de microscope confocal à balayage laser — MCBL (en anglais CLSM pour confocal laser scanning microscope). L'intérêt des lasers est de fournir une lumière monochromatique plus

spécifique et facile à contrôler (en termes de filtrage). De plus la finesse du pinceau laser permet d'améliorer considérablement la résolution en XY (dans le plan) du fait d'une moindre diffusion de la lumière.

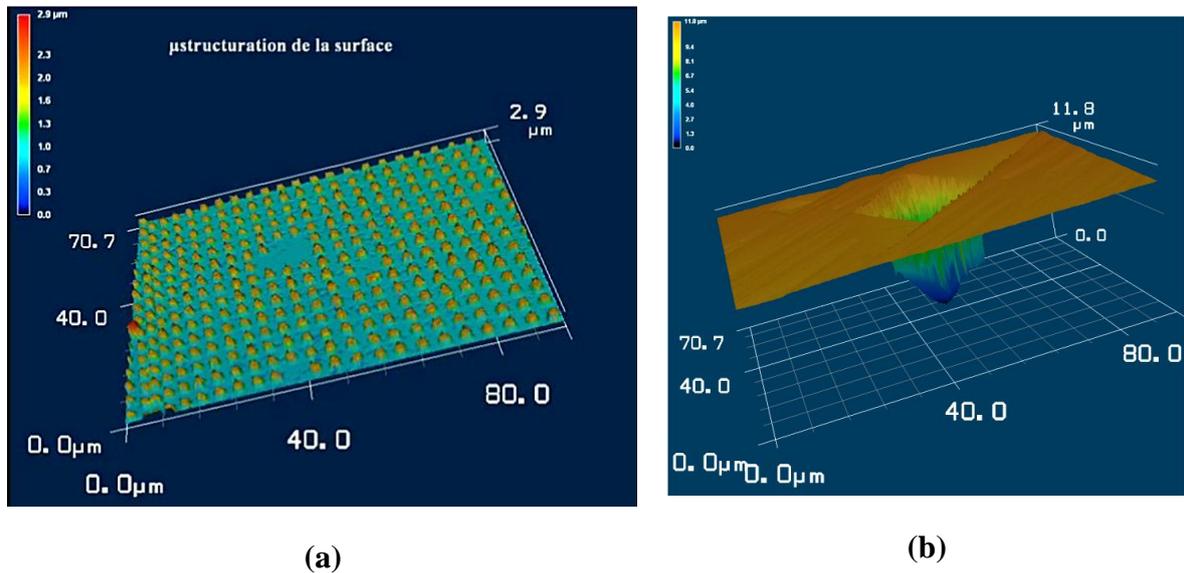


Figure II- 22 : images tridimensionnelles de la surface d'un diamant monocristallin présentant des microplots (a) et une figure de gravure (b) obtenues par microscopie confocale à balayage laser.

Les principaux éléments constitutifs du microscope MCBL sont illustrés Figure II- 23. La surface de l'échantillon est balayée suivant les directions XY par un faisceau laser. Ensuite la lentille objective est déplacée suivant Z et le balayage de l'échantillon s'effectue à nouveau. Cette opération se répète jusqu'à avoir couvert toute l'échelle de profondeur préalablement définie. De cette manière, seuls les photons provenant du plan focal passent le sténopé (pin hole, en anglais) et participent à la formation de l'image, d'où le nom « confocal ». Il est ainsi possible d'obtenir une coupe optique nette correspondant uniquement au plan focal. En faisant varier ce plan, on obtient une succession de coupes donnant des informations nettes et précises dans les trois dimensions de l'objet observé, comme cela est schématisé Figure II- 23.

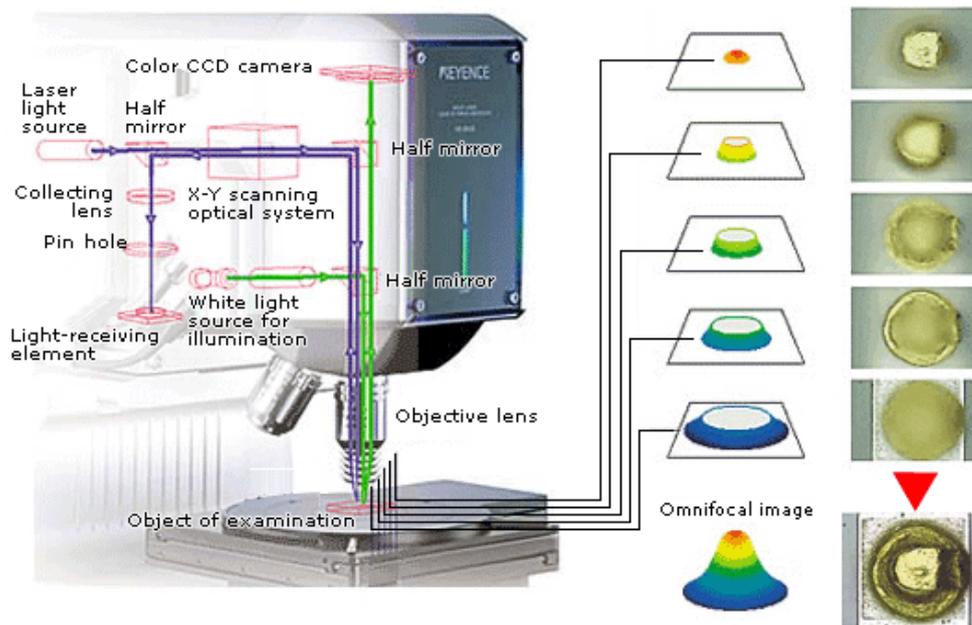


Figure II- 23 : schéma détaillé du microscope confocale à balayage (Keyence, VK 9700) et illustration du principe des coupes optiques.

Le balayage du champ observé par le laser se fait à l'aide de deux miroirs orthogonaux. Il s'agit de miroirs galvanométriques très rapides (entre 200 Hz et 2 kHz) effectuant le balayage en X, suivi d'un miroir permettant le balayage en Y.

Le positionnement de l'image dans la profondeur de l'échantillon est généralement obtenu en déplaçant en Z l'objectif à l'aide d'un quartz piezoélectrique par pas successifs de 200-300 nm. Les détecteurs utilisés sont des tubes photomultiplicateurs (PMT) et une caméra CCD haute sensibilité. L'intensité lumineuse est mesurée et numérisée en fonction de la position du laser dans l'échantillon : on obtient alors directement des images numériques.

Au laboratoire nous disposons d'un MCBL de type VK 9700 commercialisé par la société Keyence.

V.3 Autres techniques utilisées

Afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives des dislocations au sein des monocristaux de diamant synthétisés, d'autres moyens d'investigation ont été utilisés. Grâce aux moyens mis en place dans le cadre du projet ANR Croisadd, auquel cette thèse est associée, nous avons pu collaborer avec différents partenaires et ainsi avoir accès à leurs appareils de caractérisation et à leur savoir-faire. C'est ainsi que nos couches de diamant ont pu être caractérisées par cathodoluminescence (avec J. Barjon au GEMAC), par microscopie électronique en transmission (avec M. Legros au CEMES) et par biréfringence (avec T. Ouisse et H. Le Thi Mai au LMGP).

Le principe de ces différentes techniques ainsi que leur intérêt pour l'étude des dislocations dans le diamant sont exposés dans les paragraphes suivants.

V.3.1 Cathodoluminescence (CL) : principe théorique

Cette technique repose sur l'excitation du matériau sous faisceau d'électrons et se réalise généralement au sein d'un MEB. En effet, lorsqu'un faisceau d'électrons de quelques keV entre en interaction avec un semi-conducteur, il crée des paires électron-trou dans les bandes de conduction et de valence, ce qui conduit localement à une mise dans un état hors équilibre. Le retour à l'équilibre, qui se fait par désexcitation de ces niveaux électroniques excités, peut avoir lieu sous différentes formes :

- (a) Des transitions non radiatives qui sont obtenues par génération d'un nombre important de phonons (vibrations du réseau) et qui conduisent à un échauffement de l'échantillon (Figure II- 24a). Ce type de transition n'est évidemment pas observé en CL car elle n'est pas accompagnée d'une luminescence.
- (b) Quand des niveaux intermédiaires, créés par des défauts ou des impuretés, existent, les désexcitations peuvent se faire de manière radiative via ces niveaux (Figure II- 24b). Dans ce cas le photon émis aura une énergie $h\nu'$ inférieure à l'énergie de la bande interdite (EBI).
- (c) Des désexcitations radiatives fondamentales (bande à bande). Celles-ci sont accompagnées par l'émission d'un photon avec une énergie $h\nu$ égale à l'énergie de la bande interdite $h\nu_g$ (Figure II- 24c). Seules les désexcitations radiatives sont susceptibles d'être observées par CL.

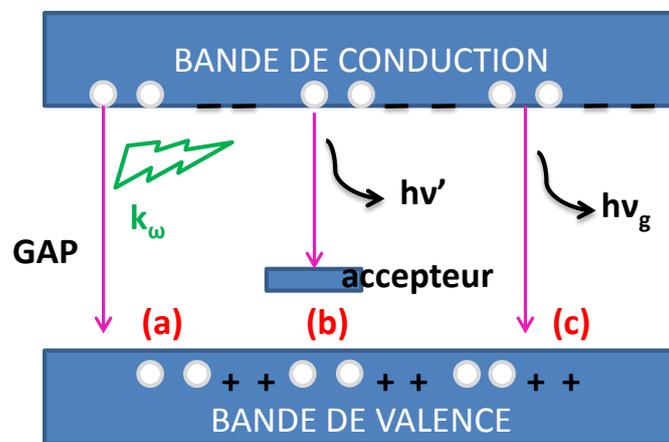


Figure II- 24 : schéma des processus de recombinaison après excitation par un faisceau électronique : transition non radiative par assistance de phonon (a), transition radiative via un niveau accepteur localisé (b) et transition radiative directe bande à bande (c).

La description théorique que nous venons de présenter est très simplifiée, car le diamant est un matériau semi-conducteur à bande interdite indirecte. Ceci implique que dans le diagramme de bande (schématisé par l'énergie E en fonction du *moment* q de l'électron), le pied de la bande de conduction est décalé par rapport au maximum de la bande de valence selon l'axe des moments (Figure II- 25). Le cas présenté Figure II- 24a ne peut donc en

aucune manière se produire. Pour réaliser cette transition bande à bande, celle-ci doit se faire en deux étapes pour conserver le moment de l'électron. Tout d'abord, par l'émission d'un photon qui représente la quasi-totalité de l'énergie et ensuite par la production d'un phonon qui permet la conservation du *moment*. Dans le cas du diamant monocristallin, l'énergie de ce phonon (quelques meV) est très inférieure à celle de l'émission radiative.

De plus, les paires électron-trou générées par l'interaction avec le faisceau électronique incident ne peuvent être considérées comme complètement libres. En effet, elles s'attirent mutuellement et forment un état lié appelé « exciton libre » (« free exciton » FE, en anglais). L'énergie mise en jeu est de quelques meV et tout se passe comme si l'électron émis depuis la bande de valence se trouvait dans un niveau d'énergie très légèrement inférieur à l'énergie de la bande de conduction (Figure II- 25). La recombinaison de ces excitons libres à travers la bande interdite, génère donc finalement une émission lumineuse d'énergie (E) proche (par valeur inférieure) de celle de l'EBI qui est donnée par la relation suivante :

$$E = hv = E_{BI} - E_{\text{phonon}} - E_{\text{exciton}} \quad \text{Equation II- 2}$$

où E_{exciton} est l'énergie de liaison de la paire électron-trou (80meV pour le diamant), E_{BI} correspond à l'énergie de la bande interdite et E_{phonon} est l'énergie du phonon de conservation du moment.

Cette description est valable dans le cas d'un échantillon de diamant monocristallin intrinsèque. Dans le cas où des impuretés telles que le phosphore ou le bore y sont incorporées de manière intentionnelle (ou non), des excitons localisés dans les niveaux donneurs et accepteurs y seront également observés. Dans ce cas précis, on parle d'excitons liés (ou « bound excitons » BE, en anglais). Leur mécanisme de recombinaison est le même que les FE et ils sont également observés dans une zone proche de l'énergie de bande interdite lorsque le matériau est de bonne qualité ([Gheeraert 1993],[Kasu 2004]).

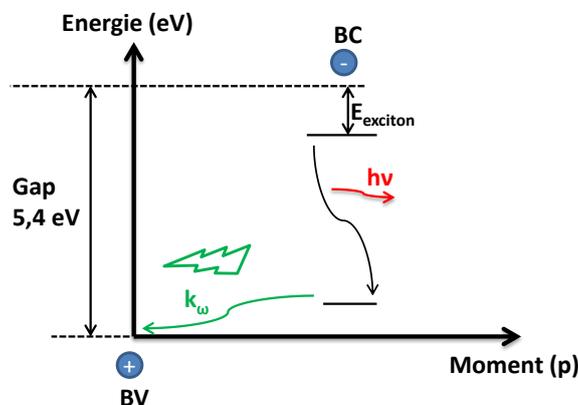


Figure II- 25 : schéma de la structure de bande du diamant, matériau à bande interdite indirecte. La transition se fait depuis le niveau excitonique vers la bande de valence via l'émission simultanée d'un photon et d'un phonon.

CL et observations des dislocations dans le diamant (GEMAC)

La CL constitue un outil performant, non destructif et ne nécessitant aucune préparation particulière de l'échantillon qui permet d'observer la propagation des dislocations au sein des couches homoépitaxiées. En effet, grâce aux recombinaisons excitoniques qui se produisent lors de la création de paires électrons/trous induites par l'interaction entre le faisceau électronique incident et le diamant, il y a génération d'une émission lumineuse. Cette émission lumineuse, dont l'énergie est proche de celle de la bande interdite nous permet d'observer les différentes interfaces (substrat HPHT – couche CVD et également couche CVD – CVD) comme cela apparaît Figure II- 26. Mais plus important encore, cette technique nous permet d'observer les lignes de dislocations formées à la reprise d'épitaxie (lignes sombres dans la Figure II- 26).

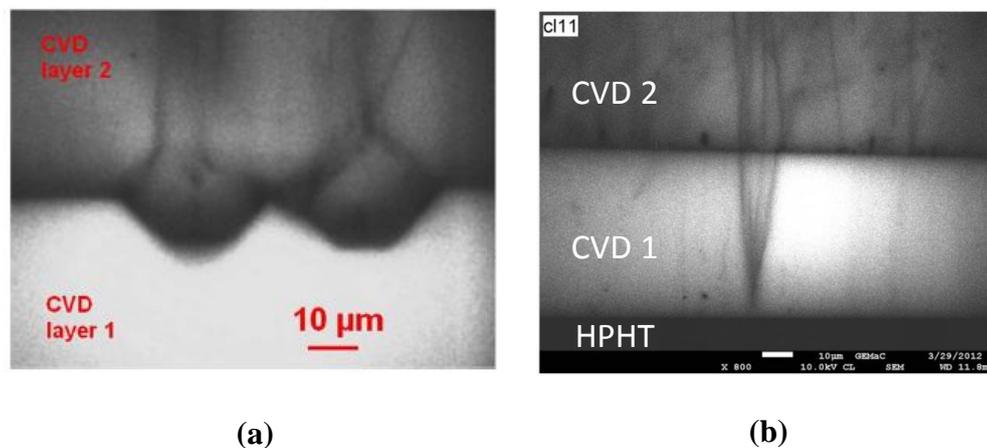


Figure II- 26 : images en cathodoluminescence de recombinaisons excitoniques montrant la formation de nouvelles dislocations (lignes sombres) au niveau de figures de gravure (a) [Tallaire 2011] et la propagation des lignes de dislocations entre couches CVD successives (b).

Dispositif expérimental

Comme nous l'avons mentionné précédemment la cathodoluminescence est dans la plupart des cas associée à un MEB. Le microscope utilisé pour nos observations est le modèle JEOL840 à filament de tungstène installé au GEMAC. Ses caractéristiques sont les suivantes:

- Accélération des électrons : 2 keV à 45 keV
- Cryogénie : 100 K ou 300 K
- Courant de faisceau : du pA au μA
- Résolution des images : 50 nm

Les photons produits sont collectés par un miroir parabolique percé d'une ouverture permettant de laisser passer les électrons incidents. Le faisceau est collimaté vers la sortie optique du microscope (hublot) dès lors que la zone émettant les photons est au foyer du miroir de collection. Le boîtier à injection achromatique (miroirs métalliques) placé en sortie du système permet de refocaliser le faisceau sur la fente d'entrée du monochromateur. Cette adaptation achromatique permet d'assurer la collection des photons quelle que soit leur

longueur d'onde et offre ainsi la possibilité de comparer quantitativement l'émission de bord de bande aux bandes de défauts.

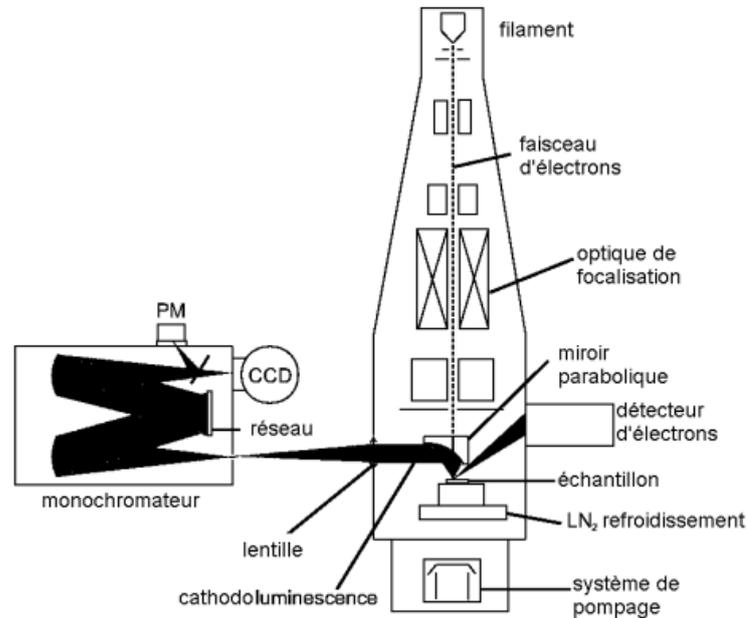


Figure II- 27 : schéma du montage de cathodoluminescence [Barjon 2002].

V.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET) : Principe général

Dans un microscope électronique à transmission (MET), l'image est formée par un faisceau d'électrons qui traverse l'échantillon, ce qui permet d'en observer les caractéristiques structurales internes de façon détaillée. La variation dans la brillance des points de l'image résulte de la façon dont les différentes régions de l'échantillon absorbent, diffusent ou diffractent les électrons incidents. Comme les corps solides absorbent fortement les électrons il faut donner à l'échantillon la forme d'une lame extrêmement mince (de l'ordre de la centaine de nanomètres), qui laissera passer une fraction suffisante du faisceau incident. Après avoir traversé l'échantillon, les électrons sont alors projetés sur un écran fluorescent ou sur une plaque photographique où se forme l'image [Karlik 2008]. Une description détaillée de l'appareillage est présentée sur la Figure II- 28.

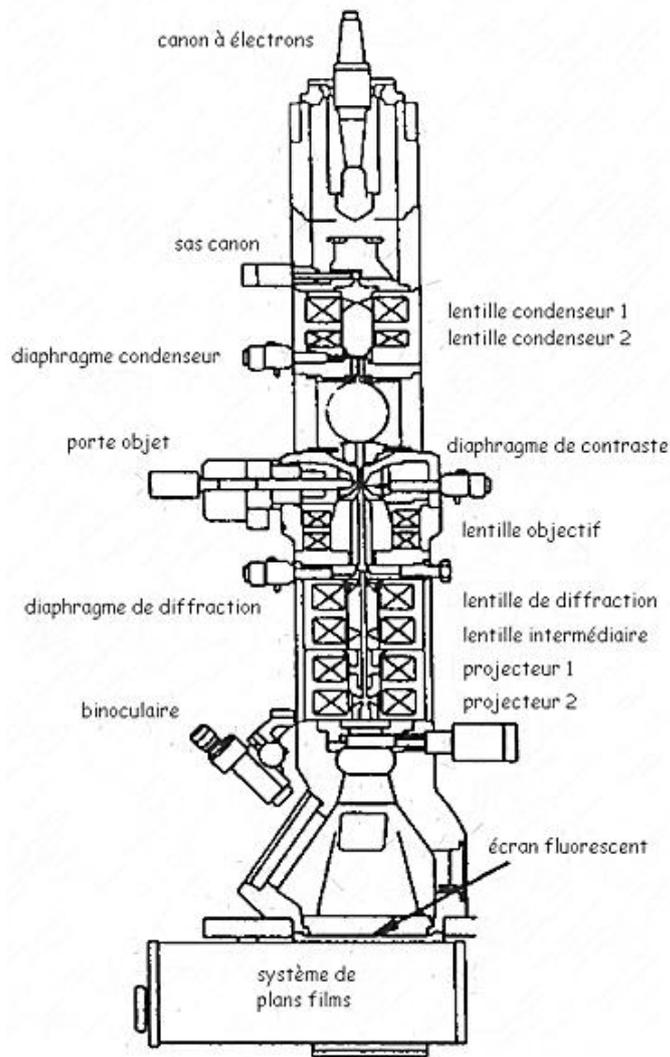


Figure II- 28 : schéma descriptif d'un microscope électronique en transmission.

MET et observations des dislocations dans le diamant (CEMES)

Les facteurs d'agrandissement atteints avec le MET (allant jusqu'à 1 000 000), permettent l'observation directe de dislocations au sein de substrats de diamant monocristallin, comme on peut le voir sur la Figure II- 29.

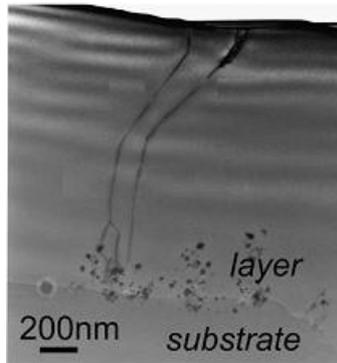
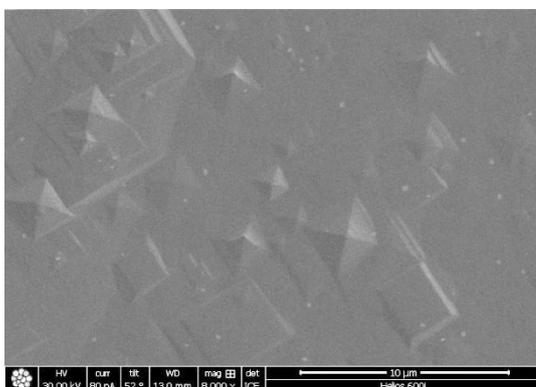


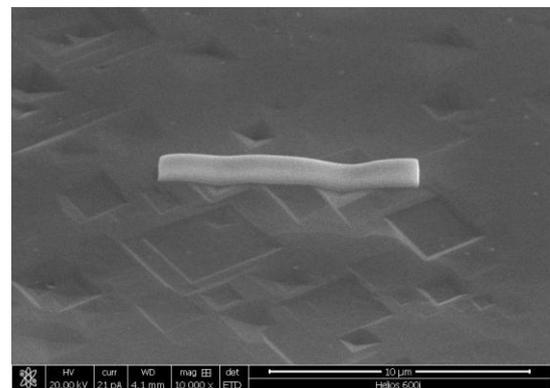
Figure II- 29 : image MET d'une coupe transverse d'un substrat de diamant mettant en évidence la présence de dislocations provenant du substrat [Tallaire 2008].

Cependant, il faut noter que son utilisation nécessite un travail minutieux d'amincissement ionique du monocristal afin d'obtenir une lame suffisamment fine avant tout travail d'observation. Comme illustré sur la Figure II- 30, la procédure s'articule en plusieurs étapes :

- Repérage de la zone qui nous intéresse (Figure II- 30a)
- Dépôt d'un film métallique (généralement du platine) de l'ordre de la dizaine de nanomètre par pulvérisation (Figure II- 30b)
- Amincissement de la lame à l'aide de la sonde ionique focalisée ou FIB (Focused Ion Beam en anglais) (Figure II- 30c)
- Extraction de cette lame mince pour ensuite l'observer au MET (Figure II- 30d)



(a)



(b)

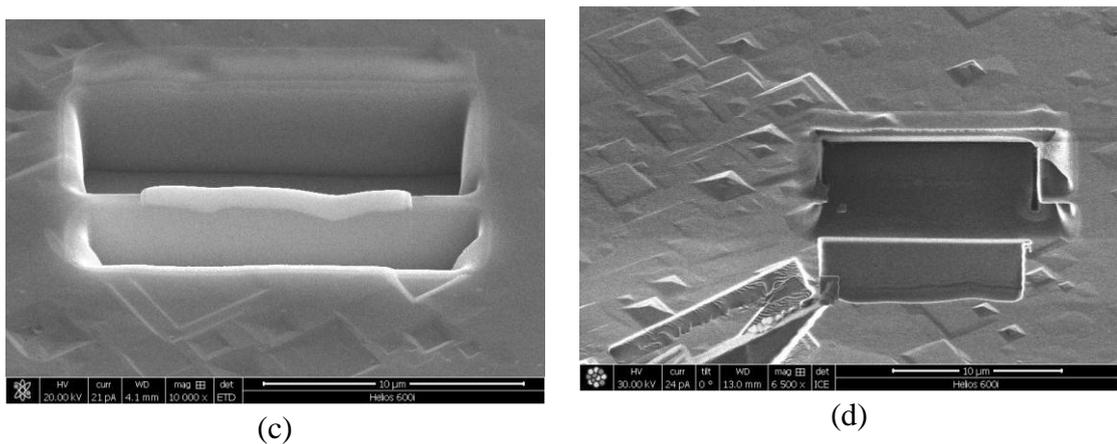


Figure II- 30 : images obtenues au microscope électronique à balayage de la préparation d'une lame mince de diamant monocristallin (au niveau de figures de gravure) pour observation par MET (Images CEMES, M. Legros).

Au vu de ces différentes étapes extrêmement délicates, cette méthode d'analyse de la quantité de défauts au sein de nos couches, n'a pu être réalisée de manière systématique.

Dispositif expérimental

Le microscope utilisé au sein du CEMES est un Helios 600i (Figure II- 31). Il s'agit d'un microscope à double faisceau combinant un canon à électron à émission de champ (FEG) et une colonne ionique à ions gallium pouvant débiter jusqu'à 65 nA de courant. Il est équipé de 5 injecteurs de gaz permettant de déposer métaux et oxydes, d'un module EBSD pour réaliser des cartographies cristallines, d'un micromanipulateur Omniprobe, d'un canon à neutralisation de charge pour les objets isolants et enfin de 4 détecteurs ioniques et électroniques (dont un STEM). Ses capacités de gravure et d'imagerie dépendent du couple courant / tension appliqué. Au CEMES, il est possible de mettre en œuvre de très forts courants (usinage rapide) mais également des très basses tensions (échantillons fragiles et polissage fin).

Avec cet ensemble équipé de nombreux accessoires (injecteurs de gaz, détecteurs multiples, micromanipulateur), on peut observer mais aussi usiner la matière et créer des structures à l'échelle nanométrique. Cet outil a donc permis de préparer des lames minces (entre 30 et 400 nm typiquement) pour la microscopie en transmission avec une précision et une rapidité accrues.

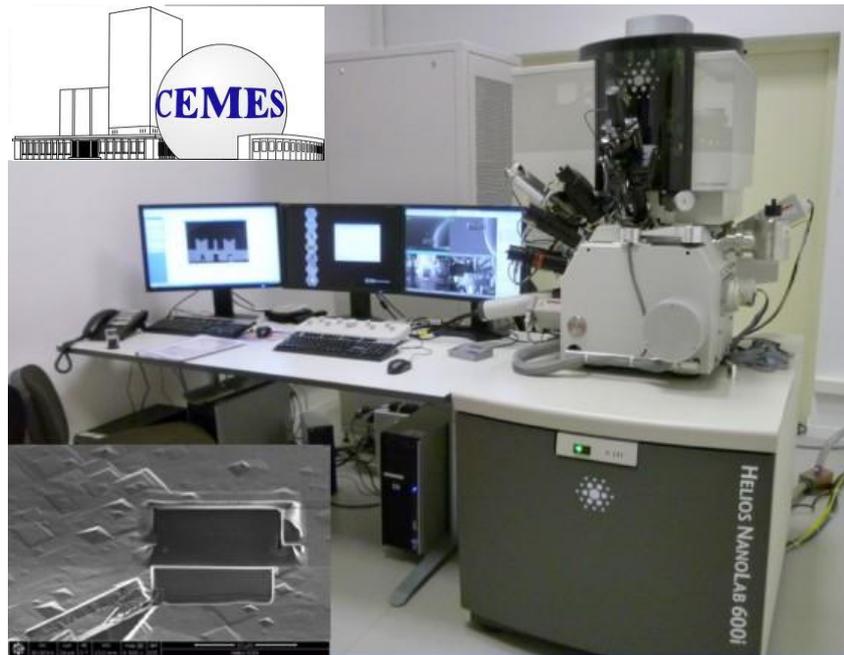


Figure II- 31 : photographie du microscope électronique en transmission installé au laboratoire Picolab au CEMES (Toulouse).

V.3.3 Analyse par biréfringence : principes fondamentaux

Dans un cristal biréfringent, un faisceau lumineux incident peut être divisé en deux fronts d'onde dits ordinaires et extraordinaires. Or l'indice de réfraction optique ne peut pas être identique pour ces deux fronts d'onde qui se propagent alors à des vitesses différentes dans le matériau. Il existe ainsi un indice ordinaire noté n_o et un indice extraordinaire noté n_e . C'est la différence entre ces deux indices ($n_o - n_e$ ou Δn) que l'on nomme biréfringence. Celle-ci peut être induite par une contrainte appliquée sur le matériau analysé ou présente de manière inhérente au sein de l'échantillon, comme cela est illustré Figure II- 32. La relation entre la contrainte et la tension (Loi de Hooke) est rappelée ci-dessous :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad \text{Equation II- 3}$$

où σ_{ij} représente les composantes de la contrainte, ϵ_{kl} est le tenseur de déformation et C_{ijkl} correspond au tenseur des constantes élastiques (tenseur de rigidité).

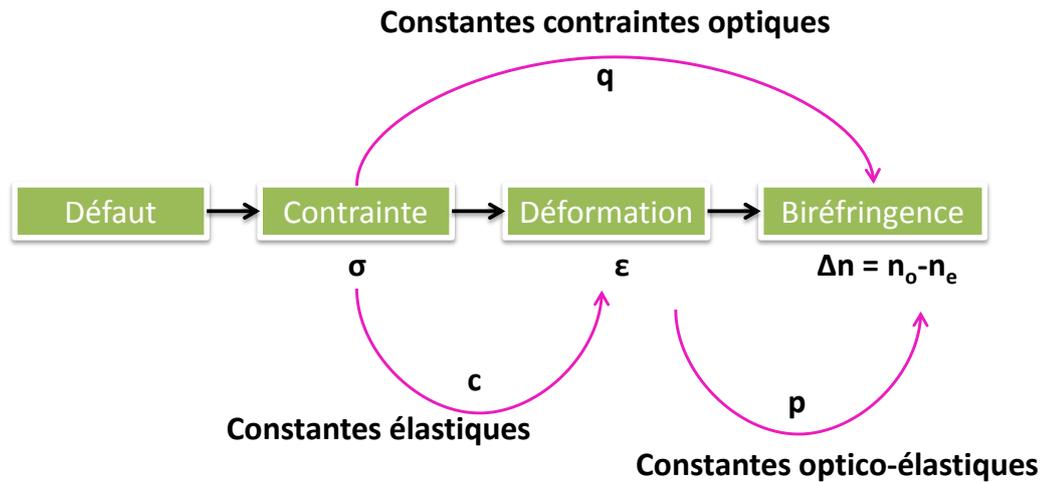


Figure II- 32 : principe simplifié de la mesure par biréfringence.

En pratique, on place l'échantillon à analyser sur un banc d'optique entre un polariseur et une lame quart d'onde. Le polariseur est éclairé par une source lumineuse, et on observe les figures de biréfringence au niveau de l'analyseur comme illustré Figure II- 33.

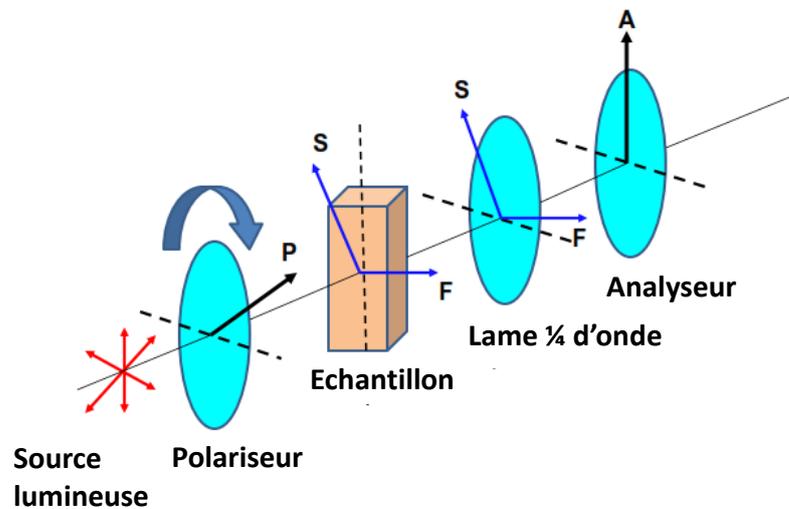


Figure II- 33 : schéma d'un banc de mesure par biréfringence.

Biréfringence appliquée au cas du diamant (LMGP)

Le diamant, du fait de sa structure cubique, a un comportement isotrope vis-à-vis de la lumière incidente, c'est-à-dire que celle-ci s'y propage de manière identique quelle que soit la direction cristalline : le diamant ne présente donc pas de biréfringence. Cependant, des effets photo-élastiques peuvent induire des phénomènes de biréfringence. Ces effets peuvent provenir de l'application d'une force extérieure ou bien d'un état de contrainte interne du

matériau souvent lié à la présence de défauts cristallins, ou encore à la présence de différents secteurs de croissance.

Ainsi, l'utilisation de la biréfringence apparaît comme une technique intéressante pour caractériser les contraintes dans nos substrats de diamant. De plus, il est important de noter que, grâce à cette technique, il est possible d'identifier de manière précise les zones fortement contraintes et même de repérer les différents types de dislocations présentes en nombre au sein du matériau observé [Pinto 2009]. Comme cela est illustré sur la Figure II- 34, une image en biréfringence d'un monocristal de diamant permet de définir clairement la position de défauts cristallins au sein de celui-ci et de les relier par simulation au type de dislocations auxquels ils correspondent.

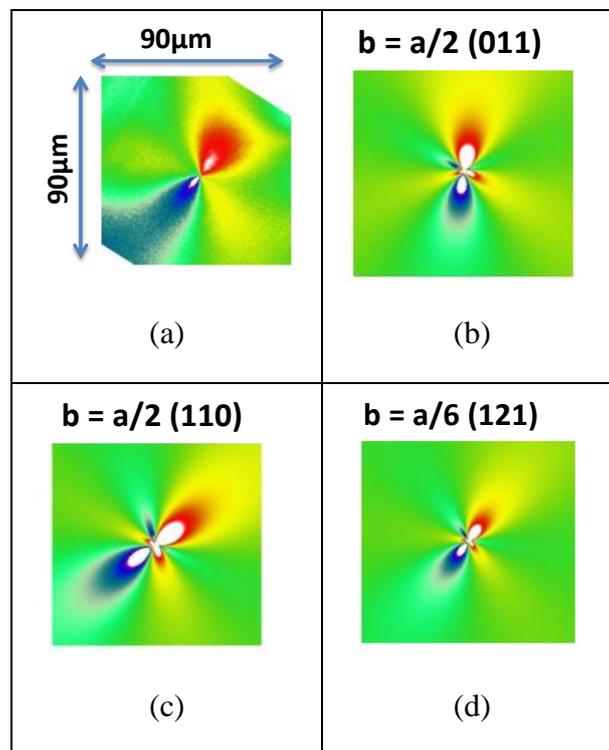


Figure II- 34 : images en biréfringence d'une dislocation repérée dans un substrat de diamant (a) et comparé avec la simulation d'une dislocation pour différents vecteurs de Burgers (b, c et d) – Images LMGP (T. Ouisse et H. Le Thi Mai).

V.3.4 *Modèle de croissance*

Les vitesses respectives de déplacement des différentes faces cristallines déterminent la forme des cristaux. Ainsi, dans le cas où seules apparaissent les faces $\{100\}$ et les faces $\{111\}$, on obtient, en fonction des conditions de croissance, toute une variété de formes comme cela est mis en évidence Figure II- 35, en fonction d'un paramètre dénommé α , et égale à $\sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}}$.

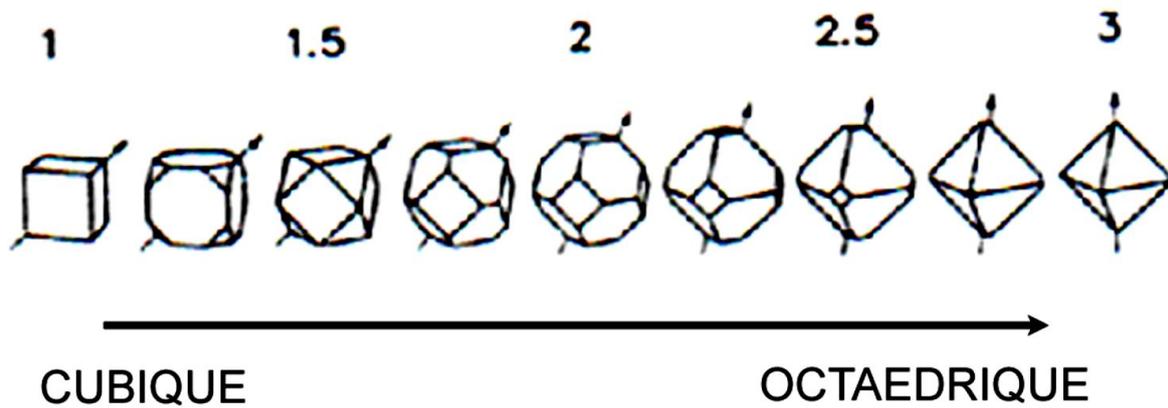


Figure II- 35 : les formes des cristaux de diamant en fonction du paramètre α (variant de 1 à 3) [Wild 1994].

Un modèle de croissance a été développé au LSPM par François Silva et Xavier Bonnin en 2007. Il repose sur les rapports des vitesses de croissance non seulement de faces $\{100\}$ et $\{111\}$, mais également d'autres faces cristallines de bas indices observées par le groupe de Giling et le nôtre, à savoir les faces $\{110\}$ et $\{113\}$. Il permet de décrire en 3D le développement d'un cristal.

Les rapports de la vitesse de déplacement du plan (100) sur les vitesses de déplacement relatives des plans (111), (110) et (113), appelés respectivement α , β et γ , sont définis de la façon suivante :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} ; \beta = \sqrt{2} \frac{V_{100}}{V_{110}} ; \gamma = \sqrt{11} \frac{V_{100}}{V_{113}}$$

Les trois paramètres sont normalisés par la racine de la somme des carrés des indices de Miller du plan considéré. Les autres paramètres du modèle sont les dimensions du substrat et le temps de dépôt.

Le principe de la simulation d'une croissance est relativement simple. Il s'agit dans un premier temps de repérer les positions initiales de tous les plans cristallins considérés et de déterminer ensuite leurs positions à un instant t de la croissance (chaque plan subit un déplacement respectivement de la quantité $t \cdot V_{hkl}$). La simulation permet de suivre la croissance du substrat initial (chaque plan (100) se déplace de $t \cdot V_{100}$ suivant les normales aux quatre faces latérales et à la face supérieure) et dans le cas où les autres plans cristallins interceptent le substrat, le cristal est « tronqué » aux différents plans d'intersection. Le cristal ainsi obtenu adopte la forme de croissance à l'instant considéré. Le modèle permet de décrire l'évolution de la forme du cristal en fonction du temps ainsi que la forme finale du cristal qu'il atteindrait si la croissance s'effectuait pendant un temps infini.

Modèle de croissance et dislocations

Ce modèle est également un moyen de caractériser les différents cristaux que nous avons réalisés au cours de notre étude. En effet, il permet d'évaluer l'influence des multiples stratégies visant à réduire la densité de dislocations entreprises lors de mon travail de thèse sur la morphologie finale des cristaux.

Ainsi, à partir du jeu de paramètres α , β et γ (qui dépendent du pourcentage de CH_4 et de la température du substrat) obtenus pour nos paramètres de dépôt et de la connaissance structurale du substrat de départ (orientation cristalline de la face supérieure, angle et direction de la désorientation), des représentations 3D ont pu être simulées pour une épaisseur donnée de cristal et confrontées aux résultats expérimentaux.

Conclusion

Au cours de ma thèse, la croissance de couche de diamant monocristallin a été réalisée dans un réacteur BJS 150, le dépôt de films de platine dans un réacteur MOCVD et les gravures dans un réacteur ICP-RIE. Une description détaillée de ces appareillages a été présentée au début de ce chapitre.

Ensuite, nous avons exposé les différentes étapes de préparation des substrats avant croissance et les paramètres à contrôler pour synthétiser des couches de diamant monocristallin ainsi que des films minces de platine. Afin d'observer la morphologie des couches et des films réalisés, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées (DICM, MCBL, MEB, modèle de croissance). Les principes fondamentaux de ces techniques ont été donnés dans ce chapitre.

Ensuite, d'autres techniques mises en œuvre (CL, MET et biréfringence) à travers des collaborations avec d'autres laboratoires, ont permis d'observer les dislocations présentes au sein de nos monocristaux de diamant. Ces techniques (à l'exception du MET) sont relativement simples à mettre en œuvre et sont non destructives.

Références du chapitre II

- [Achard 2007] Achard, Silva, Tallaire, Bonnin, Lombardi, Hassouni and Gicquel, Journal of Physics D: Applied Physics, 40, 20, 6175-6188, 2007
- [Achard 2005] Achard, Tallaire, Sussmann, Silva and Gicquel, Journal of Crystal Growth, 284, 3-4, 396-405, 2005
- [Barjon 2002] Barjon, Etude d'un laser UV compact à semiconducteurs (Al,Ga)N pompé par micropointes, 2002, Institut National Polytechnique de Grenoble
- [Brinza 2009] Brinza, Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde 2009, Université Paris 13
- [Doppelt 2010] Doppelt and Thurier, Complexes organométalliques pour le dépôt chimique en phase vapeur de platine 2010, WO 2010/081959
- [Duten 2000] Duten, Etude spectroscopique et modélisation des réacteurs de diamant par plasma micro-onde, fonctionnement en regime continu et pulsé, 2000, Paris XI
- [Duten 2002] Duten, Rousseau, Gicquel, Hassouni and Leprince, Journal of Physics D: Applied Physics, 35, 16, 1939-1945, 2002
- [Gheeraert 1993] Gheeraert, Gonon, Deneuille, Abello and Lucazeau, Diamond and Related Materials, 2, 742-745, 1993
- [Gicquel 1993] Gicquel, Anger, Ravet, Fabre, Scatena and Wang, Diamond and Related Materials, 2, 2-4, 417-424, 1993
- [Gicquel 1998] Gicquel, Chenevier, Hassouni, Tserepi and Dubus, Journal of Applied Physics, 83, 12, 7504-7521, 1998
- [Gicquel 2012] Gicquel, Derkaoui, Rond, Benedic, Cicala, Moneger and Hassouni, Chemical Physics, 398, 239-247, 2012
- [Gicquel 1996] Gicquel, Hassouni, Breton, Chenevier and Cubertafon, Diamond and Related Materials, 5, 3-5, 366-372, 1996
- [Gicquel 1994] Gicquel, Hassouni, Farhat, Breton, Scott and Lefebvre, Diamond and Related Materials, 3, 4, 581-586, 1994

- [Gicquel 2001] Gicquel, Hassouni, Silva and Achard, *Current Applied Physics*, 1, 6, 479-496, 2001
- [Hassouni 1996] Hassouni, Farhat, Scott and Gicquel, *J. Phys. III France*, 6, 1229-1243, 1996
- [Hassouni 1999] Hassouni, Gicquel, Capitelli and Loureiro, *Plasma Sources Science & Technology*, 8, 3, 494-512, 1999
- [Hassouni 1998] Hassouni, Leroy, Farhat and Gicquel, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, 3, 325-362, 1998
- [Hassouni 2010] Hassouni, Silva and Gicquel, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43, 15, 2010
- [Karlik 2008] Karlik, M., Jouffrey and B., *Etude des matériaux par microscopie électronique en transmission (MET) Analyse chimique locale, Techniques de l'ingénieur*, 2008
- [Kasu 2004] Kasu, Kubovic, Aleksov, Teofilov, Taniyasu, Sauer, Kohn, Makimoto and Kobayashi, *Diamond and Related Materials*, 13, 2, 226-232, 2004
- [Lombardi 2003] Lombardi, *Diagnostics spectroscopiques d'espèces carbonées et modélisation physico-chimique de plasmas micro-ondes dans les mélanges H₂/CH₄ et Ar/H₂/CH₄ utilisés pour le dépôt de diamant*, 2003, Université Paris Sud - Paris XI
- [Lombardi 2005] Lombardi, Hassouni, Stancu, Mechold, Ropcke and Gicquel, *Journal of Applied Physics*, 98, 5, 053303-12, 2005
- [Lombardi 2004] Lombardi, Stancu, Hempel, Gicquel and Röpcke, *Plasma Sources Science and Technology*, 13, 1, 27, 2004
- [Naamoun 2012] Naamoun, Tallaire, Silva, Achard, Doppelt and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 209, 9, 1715-1720, 2012
- [Pinto 2009] Pinto and Jones, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 36, 364220, 2009
- [Silva 2010] Silva, Bonnin, Scharpf and Pasquarelli, *Diamond and Related Materials*, 19, 5-6, 397-403, 2010
- [Silva 1996] Silva, Gicquel, Tardieu, Cledat and Chauveau, *Diamond and Related Materials*, 5, 3-5, 338-344, 1996

- [Silva 2009] Silva, Hassouni, Bonnin and Gicquel, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 36, 364202, 2009
- [Silva 2007] Silva, Michau, Bonnin, Gicquel, Boutroy, Chomel and Desoutter, *Diamond and Related Materials*, 16, 4-7, 1278-1281 2007
- [Takeuchi 1999] Takeuchi, Yamanaka, Watanabe, Sawada, Ichinose, Okushi and Kajimura, *Diamond and Related Materials*, 8, 6, 1046-1049, 1999
- [Tallaire 2005a] Tallaire, *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance 2005a*, Université Paris 13
- [Tallaire 2005b] Tallaire, Achard, Silva, Sussmann and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 14, 3-7, 249-254, 2005b
- [Tallaire 2004] Tallaire, Achard, Silva, Sussmann, Gicquel and Rzepka, *physica status solidi (a)*, 201, 11, 2419-2424, 2004
- [Tallaire 2011] Tallaire, Barjon, Brinza, Achard, Silva, Mille, Issaoui, Tardieu and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20, 7, 875-881, 2011
- [Tallaire 2008] Tallaire, Kasu, Ueda and Makimoto, *Diamond and Related Materials*, 17, 1, 60-65, 2008
- [Thurier 2008] Thurier and Doppelt, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1-2, 155-169, 2008
- [Volpe 2009] Volpe, Muret, Omnes, Achard, Silva, Brinza and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 18, 10, 1205-1210, 2009
- [Welbourn 1996] Welbourn, Cooper and Spear, *Gems & Gemology*, 32, 3, 156-169, 1996
- [Wild 1994] Wild, Kohl, Herres, Muller-Sebert and Koidl, *Diamond and Related Materials*, 3, 4-6, 373-381, 1994
- [Willems 2011] Willems, Tallaire and Barjon, *Gems & Gemology*, 47, 3, 202-207, 2011

Chapitre III : réduction des défauts à l'interface : vers une surface epi-ready

Introduction

L'objectif de ce travail de thèse est de réduire le nombre de défauts étendus dans les couches CVD de diamant.

L'objet de ce chapitre est de tenter de réduire fortement les défauts de surface qui contribuent à une augmentation importante de la densité de défauts dans les couches de diamant CVD par rapport à celle mesurée dans des substrats HPHT. Des méthodes consistant à éliminer les défauts structuraux provenant de l'interface HPHT- CVD par des traitements de surface sont mises en œuvre.

Nous étudions l'efficacité de trois traitements : la gravure de la surface par plasma H_2/O_2 , la gravure par plasma ICP-RIE et une méthode de polissage mécano-chimique (CMP). Nous nous reposons sur une mesure indirecte de la densité des défauts dans la couche CVD après croissance, par comptage des figures de gravure (FG) générées par une attaque par plasma H_2/O_2 de la couche épitaxiée. La gravure contrôlée de la surface génère en effet des FG dont une partie est effectivement directement reliée aux défauts structuraux de cœur et une autre à des défauts de surface, comme nous le verrons en troisième partie de ce chapitre. Par ailleurs, le rôle de la rugosité de surface est clairement mis en exergue.

Dans la première partie de ce chapitre, l'optimisation du traitement de surface des cristaux HPHT par plasma H_2/O_2 est présentée. L'objectif est de pouvoir estimer la durée optimale de ce traitement et d'évaluer son efficacité.

La deuxième partie est dédiée au traitement par plasma ICP-RIE. La comparaison entre les deux différents traitements de surface par plasma (H_2/O_2 et ICP-RIE) nous permet de déterminer la technique la mieux à même de préparer une surface epi-ready.

Enfin, la dernière partie de chapitre est consacrée à l'étude de la morphologie des figures de gravure obtenues suite à ces traitements de surface. Le mécanisme de formation des figures et leur évolution morphologique au fil des traitements successifs sont exposés. Cette partie sera conclue par l'établissement d'une corrélation entre les figures de gravure révélées par plasma H_2/O_2 et les défauts étendus présents au sein même du matériau.

I. Traitements de surface sur substrat HPHT

L'obtention d'un film de diamant monocristallin présentant une faible quantité de défauts ne peut être envisagée sans procéder avec précaution au choix du substrat (voir Chapitre 2 III.1.2) et sans appliquer un prétraitement de sa surface avant la croissance. En effet, l'état de surface du substrat HPHT constitue à lui seul un paramètre clef du procédé. Il a ainsi été démontré une corrélation directe entre l'état de surface du substrat HPHT et la densité finale de défauts contenus dans la couche de diamant CVD homoépitaxiée [Gaukroger 2008]. De plus, il a été observé que les dislocations (défauts étendus) se forment en grande partie à l'interface substrat-couche CVD, où impuretés, contamination de surface et désaccord de maille agissent comme précurseurs [Martineau 2009a]. Enfin, il a également été montré que lorsqu'une reprise de croissance est effectuée sur une surface très rugueuse, une augmentation de l'incorporation d'impuretés (ou de défauts) entraînant la formation de

nouvelles dislocations se propageant ultérieurement dans la couche CVD était observée [Tallaire 2011].

Ainsi, avant toute croissance il est indispensable de prétraiter la surface afin d'éviter l'incorporation de défauts étendus supplémentaires dans la future couche CVD épitaxiée. Or, pour un matériau aussi dur et aussi cassant que le diamant monocristallin, il est extrêmement difficile de traiter sa surface mécaniquement sans engendrer une forte contrainte au sein du cristal et créer une zone endommagée sous sa surface. De ce fait, les substrats HPHT fournis par « *Sumitomo* » ou par « *Element 6* » dont les faces ont été polies, présentent une couche écrouie et des rayures de polissage. Des travaux menés par l'Institut Néel (à Grenoble) ont montré par des observations en cathodoluminescence, que l'intégralité de la couche écrouie pouvait être éliminée par un traitement par plasma ICP-RIE ([Volpe 2008], [Volpe 2009]).

Au laboratoire, le réacteur ICP-RIE n'était pas disponible au début de mes travaux de thèse. Ainsi, cette étude a débuté par des traitements par plasma H_2/O_2 qui étaient depuis longtemps systématiquement utilisés au LSPM avant toute croissance. Ce procédé permet de retirer en grande partie la couche endommagée due au polissage du substrat, et également de préparer le cristal à la croissance en le relaxant d'une partie de ses contraintes internes. De plus, cette méthode présente l'avantage de pouvoir être réalisée de manière *in situ* dans le réacteur de dépôt de diamant avant la croissance, évitant une éventuelle contamination de surface. Néanmoins, l'utilisation d'un prétraitement par plasma H_2/O_2 entraîne l'apparition de figures de gravures (FG) qui engendrent une augmentation de la rugosité de surface. Notre premier objectif a été d'optimiser le prétraitement par plasma H_2/O_2 . Dans un second temps, nous avons comparé ce traitement à un traitement par plasma à couplage inductif (ICP-RIE) et à un traitement par polissage mécano-chimique. Nous avons évalué ces traitements d'une part par leur efficacité à éliminer la couche écrouie et d'autre part par la rugosité de surface qu'ils induisent. Enfin, nous nous sommes attachés à expliquer l'origine des figures de gravure que nous révélons après prétraitement et leurs liens avec des défauts cristallins sous-jacents.

I.1 Traitement par plasma H_2/O_2

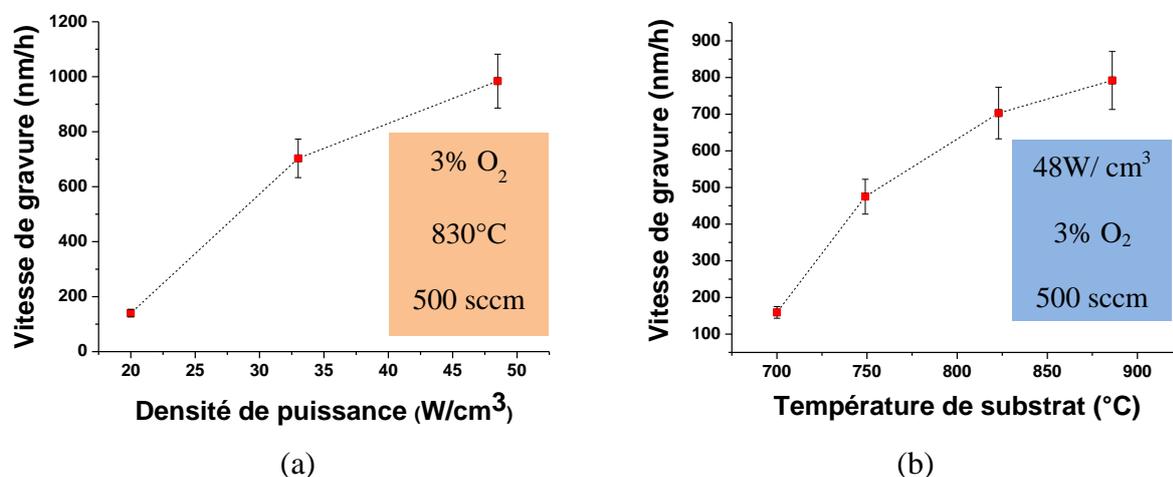
Les travaux effectués lors des thèses de Corinne Findeling [Findeling Dufour 1997], et surtout d'Alexandre Tallaire [Tallaire 2005] et d'Ovidiu Brinza [Brinza 2009] ont montré, que l'utilisation de ce prétraitement par plasma H_2/O_2 permettait d'améliorer grandement la morphologie de surface lors de la croissance de films et avait un rôle préventif sur l'apparition des contraintes.

Lors de la fabrication des substrats HPHT, le fournisseur (*Sumitomo* ou *E6*) découpe chaque échantillon à partir d'un cristal initial, avec généralement une face supérieure orientée {100} et les faces latérales orientées soit suivant les directions [100], soit suivant les directions [110]. Une fois ces différentes découpes faites, les faces latérales sont grossièrement polies (voire non polies) et seule la face supérieure est préparée avec soin. Les substrats présentent donc une face supérieure et 4 faces latérales avec des états de surface très différents. Si aucun prétraitement n'est réalisé, la croissance des faces latérales est plus rapide que celle de la face supérieure car l'incorporation d'impuretés (notamment de l'azote) (ou de défauts) y est plus importante. Un gradient de contrainte, principalement localisé à

l'intersection des différentes faces s'établit alors et celui-ci se renforce au fur et à mesure de la croissance jusqu'à la rupture du cristal. On peut noter que les fractures des cristaux sont systématiquement situées dans les coins de l'échantillon, points de rencontre de trois faces du cristal. Les études (menées au cours des 2 dernières thèses) ont mis en évidence qu'il était donc également indispensable de prétraiter l'ensemble des faces du substrat soumis au plasma de croissance.

I.2 Estimation des vitesses de gravure

Aujourd'hui, bien que le traitement (gravure) par plasma H_2/O_2 soit utilisé de manière routinière au laboratoire, il n'avait pas fait l'objet d'une étude systématique des paramètres de fonctionnement. C'est pourquoi la première partie de mon travail a consisté à optimiser ce procédé, en faisant varier les différents paramètres tels que la température du substrat, la densité de puissance, le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux et le flux total utilisé. Le but de cette étude était de trouver une recette « universellement » applicable (malgré la grande dispersion des substrats) qui allierait efficacité du traitement (retrait de la couche écrouie et des rayures dues à l'étape de polissage) et faible rugosité de surface après traitement. Nous avons donc utilisé une dizaine d'échantillons et nous avons fait varier alternativement l'un des paramètres précités. Nous avons alors pu observer que lorsque la densité de puissance est augmentée de 20 à 48 W/cm^3 , la vitesse de gravure passe de 0,2 à $1 \mu\text{m/h}$, pour une teneur en oxygène et un flux total fixés respectivement à 3% et 500 sccm (Figure III- 1a). Le même comportement est observé si la température du substrat et/ou le pourcentage d'oxygène sont augmentés (Figure III- 1b et c). L'accroissement de la vitesse de gravure peut s'expliquer par le fait que, respectivement à haute densité de puissance et à haute température, la dissociation des espèces présentes dans le mélange gazeux est plus importante et la mobilité de surface est accrue. L'augmentation des densités d'hydrogène atomique (provenant de la dissociation de H_2) et d'oxygène atomique accélère la gravure (V_g) du substrat. On peut également noter que le flux total (jusqu'à 500 sccm) ne semble pas influencer la vitesse de gravure excepté en-dessous de 100 sccm, où l'on observe une forte chute de V_g (Figure III- 1d).



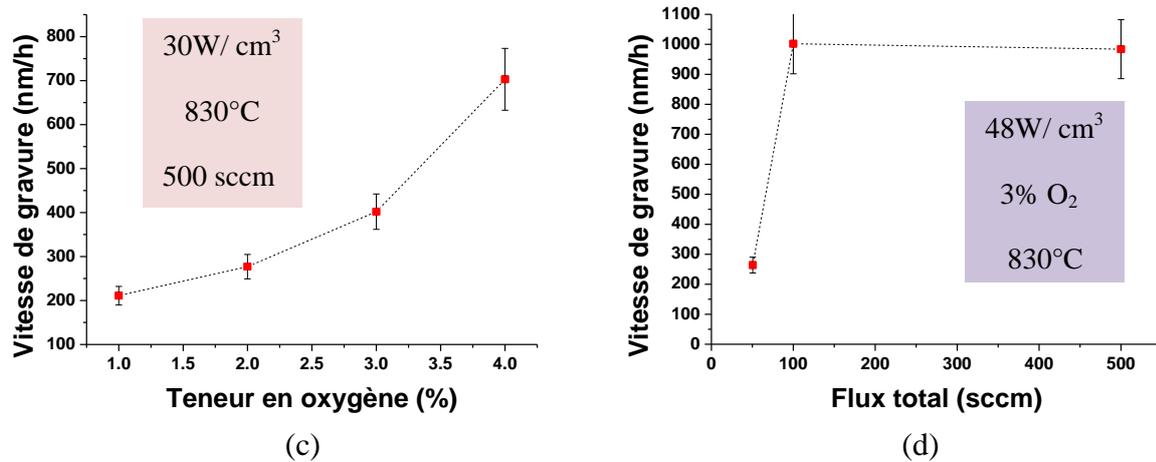


Figure III- 1 : études de la vitesse de gravure obtenue par plasma H₂/O₂ en fonction de la (a) densité de puissance, (b) de la température du substrat, (c) de la teneur en oxygène et (d) du flux total.

I.3 Optimisation de la durée du traitement et validation

Une fois l'action des différents paramètres du prétraitement clairement identifiée, il est maintenant important de déterminer la durée optimale du traitement. Pour ce faire, nous avons réalisé des traitements successifs sur plusieurs échantillons afin d'observer à partir de quel temps moyen, la couche écrouie et les rayures de polissage sont éliminées de la surface de nos substrats. Cette partie endommagée du matériau par l'étape de polissage et dont l'épaisseur peut atteindre plusieurs microns, contient de très nombreux défauts (mises en évidence par l'Institut Néel à Grenoble par de l'imagerie en CL [Volpe 2009]) qui doivent être éliminés avant la reprise de croissance. Le traitement par plasma H₂/O₂ doit nous permettre de retirer cette couche défectueuse mais fera également apparaître des figures de gravure (FG) à la surface de l'échantillon. Ces FG sont l'expression des défauts présents dans la couche écrouie et de ceux provenant du substrat HPHT.

Après plusieurs dizaines de minutes de traitement, les rayures provenant de l'étape de polissage des substrats tendent à disparaître comme ceci est illustré sur la Figure III- 2. En parallèle, la densité de FG révélées sur la surface du substrat par ce prétraitement augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur maximale lorsque la totalité des défauts provenant de la couche écrouie et du cœur du substrat sont révélés. L'élimination totale de la couche endommagée (et donc de ces défauts) se traduit ensuite par une diminution de la densité de figures de gravure comme nous pouvons l'observer sur la Figure III- 4. Après plusieurs heures de traitement, on observe une stabilisation de la densité de FG qui correspond à l'élimination totale de la couche écrouie.

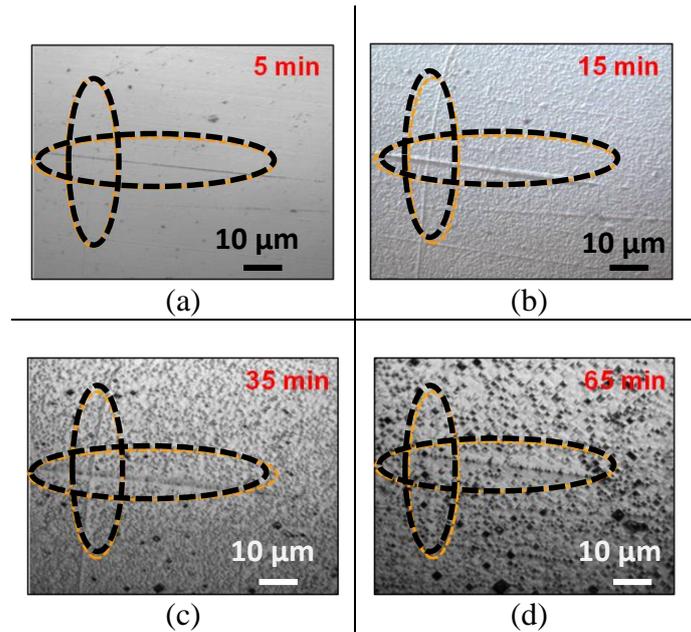


Figure III- 2 : images obtenues par microscope optique d'une même région d'un substrat HPHT après un traitement successif par plasma H_2/O_2 . Les ellipses noires en pointillés localisent les rayures de polissage présentes à la surface de l'échantillon.

Après avoir éliminé la couche écrouie ainsi que les rayures de polissage, nous nous sommes intéressés à la rugosité de surface. En effet, afin de démarrer la croissance homoépitaxiale dans les meilleures conditions, l'état de surface du diamant doit être la moins endommagée possible ([Kato 2013]). Nous avons alors mesuré la rugosité de surface obtenue après chaque traitement successif à l'aide du microscope confocal à balayage laser et du logiciel (« VKAnalyser ») utilisé pour le traitement des images. Nous avons alors déterminé une rugosité moyenne correspondant aux coins et au centre de l'échantillon. Celle-ci évolue quasi-linéairement en fonction du temps de gravure et varie de 50 nm à plusieurs microns, pour des traitements successifs de 5 à 240 min par plasma H_2/O_2 comme ceci est illustré sur la Figure III- 3 . Dans le but d'éviter la présence d'une surface trop rugueuse à la reprise de croissance, nous avons choisi de faire un compromis entre élimination totale de la couche écrouie et des rayures de polissage et rugosité de surface après traitement. Ainsi, nous avons choisi de réaliser des prétraitements par plasma H_2/O_2 de 90 minutes. Dans ces conditions, la rugosité de surface est de l'ordre du micromètre, et nous avons conscience que l'élimination de la couche écrouie pourrait ne pas être complète.

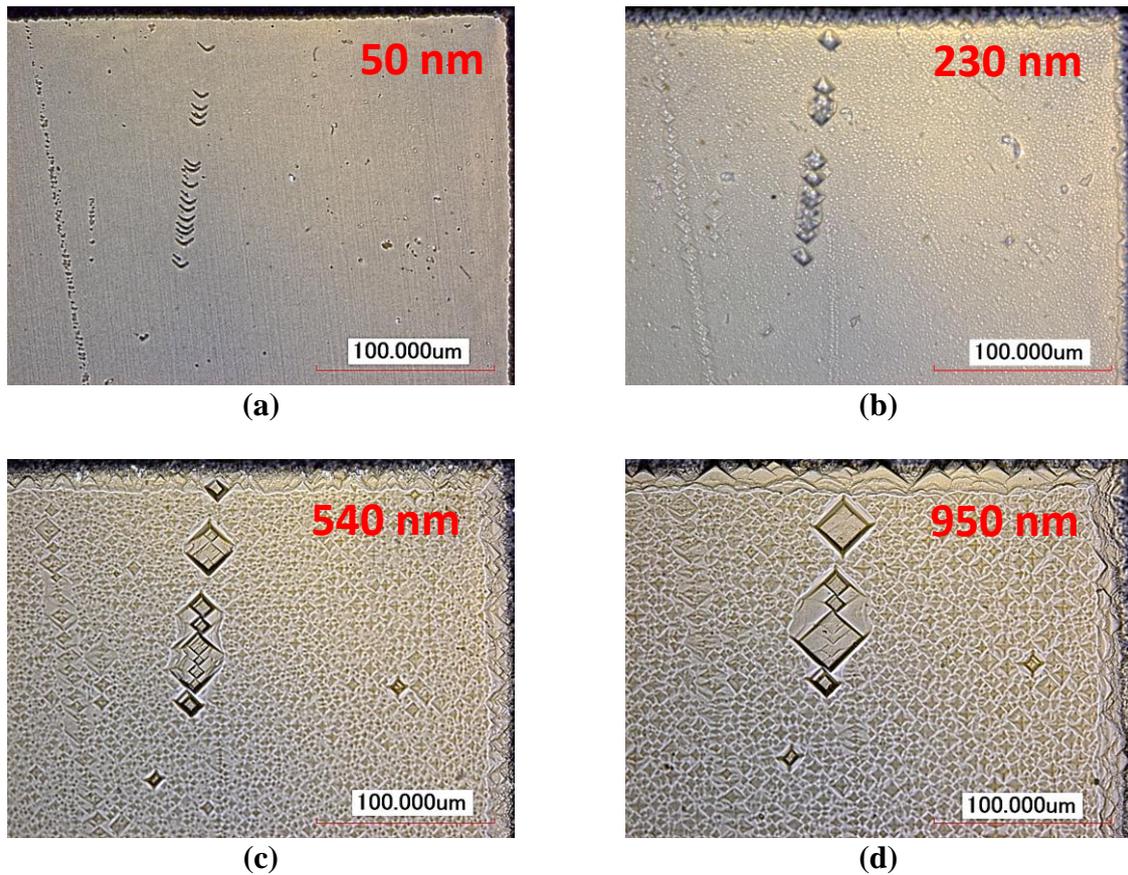


Figure III- 3 : images d'un substrat HPHT obtenues par microscopie confocale à balayage laser montrant l'évolution de la rugosité de surface (notée en rouge) en fonction de la durée du traitement par plasma H_2/O_2 : (a) après 5 min, (b) 30min, (c) 60min et (d) 90 min.

Les figures de gravure (FG) ayant un lien (qui sera établi en 3^{ème} partie de ce chapitre) avec les défauts de surface et de cœur des substrats, leur comptage nous permet une évaluation de l'évolution de la densité de défauts en fonction des traitements appliqués. Une valeur moyenne de densité de FG respectivement de 10^4 à 10^5 et 10^6 à 10^7 défauts par cm^2 , a été obtenue pour les substrats HPHT et les couches CVD homoépitaxiés étudiés (Figure III- 4).

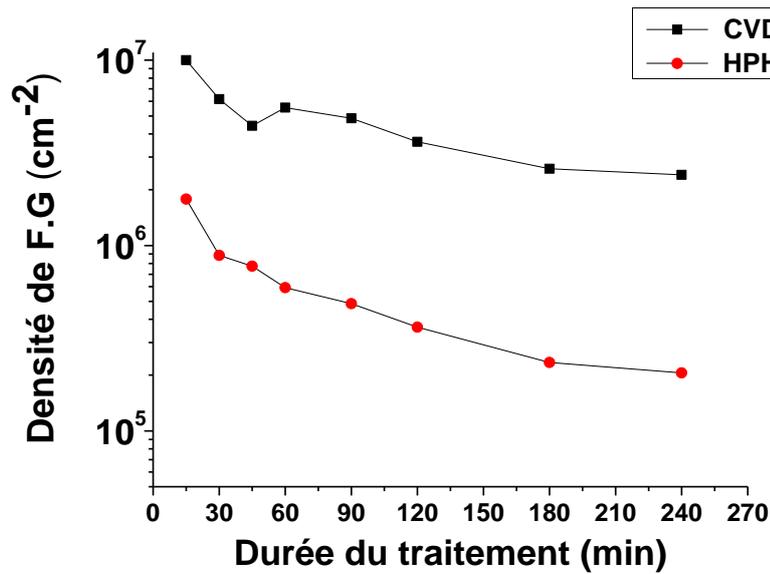


Figure III- 4 : évolution de la densité de figures de gravure (FG) révélées par plasma H₂/O₂ sur des substrats HPHT et des couches CVD élaborées au LSPM aux conditions expérimentales présentées dans le tableau III-1.

En conclusion, cette étude nous a permis de fixer les conditions de traitement de surface par plasma H₂/O₂ (Tableau III-1) ainsi que la durée du traitement à 90 minutes, cette dernière constitue un compromis entre l'élimination de la couche écrouie et des rayures de polissage et l'obtention d'une rugosité de surface de l'ordre du micromètre après traitement.

Température du substrat (°C)	Densité de puissance (W/cm ³)	Pourcentage d'oxygène (%)	Flux total (sccm)	Durée du traitement (min)
815 – 830	30	2	250-500	80-100

Tableau III- 1 : conditions expérimentales optimales pour le traitement par plasma H₂/O₂.

Nous nous intéressons maintenant à comparer la densité de FG révélée sur une couche CVD dont le substrat HPHT a été traité par plasma H₂/O₂ avant la croissance et sur une couche CVD dont le substrat HPHT n'a pas été prétraité.

Nous avons travaillé sur un seul et même substrat, pour lequel nous avons suivi la méthodologie décrite sur la Figure III- 5. Nous avons prétraité l'échantillon par un plasma H₂/O₂, aux conditions expérimentales précédemment déterminées. La densité de FG pour ce substrat est égale à 5,3 .10⁵ par cm² après traitement par plasma H₂/O₂. Puis nous avons poli une partie de ce substrat, recréant ainsi localement une zone écrouie et laissant des rayures de polissage sur la surface (Figure III- 5b). Nous avons ensuite effectué une croissance sur le

cristal ainsi préparé. Enfin, nous avons attaqué la couche épitaxiée par plasma H_2/O_2 pour révéler les défauts présents dans la couche CVD et les dénombrer (Figure III- 5d). Deux zones distinctes apparaissent après croissance : une région à forte concentration en figures de gravure ($9,5 \cdot 10^6$ par cm^2) correspondant à la zone contenant des rayures de polissage et la couche écrouie, et une partie à plus faible teneur (facteur 4) en FG ($2,4 \cdot 10^6/cm^2$) révélant que la majeure partie de la couche endommagée et les traces de polissage avait été éliminée avant croissance CVD.

A l'aune de ces résultats, on peut donc affirmer que le prétraitement par plasma H_2/O_2 dans les conditions fixées ici permet d'améliorer l'interface substrat HPHT – couche CVD.

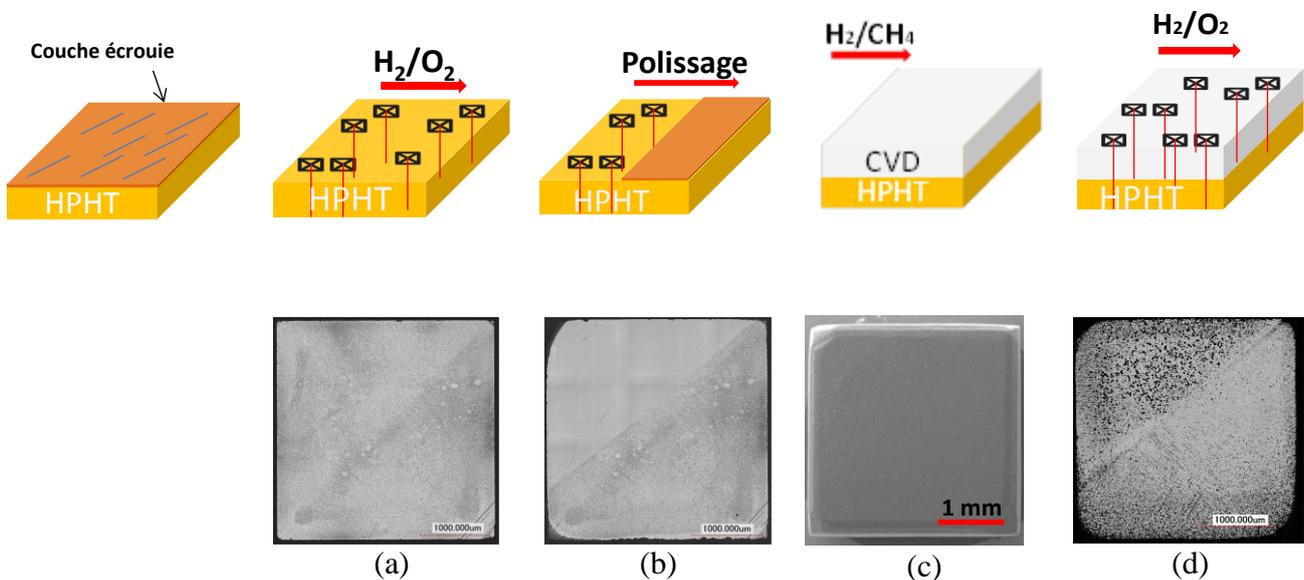
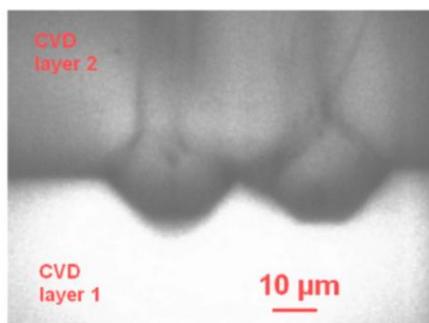


Figure III- 5 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayer laser) et (c) MEB des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNU7.

En conclusion, le traitement par plasma H_2/O_2 a une certaine efficacité pour préparer les surfaces de diamant. Une diminution d'un facteur 4 du nombre de FG liée à la densité de dislocations a été observée. Par ailleurs, ce traitement permet d'éviter l'apparition de contraintes pouvant conduire à la rupture du cristal.

Cependant, ce traitement laisse une surface très rugueuse ce qui est propice à la formation de nouveaux défauts étendus et/ou l'incorporation d'impuretés (Mo, Au,...) comme ceci est illustré sur la Figure III- 6. Ainsi, une nouvelle piste d'investigation est maintenant étudiée afin de réduire cette rugosité de surface et éviter l'apparition des FG : le prétraitement par plasma ICP-RIE.



(a)

Figure III- 6 : image obtenue par cathoduminescence de recombinaisons excitoniques (235 nm) montrant l'interface entre 2 couches CVD successives (CVD 1 et CVD 2). A l'interface, de nouvelles dislocations (lignes noires) se sont formées.

II Les traitements par plasma ICP-RIE

II.1 Impact des traitements ICP 1 et ICP 2

En nous reposant sur les résultats obtenus par l'institut Néel qui avaient démontré la disparition totale de la couche écrouie par traitement ICP, nous comparons ici l'influence de ce traitement par rapport à celui obtenu par plasma H_2/O_2 , en termes d'efficacité du retrait de la couche écrouie, de la rugosité de surface obtenue et de la durée du traitement.

Nous avons sélectionné 8 échantillons (5 échantillons + 3 échantillons témoins) pour lesquels nous avons procédé à différentes conditions de traitement. Les 3 échantillons témoins nous ont permis de déterminer préalablement les vitesses de gravure, les rugosités de surface et les durées optimales de traitement pour les différentes conditions du plasma ICP-RIE. De plus, ces échantillons nous ont permis de vérifier s'il y a ou non un intérêt de réaliser un traitement H_2/O_2 à la suite d'un procédé ICP ou inversement comme cela sera présenté pour les échantillons MNV3 et MNV5.

Les conditions expérimentales pour les deux premiers échantillons (MNV 1 et MNV 2) prétraités sont résumées dans le Tableau III- 2 ci-dessous.

Procédé	Echantillon	RIE	ICP	Gaz utilisés	Pression de travail	Durée du traitement (min)
ICP 1	MNV 1	50 W	800 W	O_2 : 100 sccm CHF_3 : 3 sccm	3 mtorr	20
ICP2	MNV 2	280 W	800 W	O_2 : 100 sccm CHF_3 : 3 sccm	3 mtorr	20

Tableau III- 2 : conditions expérimentales utilisées pour le traitement par plasma ICP-RIE pour les échantillons MNV1 et MNV2.

Dans les deux cas, nous avons utilisé l'oxygène (O_2) et le trifluorométhane (CHF_3) comme gaz réactifs, connus pour l'efficacité de leur action « gravante » [Mellhaoui 2006], [Le Thanh 2011]. La différence entre les deux expériences (ICP 1 et ICP 2) concerne la puissance radiofréquence RF injectée (respectivement 50 W pour MNV 1 et 280 W pour MNV 2) qui impacte fortement l'action de gravure ionique sur les substrats HPHT.

Pour l'échantillon MNV1, la vitesse de gravure est de l'ordre de $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$, tandis que pour le substrat MNV2 elle est doublée ($0.4 \mu\text{m}/\text{min}$). Ces vitesses de gravure sont comparativement au traitement par plasma H_2/O_2 , 5 à 10 fois plus élevées. Autrement dit, pour une même quantité de matière retirée la durée du traitement peut être divisée par un facteur 5 à 10. Néanmoins, il est très important de noter que compte tenu de l'action anisotrope des ions ce retrait s'effectue majoritairement sur la face supérieure du substrat et non sur les faces latérales, ce qui diffère du traitement par plasma H_2/O_2 qui est quasi-isotrope.

Après ce traitement, nous avons mesuré la rugosité de surface de ces échantillons : pour MNV1 elle varie de 25 à 50 nm, tandis que pour le substrat MNV2 elle est comprise entre 50 et 100 nm. Ces différences entre les substrats MNV1 et MNV2 s'expliquent par le fait que suite à l'application du procédé ICP 2 (plus énergétique), il y a apparition de figures de gravure de formes circulaires (et peu profondes, $< 0.5 \mu\text{m}$) sur la surface de l'échantillon MNV 2 (Figure III- 7), alors que ceci n'est pas le cas pour MNV 1. Dans les deux cas, la rugosité est très inférieure à ce que nous mesurons après un traitement par plasma H_2/O_2 (de l'ordre du micromètre).

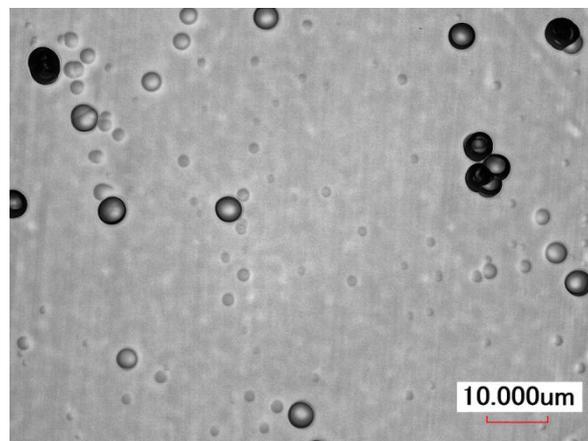


Figure III- 7 : image de figures de gravure de formes circulaires observées sur la surface de l'échantillon MNV2 après traitement par le procédé ICP(2).

Note : Pour le procédé ICP 2 la gravure préférentielle sur des défauts cristallins qui conduit à l'apparition de FG et donc d'une surface légèrement plus rugueuse ($R_a = 50 \text{ nm}$) n'a pu être totalement annihilée. Cependant cet effet est bien moindre que dans le cas des

traitements par plasma H_2/O_2 utilisés précédemment ($R_a \approx 1 \mu m$ après 90 minutes de traitement).

Grâce à ces premières expériences, nous avons pu constater que pour un retrait de matière à peu près équivalent le traitement ICP-RIE nécessite une durée de traitement au moins 4 fois inférieure au procédé plasma par H_2/O_2 et surtout que celui-ci laisse une rugosité de surface bien plus faible. Ajoutons parmi les avantages du procédé ICP-RIE, qu'ils peuvent permettre de traiter de manière uniforme un grand nombre d'échantillons simultanément.

Une croissance de $120 \mu m$ ainsi qu'un traitement de gravure de révélation des FG par plasma H_2/O_2 ont ensuite été effectués sur les échantillons MNV1 et MNV2 comme cela est montré sur les Figures III-5 et III-6. Après la gravure de révélation, on constate que les FG apparues en surface ne sont pas alignées suivant une direction préférentielle, montrant formellement que les rayures de polissage ont toutes été éliminées par la gravure ICP-RIE.

Nous confirmons ainsi les résultats obtenus par l'Institut Néel à savoir que l'ICP est très efficace pour retirer la totalité de la couche écrouie et les rayures de polissage et nous montrons de plus qu'il conduit à une très faible de rugosité de surface. Une densité de figures de gravure de 3.10^5 et $4,5.10^5$ par cm^2 respectivement pour les couches CVD MNV1 et MNV2, qui correspond à une densité de FG d'un ordre de grandeur plus faible comparativement à ce que nous mesurons en moyenne (Figure III- 4) lorsque nous prétraitons uniquement la surface des substrats HPHT par un plasma H_2/O_2 (de l'ordre de 10^6 à 10^7 par cm^2 pour la couche CVD épitaxiée).

Ainsi, la rugosité de surface semble également jouer un rôle essentiel sur la densité finale de défauts.

Note : Pour les couches CVD homoépitaxiées sur les échantillons MNV1 et MNV2, l'épaisseur a été choisie de telle sorte que le risque de rupture du cristal lors de la croissance soit minimisé.

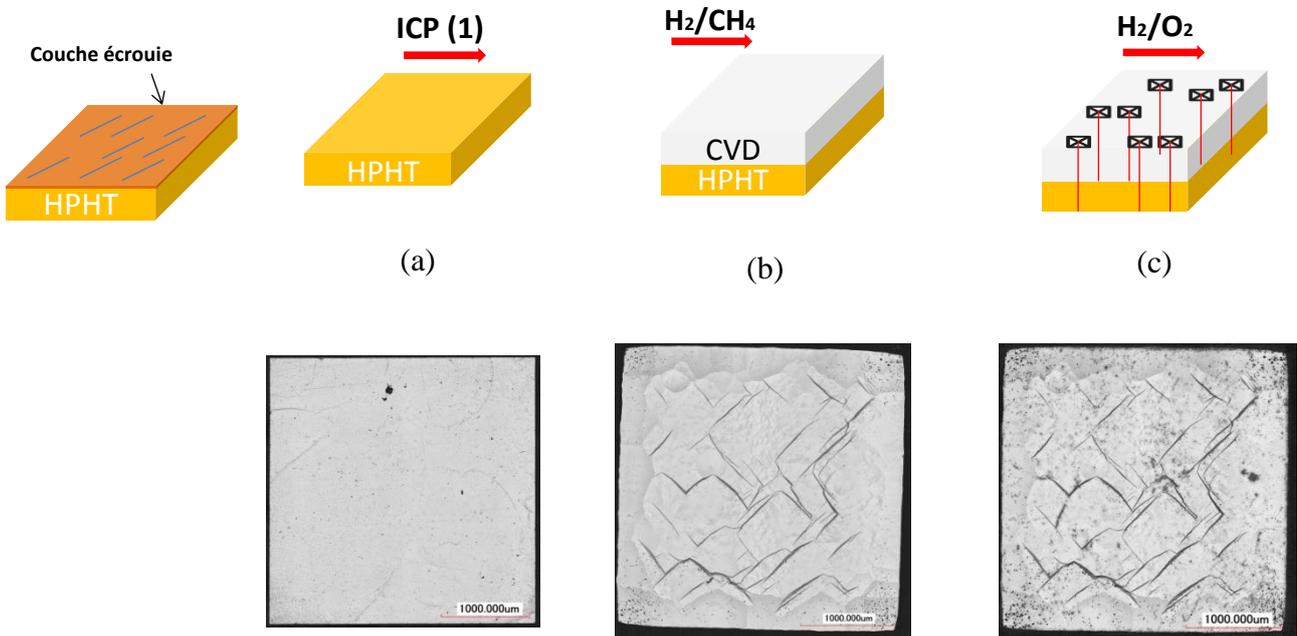


Figure III- 8 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNV1.

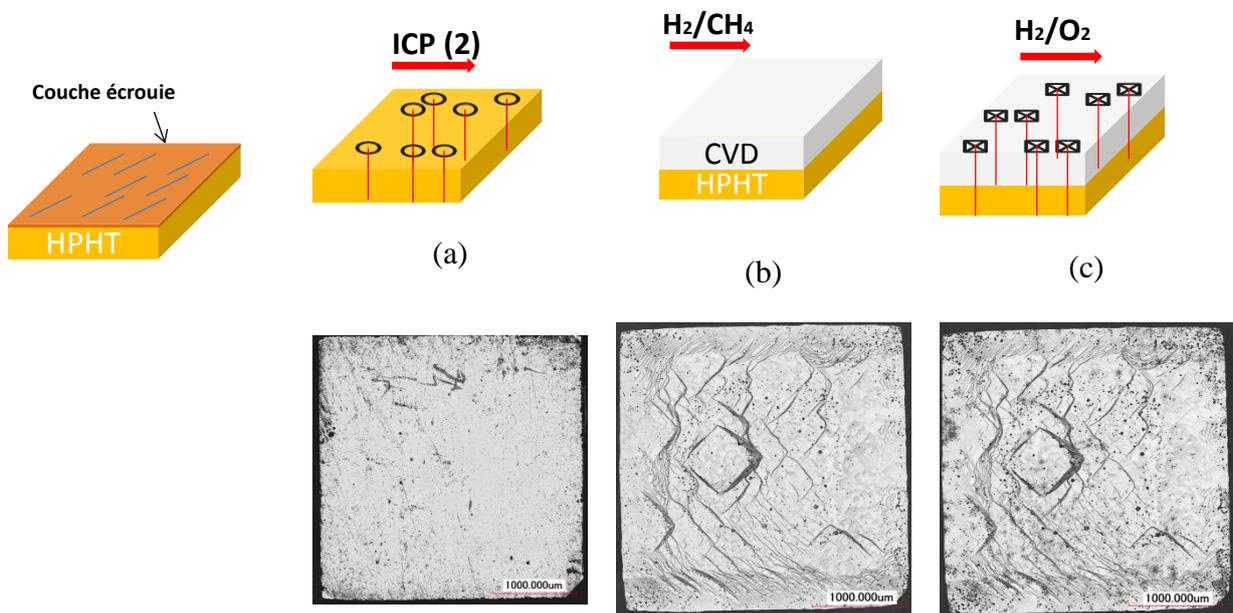


Figure III- 9 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNV2.

A la vue de ces premiers résultats, le traitement par ICP-RIE et, plus particulièrement le procédé ICP 1, apparaît très supérieur au traitement par plasma H_2/O_2 , pour éliminer la couche écrouie et les rayures de polissage tout en gardant une très faible rugosité de surface.

Notons néanmoins que la faible densité de FG obtenue après traitement par ICP-RIE pourrait ne provenir que de la faible densité de défauts initiale du substrat HPHT sur lequel cette étude a été réalisée. En effet, comme déjà mentionné ci-dessus, la diversité des substrats oblige formellement à comparer sur un seul et même substrat l'impact de ce traitement.

Ainsi pour confirmer ce résultat et analyser l'effet d'un traitement ICP-RIE (seul) et d'un traitement par plasma H_2/O_2 + ICP, nous avons préparé un nouvel échantillon (MNV3) pour lequel nous avons procédé à un prétraitement par plasma H_2/O_2 afin de retirer une partie de la couche écrouie et des rayures de polissage et surtout pour préparer les faces latérales à la croissance. Après ce premier traitement, nous avons poli la moitié de l'échantillon à l'aide de la polisseuse diamant disponible au laboratoire. Puis nous avons réalisé le procédé ICP 1 afin d'éliminer la couche écrouie tout en maintenant une faible rugosité de surface. Enfin, nous avons fait croître une couche de diamant sur ce substrat et nous avons comparé l'impact de ces deux différents traitements sur la morphologie finale du cristal. La densité de défauts dans chacune des régions de la couche CVD a été estimée en réalisant une gravure de révélation à l'aide d'un plasma H_2/O_2 . Les différents processus effectués pour cet échantillon sont schématisés et illustrés par des images (Keyence) sur la Figure III- 10.

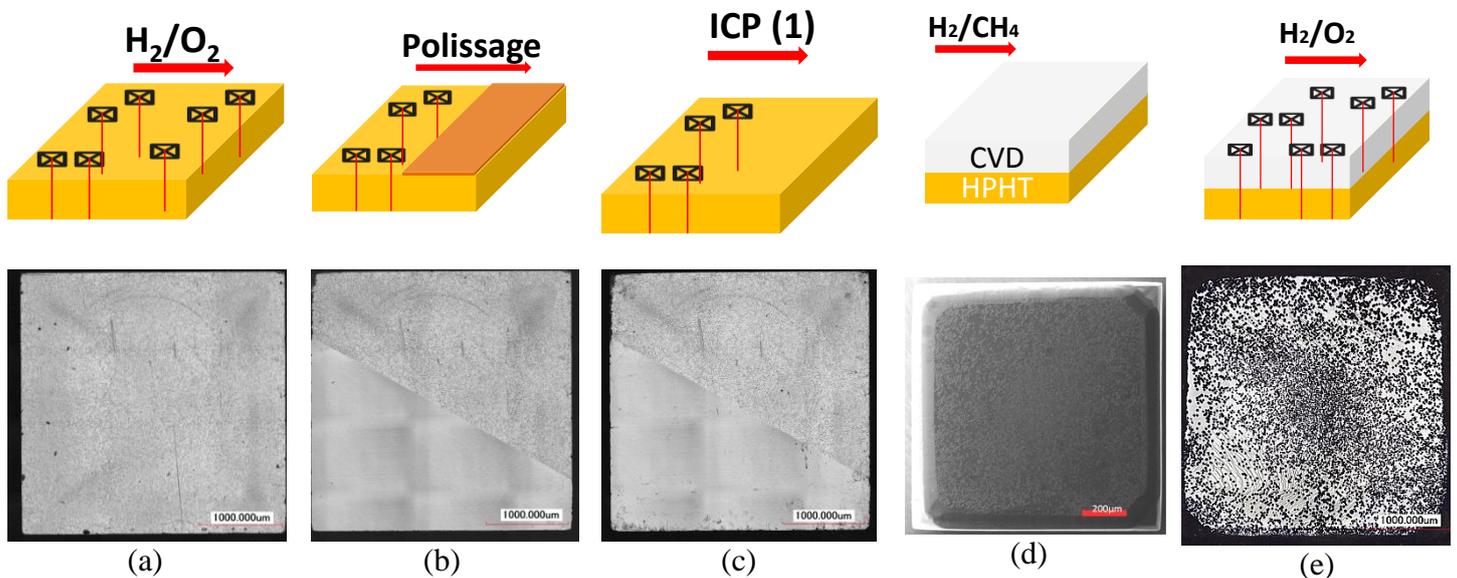


Figure III- 10 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser et MEB (d)) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNV3.

Si l'élimination de la couche écrouie et des rayures de polissage n'était pas totale, nous mesurerions après croissance des densités de FG différentes entre la partie ayant reçu un polissage (au LSPM) et la partie n'en ayant pas reçu. Etant donné l'égalité entre les deux densités de FG (environ 6.10^4 par cm^2), nous pouvons conclure à l'élimination complète de la

couche écrouie par le traitement procédé ICPI. Nous espérons en outre pouvoir relier cette densité de FG à la densité de dislocations de cœur du substrat.

Notons toutefois que le centre de l'échantillon présente une densité de FG plus élevée atteignant 5.10^5 par cm^2 que nous attribuons aux contraintes locales induites par le biseau formé lors de l'étape de polissage (Figure III- 9b).

Nous constatons donc :

- (1) une diminution de plus d'un ordre de grandeur (presque 2) de la densité de FG en prétraitant le substrat par un plasma ICP par rapport à ce qui est obtenu avec un traitement par plasma H_2/O_2 seul,
- (2) aucune différence notable du nombre de FG entre les deux zones, l'une ayant subi le traitement ICP seul, et l'autre ayant subi un traitement $H_2/O_2 + ICP$.

La très forte différence de densité de FG (1 à 2 ordres de grandeur) obtenue après un traitement H_2/O_2 seul et $H_2/O_2 + ICP$ permet de conclure sur l'importance d'une faible rugosité de surface associée à l'élimination complète de la couche écrouie et des rayures de polissage.

Remarquons néanmoins que la rugosité de surface dans la région traitée par H_2/O_2 puis par ICP n'est passée que de 0.5 à 0.2 μm alors que l'on aurait pu s'attendre à une réduction équivalente à ce que nous observons pour le traitement par ICP seul (i.e une diminution de 0.5 μm à 50 nm). Nous attribuons ce fait à la présence des FG initialement révélées par plasma H_2/O_2 .

II.2 Effet du traitement ICP 3

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé un traitement par plasma ICP-RIE, mais cette fois-ci en utilisant un autre couple de gaz : l'argon (Ar) et l'oxygène (O_2). Ces deux gaz sont très largement utilisés dans l'industrie micro-électronique pour prétraiter la surface du diamant ou d'autres matériaux semi-conducteurs ([Janssen 2011], [Enlund 2005], [Lee 2008], [Lee 2007], [Hwang 2004], [Kone 2011]). Nous avons donc utilisé deux autres échantillons (MNV4 et MNV5) pour lesquels nous avons suivi la méthodologie décrite dans la Figure III- 11. Les conditions expérimentales sont résumées dans le

Tableau III- 3 ci-contre.

Procédé	Echantillons	RIE	ICP	Gaz utilisés	Pression de travail	Durée du traitement (min)
ICP 3	MNV 4	50 W	800 W	O_2 : 10 sccm Ar : 35 sccm	3 mtorr	20
	MNV 5					

Tableau III- 3 : conditions expérimentales utilisées pour le traitement par ICP-RIE réalisé avec l'argon et de l'oxygène pour les échantillons MNV 4 et MNV5.

Nous avons choisi de garder les mêmes valeurs de puissance ICP et RIE que pour le traitement ICP 1, afin de pouvoir juger uniquement de l'impact du changement de gaz sur le traitement de la surface de nos substrats.

Après traitement, nous avons déterminé la vitesse de gravure obtenue pour ce procédé, que nous noterons ICP 3, et également la rugosité de surface obtenue pour l'échantillon MNV4. Les valeurs obtenues sont très proches de celles mesurées après traitement ICP 1 où nous avons obtenu les meilleurs résultats et où nous avons utilisé un mélange O_2/CHF_3 (100 sccm / 3 sccm). En effet, la vitesse de gravure mesurée est de l'ordre de $0.15 \mu\text{m} / \text{min}$, et la rugosité de surface comprise entre 20 et 30 nm.

Après croissance de plusieurs centaines de microns ($420 \mu\text{m}$), nous avons comparé l'impact de deux traitements (plasma H_2/O_2 + ICP 3 et ICP 3 seul) sur la morphologie finale du cristal et sur la densité de FG dans chacune des régions de la couche CVD, le dénombrement des FG étant obtenu par gravure à l'aide d'un plasma H_2/O_2 .

Le traitement ICP 3 a parfaitement éliminé la couche écrouie et nous n'observons aucun défaut de croissance ni de rayures dues au polissage aussi bien sur la partie préalablement polie que sur l'autre région du cristal MNV4 après croissance et gravure de révélation. De plus, la densité de figures de gravure entre la partie du cristal ayant subi un traitement de polissage et l'autre partie sont toutes les deux de l'ordre de 7.10^4 par cm^2 (inférieures de deux ordres de grandeur à ce que nous obtenons après traitement par plasma H_2/O_2 seul).

Comme précédemment, nous constatons l'élimination complète de la couche écrouie grâce au procédé ICP 3 (et donc des dislocations de surface dues à l'interface HPHT- CVD), et nous espérons pouvoir relier cette densité de FG à la densité réelle de dislocations de cœur du substrat.

En revanche, nous observons les limites de ce procédé, car après plusieurs centaines de micromètres déposés, le cristal a rompu (Figure III- 11d). L'étape de polissage de la moitié du substrat a créé des zones fortement contraintes au sein du cristal et l'action préalable du procédé plasma H_2/O_2 n'a pas été suffisante pour préserver l'intégrité de l'échantillon.

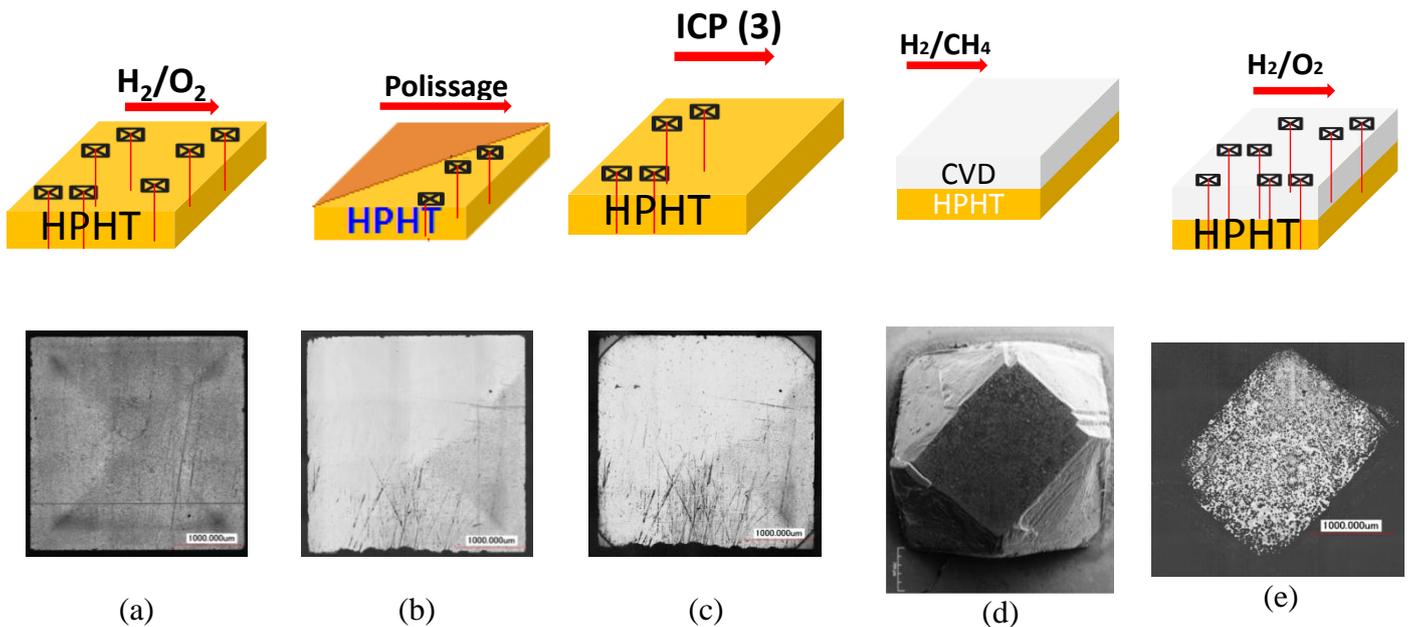


Figure III- 11 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNV4.

II.3 Effet du couplage H_2/O_2 et ICP-RIE

A la vue de ces résultats, nous avons préparé l'échantillon MNV 5 suivant une nouvelle méthodologie décrite sur la Figure III- 12. La face supérieure du substrat MNV5 a tout d'abord subi le traitement ICP 3 (Figure III- 12a) puis un plasma H_2/O_2 a été réalisé sur sa face opposée. Avant croissance, le traitement par plasma H_2/O_2 réalisé sur la face présentant plusieurs secteurs de croissance, met d'ailleurs en évidence des zones à concentration de défauts très différentes (Figure III- 12b).

Cette procédure devrait permettre de préserver la faible rugosité de surface de la face supérieure (autour de 25 nm) et de préparer les faces latérales de l'échantillon à la future croissance. Après un dépôt de 300 μm (Figure III- 12c), l'impact de ce traitement sur la morphologie finale du cristal ainsi que sur la densité de FG au sein de la couche CVD obtenue a été observé en réalisant une gravure à l'aide d'un plasma H_2/O_2 (Figure III- 12d). Une densité de figures de gravure de l'ordre de $7,3 \cdot 10^4$ par cm^2 (identique à la valeur précédente) est obtenue. Elle correspond à une diminution de près de 2 ordres de grandeur par rapport à ce que nous obtenons habituellement lorsque nous réalisons uniquement un traitement par plasma H_2/O_2 avant la croissance. De plus, cette nouvelle procédure a permis de préserver l'intégrité du cristal et ainsi de réaliser la croissance d'une couche épaisse.

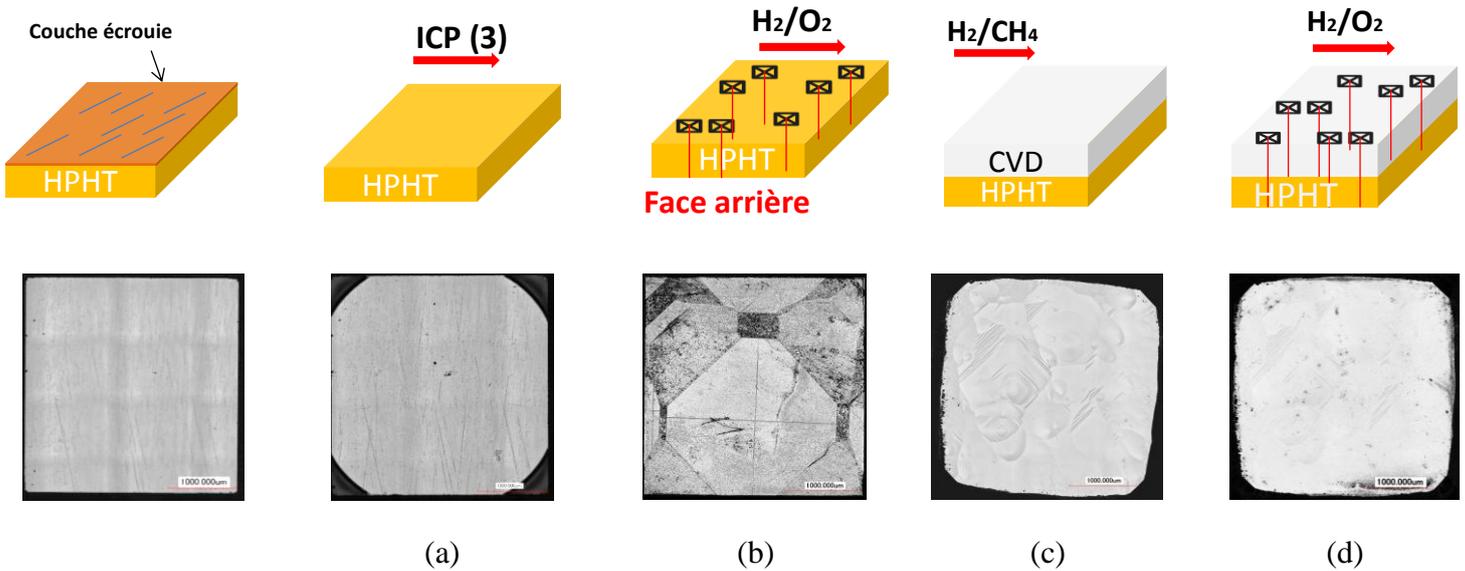


Figure III- 12 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNV5.

En conclusion, l'utilisation d'un prétraitement par plasma ICP-RIE s'avère particulièrement adaptée pour préparer la surface de nos substrats HPHT à la future croissance homoépitaxiale. Les procédés ICP 1 (mélange O_2/CHF_3) et ICP 3 (mélange Ar/O_2) répondent aux besoins demandés puisqu'ils éliminent rapidement et efficacement la couche écaillée et les rayures de polissage tout en laissant une surface très peu rugueuse. Néanmoins, il a été démontré qu'ils n'étaient pas capables de prétraiter simultanément les faces supérieures et les faces latérales des échantillons HPHT, empêchant ainsi la croissance d'échantillons épais. Afin de concilier gravure des faces latérales, et faible rugosité de surface nous avons établi une procédure qui consiste à réaliser le procédé ICP 1 ou ICP 3 dans le réacteur ICP-RIE puis un traitement par plasma H_2/O_2 sur la face arrière de l'échantillon. Ainsi, la face supérieure garde une faible rugosité de surface et les faces latérales de l'échantillon HPHT sont efficacement prétraitées.

II.4 Importance du polissage

A la vue des résultats de cette étude, l'importance de l'étape de polissage du substrat de diamant induisant la présence de la couche écaillée a été mise en évidence. Ainsi, avec l'acquisition récente d'une polisseuse diamant, une étude très préliminaire de maîtrise de ce procédé a été entreprise.

De plus, une transposition au cas du diamant de la technique CMP (Chemical Mechanical Polishing) couramment utilisée dans l'industrie tout-silicium de la micro-électronique a également été mise en place grâce à une collaboration avec l'entreprise « *Novasic – Impact* » dans le cadre du contrat Diamonix 2 (C. Moisson). Un

nouveau substrat (MNA 13) préalablement gravé par le procédé plasma H_2/O_2 , afin de retirer une grande partie de la couche écrouie et des rayures de polissage et préparer les faces latérales à la future croissance, de rugosité de surface de l'ordre du micromètre a été poli à l'aide de la méthode CMP. Une rugosité de surface de l'ordre de la dizaine d'angström a été estimée à l'aide d'un microscope à force atomique, prouvant que ce procédé est un moyen très efficace pour obtenir des surfaces très planes et notamment pour aplanir les surfaces que nous obtenons après traitement par plasma H_2/O_2 . Néanmoins, pour atteindre un tel niveau de perfection, ce traitement nécessite une semaine. Le schéma et les illustrations (images Keyence) des différentes étapes réalisées pour cet échantillon sont résumés Figure III- 13.

Nous n'avons malheureusement pas pu effectuer de croissance sur ce substrat ainsi préparé.

Note : Dans le futur, un nouvel échantillon traité par plasma ICP-RIE (et donc moins rugueux) sera envoyé à la société *Novasic*.

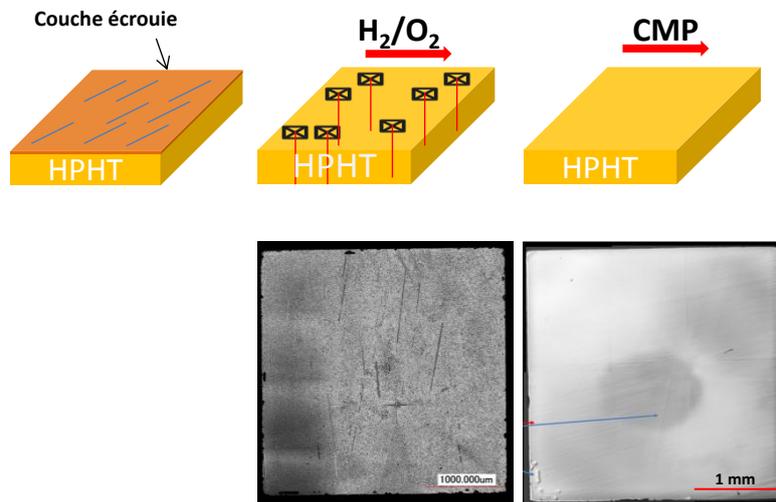


Figure III- 13 : schéma et illustrations (images obtenues par microscopie à balayage laser) des différentes étapes réalisées sur l'échantillon MNA 13.

Conclusion sur la partie « Traitements de surface »

En conclusion, l'obtention d'une surface epi-ready nécessite l'action combinée d'un traitement par plasma ICP-RIE (procédé 1 ou 3) et d'un plasma H_2/O_2 . L'importance d'une faible rugosité de surface (confirmée par une récente étude menée par une équipe japonaise, [Kato 2013]) associée à la préparation des faces latérales du substrat HPHT avant la croissance a clairement été démontrée. Une réduction d'un à deux ordres de grandeur du nombre de défauts habituellement rencontré au sein des couches CVD homoépitaxiées (passant de l'ordre de 10^6 à 10^4 par cm^2) a été obtenue.

Compte tenu de l'importance de la maîtrise du procédé de polissage du diamant, l'équipe PEMA du LSPM s'est récemment pourvue d'une polisseuse diamant (« scaife ») et une collaboration avec l'entreprise *Novasic* (polissage CMP) a démarré.

Un tableau récapitulatif des différentes caractéristiques des traitements de surface utilisés est donné ci-dessous (Tableau III- 4).

Procédé	Gaz utilisé	Vitesse de gravure (µm/min)	Rugosité de surface (nm)	Durée du traitement (min)
Plasma H ₂ /O ₂	H ₂ :O ₂ (98:2)	0.035	500 – 1000	80-100
ICP-RIE (1) 800 W- 50 W	O ₂ :CHF ₃ (100:3)	0.2	25 – 50	20
ICP-RIE (2) 800 W- 280 W	O ₂ :CHF ₃ (100:3)	0.4	50 – 100	10
ICP-RIE (3) 800 W- 50 W	Ar : O ₂ (35 :10)	0.15	20 – 30	25
CMP	-	Non communiquée	0.3 – 1	1 semaine

Tableau III- 4 : comparaison entre les différents traitements de surface utilisés.

Après avoir étudié les différents traitements de surface réalisés sur les substrats de diamant HPHT et leur impact sur l'interface HPHT – CVD, nous nous intéressons maintenant à la morphologie des figures de gravure que nous révélons sur les couches homoépitaxiées sur les substrats traités.

III. Etude de la morphologie des figures de gravure (FG)

L'étude de la morphologie des figures de gravure a été menée pour tenter d'expliquer leur apparition lors des traitements par plasma H₂/O₂ ou par plasma ICP-RIE (ICP 2). Dans les paragraphes suivants, nous exposons leur origine ainsi que le mécanisme de formation de ces figures de gravure et leur évolution morphologique au fil de traitements successifs.

III.1 Mécanisme de formation des FG

Dans cette première partie, nous nous intéressons d'abord à expliquer la raison de l'origine des figures de gravure puis nous présentons le mécanisme de formation qui les régit.

Pour le cas du diamant monocristallin dont la face traitée est orientée {100}, nous observons que ces défauts apparaissent généralement sous la forme d'une pyramide inversée à base carrée (Figure III- 14). Leur apparition à la surface des cristaux de diamant après traitement par plasma H_2/O_2 est expliquée par la présence d'un défaut sous-jacent (lacune, dislocation, impuretés, défaut d'empilement) dans la maille cristalline [Sangwal 1987].

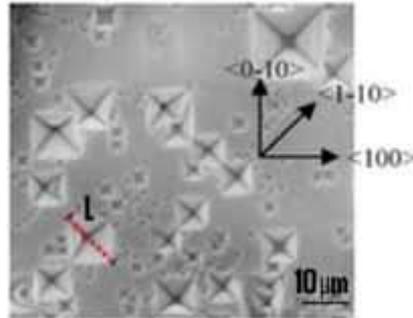


Figure III- 14 : image MEB de figures de gravure révélées après traitement par plasma H_2/O_2 réalisé sur un substrat HPHT dont la face est orientée {100}. La longueur L, délimitée par les pointillés rouges, correspond à la dimension d'une figure de gravure.

La condition nécessaire pour la formation des figures de gravure repose sur le rapport de force entre les 4 vitesses de gravure suivantes : V_{def} , V_{lat} , V_{face} et V_{free} qui sont présentées sur la Figure III- 15 [Sangwal 1987]. La première, V_{def} , correspond à la gravure le long du défaut étendu, et est dirigée perpendiculairement au plan du cristal. La vitesse de gravure tangentielle ou latérale V_{lat} décrit la vitesse d'expansion des marches élémentaires le long de la surface et V_{face} représente la vitesse le long de la face latérale constituant la figure de gravure. Enfin, V_{free} est la vitesse de gravure dans une aire dépourvue de défaut sous-jacent. Cette vitesse est également orientée perpendiculairement à la surface.

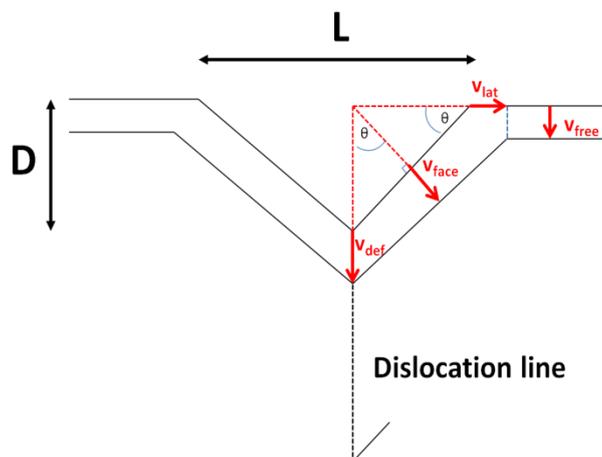


Figure III- 15 : les différentes vitesses de gravure impliquées dans la formation d'une figure de gravure au niveau d'une ligne de dislocation.

Les défauts de maille tels que lacunes, dislocations ou impuretés sont des sites de gravure préférentiels. Si des lignes de défauts (i.e. des dislocations) sont présentes dans le cristal, elles constituent des sources continues de « dissolution » et des figures de gravure seront formées. De plus, si l'on note θ l'angle entre la face supérieure du cristal et la face latérale d'une FG, la condition pour la formation d'une figure de gravure est la suivante :

$$V_{face} \cos \theta > V_{free} \quad \text{Relation III- 1}$$

Cependant, cette condition de formation est également fortement reliée à la corrélation entre forme des FG et inclinaison des lignes de dislocations comme ceci est illustré sur la Figure III- 16. Ainsi, dans le cas où la ligne de défauts n'est pas perpendiculaire à la face supérieure du cristal orientée $\{100\}$, l'angle mesuré entre la surface de l'échantillon et la face constituant la figure de gravure peut être différent des 25° que nous relevons usuellement.

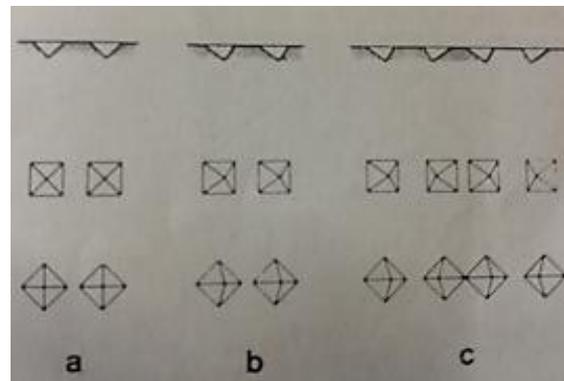


Figure III- 16 : relation entre la forme des FG et l'inclinaison des lignes de dislocations vis-à-vis d'une face cristalline orientée $\{100\}$; (a) lignes de dislocations parallèles à la surface, (b) lignes de dislocations obliques par rapport à la surface, et (c) dislocations formant un réseau hexagonal [Jagodziniski 1966].

III.2 FG profondes et FG à fond plat

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la morphologie des FG en effectuant des traitements successifs de gravure par plasma H_2/O_2 .

En utilisant un film CVD du fournisseur *Element 6*, de dimension $3 \times 3 \text{ mm}^2$ dont toutes les faces ont été préalablement polies et orientées $\{100\}$, nous avons effectué des traitements successifs par plasma H_2/O_2 compris entre 5 min et jusqu'à 4 heures de processus, pour observer l'évolution morphologique des FG. Les conditions expérimentales de ces traitements sont résumées dans le

Tableau III- 5 page suivante.

Température du substrat (°C)	Densité de puissance (W/cm ³)	Pourcentage d'O ₂ (%)	Flux total (sccm)	Durée du traitement (min)
815 - 830°	30	2	250	5 à 240

Tableau III- 5 : conditions expérimentales utilisées pour le traitement successif de l'échantillon MNA-E6.

Après chaque traitement de gravure, la morphologie de l'échantillon (MNA-E6) est observée par microscopie à contraste différentiel ainsi que par microscopie confocale à balayage laser. Nous observons l'évolution de la dimension latérale (L) des FG ainsi que de leur profondeur (D) en fonction de la durée du traitement.

Le traitement de cet échantillon met clairement en évidence deux types de FG comme ceci est illustré sur la Figure III- 17. Une FG profonde et une autre à fond plat, que nous noterons respectivement pour la suite *d* (deep) et *s* (shallow), apparaissent clairement. Ces figures de gravure (FG *d* et FG *s*) ne sont pas reliées aux rayures dues à l'étape de polissage car contrairement à ces défauts, elles restent présentes à la surface de l'échantillon même après de longues étapes de gravure. De plus, elles ne sont pas alignées suivant une direction préférentielle, comme habituellement observé dans le cas des défauts de polissage (orienté suivant la direction du polissage).

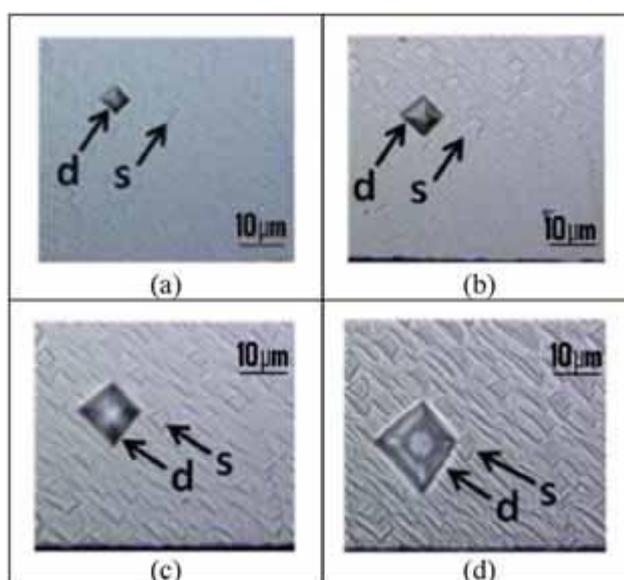


Figure III- 17 : images obtenues au microscope à balayage laser de FG profond *d* et à fond plat *s* révélées sur une couche CVD *E6* après (a) 30 min, (b) 45 min, (c) 60 min et (d) 90 min de traitement par plasma H₂/O₂ [Naamoun 2012].

L'évolution de la taille (dimension notée L sur la Figure III- 14) et de la profondeur (D) a été obtenue par mesure au microscope confocal à balayage laser et est présentée sur la Figure III- 18. Les FG s présentent une évolution sub-linéaire de leur longueur et une légère diminution de leur profondeur en fonction du temps de gravure. A l'opposé, les FG d montrent une évolution quasi-linéaire de leur dimension en fonction de la durée de traitement par plasma H_2/O_2 . De plus, les FG d présentent généralement une profondeur de plusieurs micromètres qui évoluent avec le temps de traitement, alors que la profondeur des FG s (de l'ordre de $0,5 \mu m$) est quasi-constante au cours de la gravure.

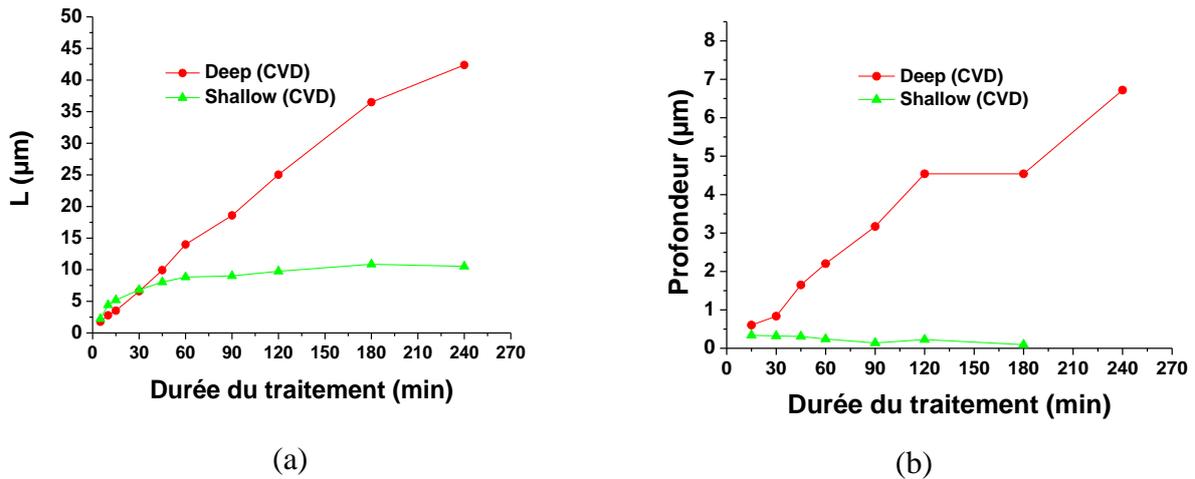


Figure III- 18 : évolutions de la taille L (a) et de la profondeur D (b) des FG profonds d et à fond plat s révélées sur la surface de la couche CVD $E6$ par un traitement par plasma H_2/O_2 .

Cas des FG d

Afin de confirmer le critère de stabilité pour la formation d'une figure de gravure (Equation III-1), nous avons réalisé des mesures angulaires pour les FG d de la couche CVD provenant de la société $E6$ utilisée et pour un substrat HPHT ayant subi les mêmes traitements de gravure. Ces mesures angulaires obtenues par microscopie à balayage laser donnent un angle proche de 25° . Ce résultat suggère (comme nous l'avions précédemment supposé) que ces figures de gravure sont constituées de faces cristallographiques $\{113\}$ [Achard 2009]. Nous avons également déterminé les vitesses V_{def} , V_{lat} , V_{face} et V_{free} (Tableau III- 6) afin de mieux comprendre le mécanisme de formation de ces FG. V_{free} est directement obtenue en mesurant à l'aide d'un pied à coulisse électronique, l'épaisseur de l'échantillon après chaque étape de traitement. V_{def} et V_{lat} sont quant à elles déduites de la variation des dimensions D et L au cours du temps. Et finalement, V_{face} nous est donnée par la relation III-1.

Echantillon	V_{free} ($\mu\text{m/h}$)	V_{def} ($\mu\text{m/h}$)	V_{lat} ($\mu\text{m/h}$)	V_{face} ($\mu\text{m/h}$)
HPHT	1.6	3.2	1.4	2.9
CVD	2	2.5	1.5	2.3

Tableau III- 6 : les différentes vitesses de gravure mesurées pour les FG profondes d pour un substrat HPHT et une couche CVD d'E6.

Premièrement, nous pouvons noter que V_{def} , correspondant à la vitesse de gravure le long de la ligne de dislocation, est la plus élevée. Cette observation s'explique par la nature sélective du processus de gravure aux endroits où le cristal présente des défauts cristallins [Sangwal 1987]. On observe également que, pour la couche CVD ainsi que pour le substrat HPHT, la condition pour la formation d'une figure de gravure est satisfaite. Les FG d formés tendent donc à s'agrandir indéfiniment, ce qui est confirmé par le fait que $V_{\text{face}} > V_{\text{free}} \cos \theta$. Cependant, nous observons (après plusieurs heures de traitement) une saturation de leur taille. Nous attribuons ce fait à la possibilité pour les FG d de coalescer entre elles comme ceci apparaît sur la Figure III- 19.

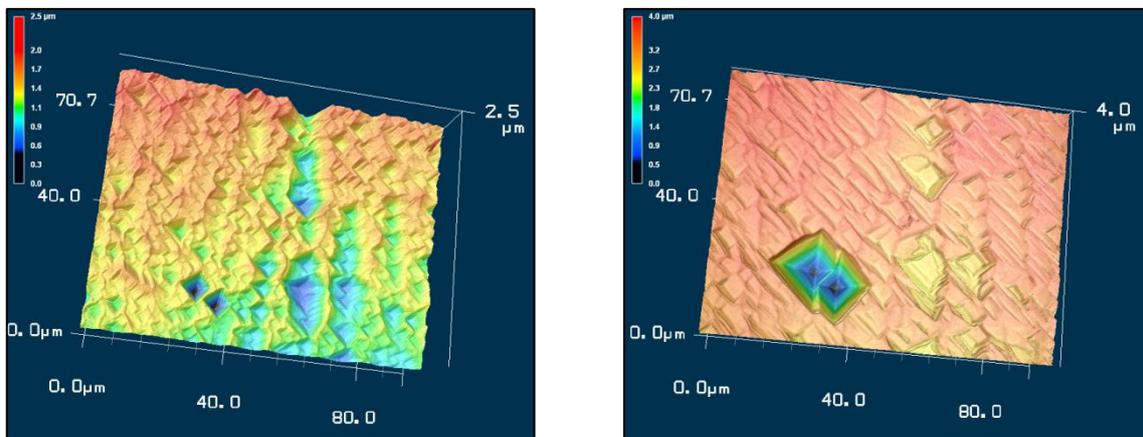


Figure III- 19 : images 3D obtenues par microscopie confocale à balayage laser de FG révélées sur la surface d'une couche CVD d'E6 après 45 min (à gauche) et 120 min (à droite) de plasma H_2/O_2 .

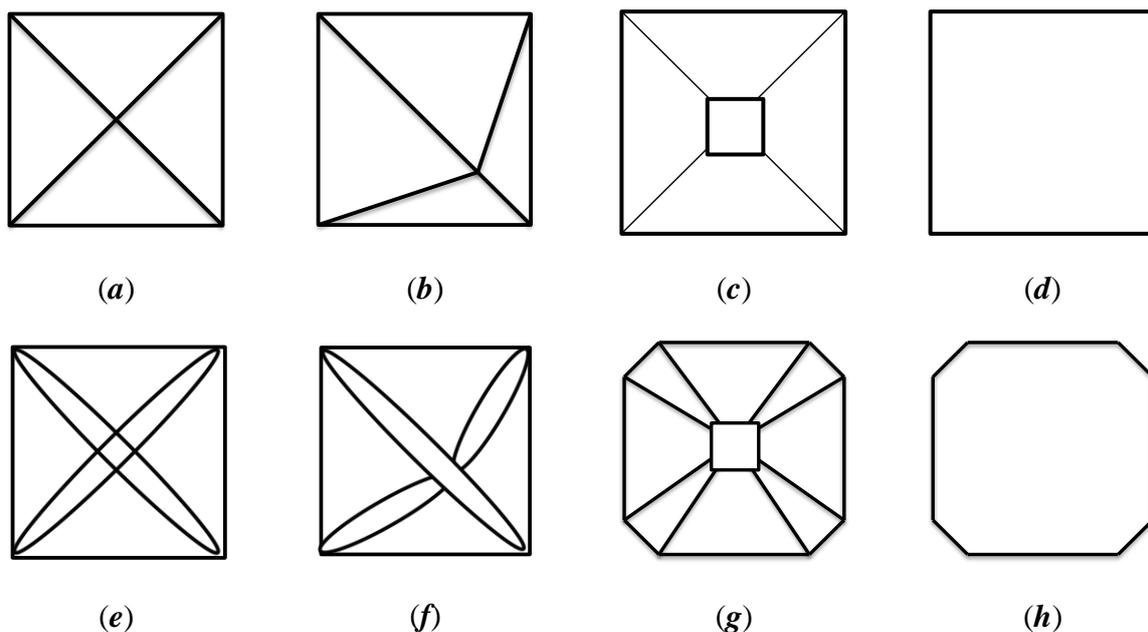
Cas des FG s

L'étude du mécanisme de formation des FG s s'est avérée particulièrement difficile en raison de la dimension sub-micrométrique de ces défauts et donc de la difficulté à obtenir toutes les vitesses de gravure mises en jeu. Plus particulièrement, la valeur de V_{face} ne pouvait

être qu'approximativement estimable car l'angle θ varie à chaque traitement successif. Ainsi, à la vue de l'évolution morphologique que nous avons de ce type de défaut (Figure III- 18) et sachant que V_{free} reste inchangée, on peut supposer qu'il y a au cours du processus une diminution de V_{def} . Ainsi, pour une raison que l'on tentera d'expliquer par la suite, la vitesse le long du défaut diminue jusqu'à ce que le critère de stabilité pour la formation d'une figure de gravure ne soit plus respecté : $V_{\text{face}} < V_{\text{free}} \cos \theta$. Cette hypothèse est confirmée par l'expérience, où nous observons qu'après 4 heures de traitement, profondeur et dimension des FG d atteignent une valeur de saturation. De plus, l'angle θ tend à diminuer au cours du processus jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle : les défauts ont alors quasiment disparu de la surface de l'échantillon.

III.3 Correspondance entre type de figures de gravure et défauts cristallins

Dans cette partie, nous allons chercher à établir une correspondance entre les morphologies des FG qui se forment sur les cristaux et les défauts sous-jacents. Ce travail est extrêmement important, car il nous permettra d'avoir une meilleure appréciation de la spécificité et de la quantité des défauts étendus dans les cristaux étudiés. En effet, lorsque nous procédons à des traitements par plasma H_2/O_2 , nous induisons la formation de figures de gravure sur la surface des échantillons dont l'origine peut être multiple (dislocation, lacune, impuretés, etc..). Afin d'associer le type de FG observé à sa cause, nous avons relevé les différentes morphologies de figures de gravure que nous observons habituellement sur les substrats HPHT et les couches CVD dont la face traitée est une face exacte $\{100\}$. A partir des schémas présentés sur la Figure III- 20 et des informations provenant d'études menées sur la morphologie des figures de gravure effectuées sur d'autres cristaux ([Sangwal 1987], [Lu 2008], [Motzer 2009], [Motzer 2010], [Song 2011]) nous proposons une correspondance entre FG et type de défaut sous-jacent, que nous confirmerons par des observations directes.



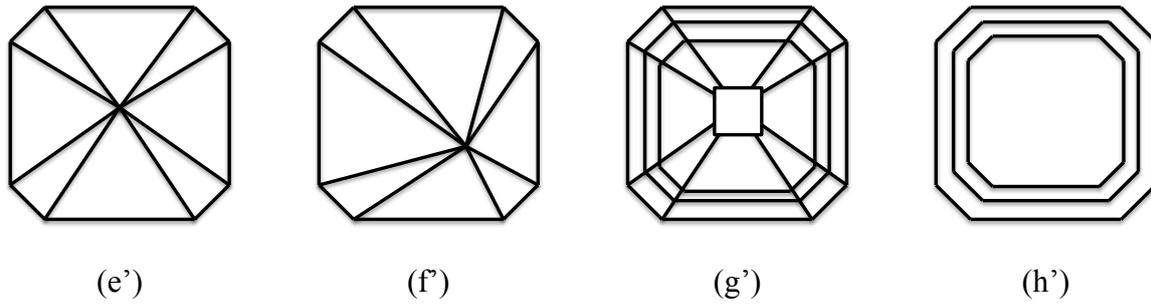


Figure III- 20 : schémas des différents types de FG rencontrés sur des substrats HPHT de diamant orientés {100} et sur leurs couches CVD homoépitaxiées après un traitement par plasma H_2/O_2 (a, b, c et d). Les figures de gravure (e, f, g et h) sont uniquement observables sur la surface de couches CVD après traitement par plasma H_2/O_2 . Les FG (e', f', g' et h') correspondent aux FG (e, f, g et h) dans le cas où leurs bases sont octogonales et que leurs lignes de dislocations possèdent une configuration « marche » (cas g' et h').

Le type *a* (FG profonde (deep) *d*), dont la forme est une pyramide inversée à base carrée, correspond au type de figures de gravure que nous observons le plus couramment après traitement par plasma H_2/O_2 de nos échantillons (substrat ou couche CVD). Ce type de défaut est directement relié à une dislocation de cœur présente dans le cristal. Ceci est confirmé par le fait que son évolution (dimension et profondeur) est quasi-linéaire en fonction de la durée du traitement. Seule une dislocation, source continue de dissolution, peut expliquer un tel comportement (Figure III- 21). De plus, ceci a été confirmé par de premières observations directes par microscope électronique en transmission. Sur la Figure III- 21b, nous pouvons observer une dislocation de type coin (avec un vecteur de Burgers $\mathbf{b} = a/2 [01-1]$) présente sous ce type de figure de gravure.

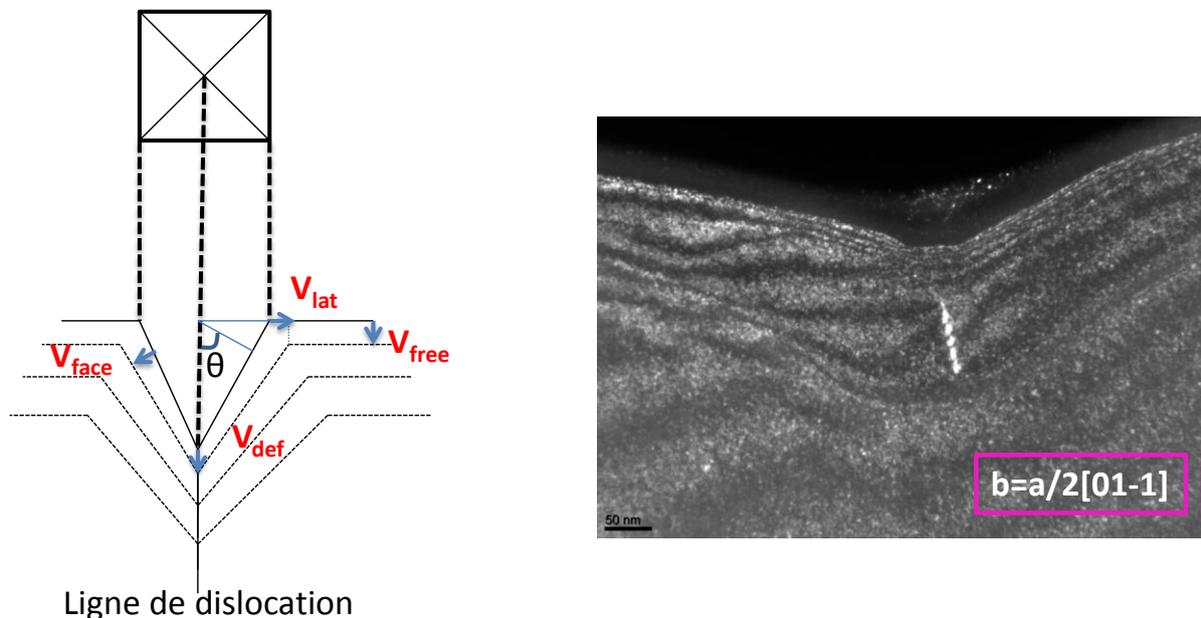


Figure III- 21 : illustration de l'évolution morphologique d'une figure de gravure de type *a* (FG profonde *d*) et observation par MET d'une dislocation (ligne blanche sur l'image) de type coin sous ce défaut. (Image CEMES – M. Legros).

Le type *b*, ressemble fortement au type *a* à l'exception des diagonales du carré qui ne se coupent pas en leur milieu. Nous avons également observé ce type de défaut lors d'une étude comprenant plusieurs étapes successives de gravure par plasma H₂/O₂ sur un substrat HPHT. Nous avons pu observer la même évolution morphologique que pour le type *a*, une dislocation est donc sous-jacente à cette FG. La morphologie différente au cas *a*, s'explique par le fait que la ligne de dislocation est inclinée par rapport au plan normal. Son inclinaison peut d'ailleurs être aisément obtenue, comme le montre le schéma de la Figure III- 23 et est donnée par l'Equation III- 2 ci-dessous. Dans le cas étudié et en supposant que la face supérieure soit orientée exactement {100} à ± 1° (d'après le fournisseur *Sumitomo*), l'inclinaison estimée est de 20° et la ligne de dislocation émerge donc avec un angle d'environ 70° par rapport au plan normal de la surface.

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon}{h} \right) \quad \text{Equation III- 2}$$

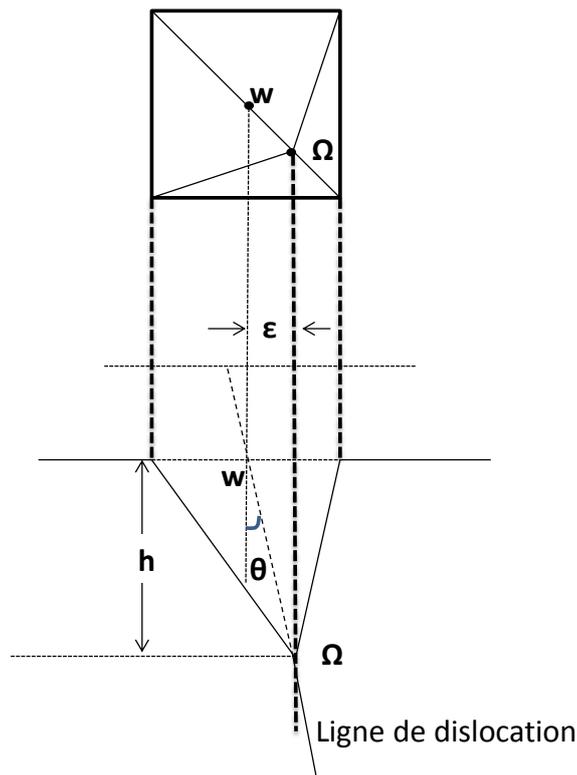


Figure III- 22 : illustration d'une figure de gravure de type b et de la détermination de l'inclinaison de sa ligne de dislocation. h correspond à la profondeur de la FG, θ à l'angle d'inclinaison de la ligne de dislocation, Ω matérialise le point de rencontre des diagonales pour le cas d'une FG de type a, et w pour le cas d'une FG de type b et ε correspond à l'excentricité de la FG (distance entre Ω et w).

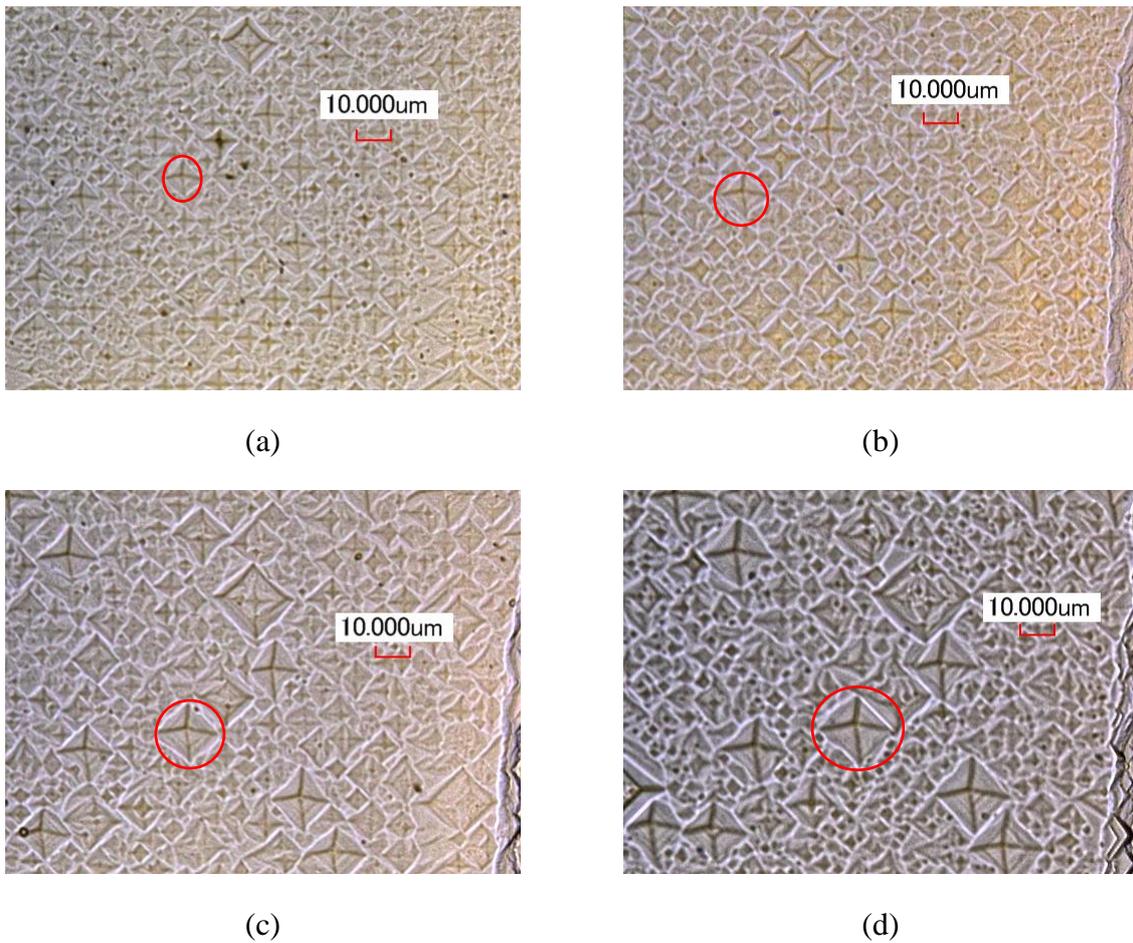


Figure III- 23 : images obtenues par microscopie confocale à balayage laser de FG de type *b* révélées par un traitement par plasma H_2/O_2 successif sur un substrat HPHT (a) 90 min, (b) 120 min, (c) 180 min et (d) 240 min.

Le type de figures de gravure *c*, ressemble au type *a* à l'exception des diagonales du carré qui se coupent en formant un carré. La formation de ce type de FG résulte de la présence d'un défaut ponctuel (ou d'une lacune) dans la maille cristalline d'où un faisceau de dislocations prend son origine [Motzer 2010]. Le mécanisme de formation de cette FG est décrit et illustré sur la Figure III- 24 ci-dessous. Le traitement par plasma H_2/O_2 successif réalisé sur le substrat HPHT montre que la morphologie de la figure de gravure est initialement celle d'une FG de type *a* puis tend vers le comportement d'une FG de type *d*. Une nouvelle fois, nous pouvons déterminer non seulement à quelle distance se trouvait le défaut mais également la longueur du faisceau de dislocations. En effet, en suivant le processus de formation de cette figure de gravure, nous pouvons comprendre que jusqu'à l'étape 3 (voir Figure III- 24 ci-dessous), la figure de gravure *c* présente cette forme (fond pointu) car il y a une dislocation sous-jacente. La longueur de celle-ci peut donc être déterminée en mesurant h_{kink} . Quant à la distance entre la surface de l'échantillon et le défaut ponctuel, celle-ci s'obtient en additionnant h_{kink} et h_{pot} . Ainsi pour ce type de défaut illustré sur la Figure III- 24, la longueur de la ligne de dislocation a été estimée à $5 \mu\text{m}$ et la distance entre la surface et le défaut ponctuel était de $5.4 \mu\text{m}$ environ.

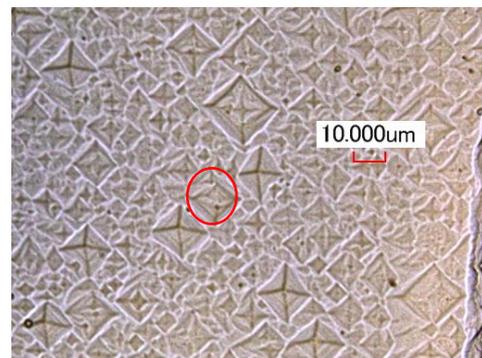
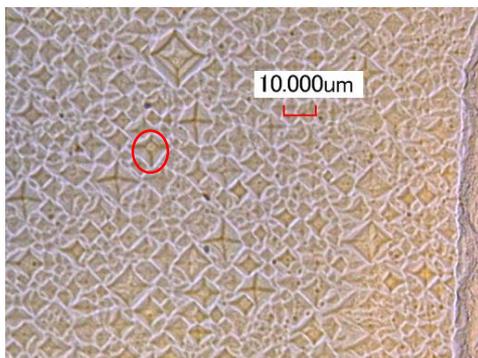
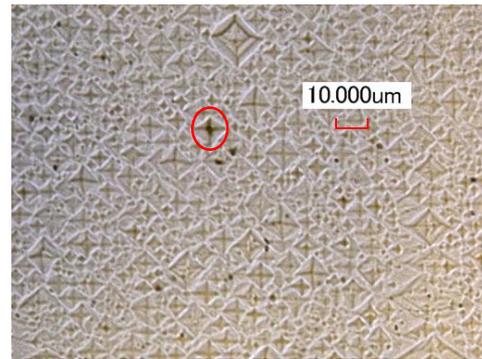
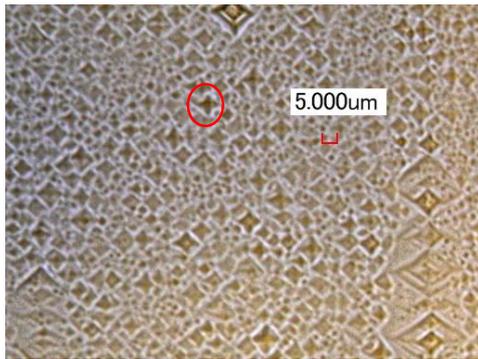
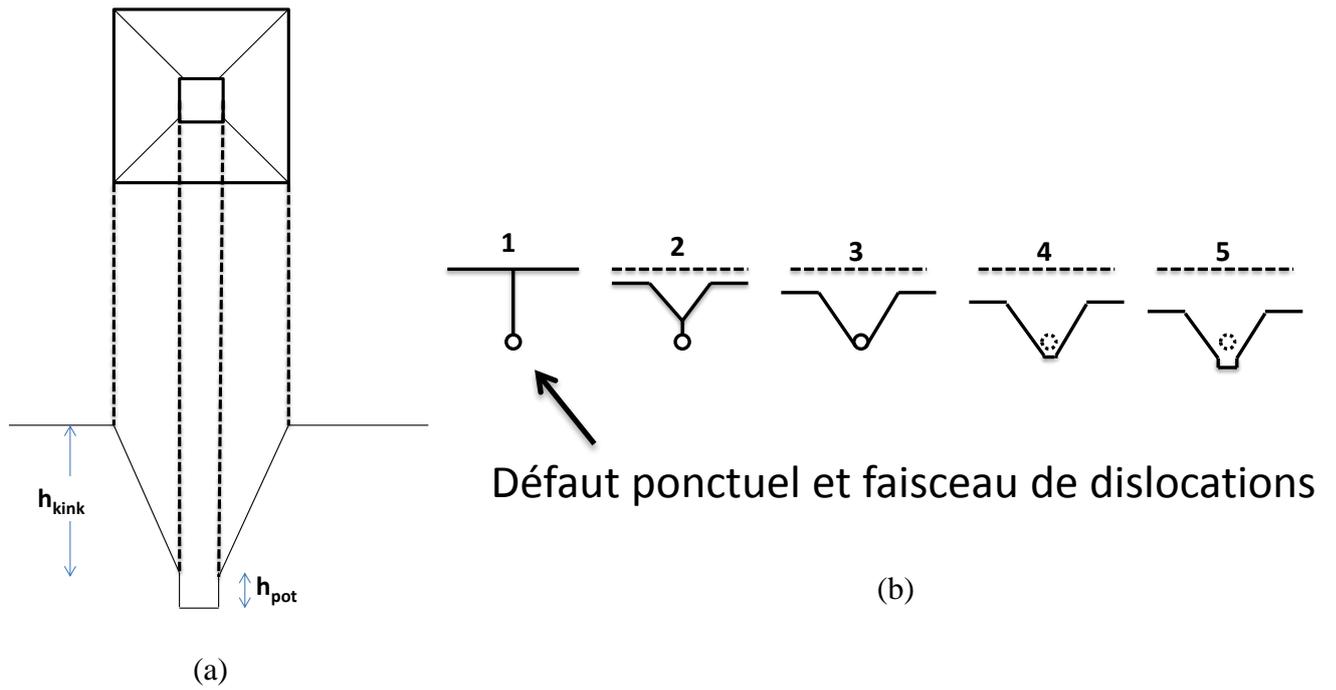


Figure III- 24 : (a) illustration du mécanisme de formation d'une figure de gravure de type c et images obtenues par microscopie confocale à balayage laser d'une FG de type d révélée par un traitement par plasma H_2/O_2 successif à la surface d'un substrat HPHT ((c) 60 min, (d) 90 min, (e) 120 min et (f) 180 min).

Le type *d* (FG à fond plat (shallow) *s*), correspond à un type de figure de gravure que nous observons fréquemment après traitement par plasma H₂/O₂ sur la surface de nos échantillons (substrat ou couche CVD). Ce type de défaut n'est pas relié à une dislocation présente dans le cristal : ceci est confirmé par le fait que son évolution (dimension et profondeur) est sub-linéaire en fonction de la durée du traitement. La rapide saturation de son expansion et la diminution observée des mesures de l'angle θ (angle entre le plan normal à la surface et les faces cristallographiques constituant la FG) montrent que ces défauts ne sont pas le fruit d'une source continue de dissolution, mais d'un défaut ponctuellement présent dans la maille. Une fois ce défaut dépassé, la vitesse V_{def} n'a plus de raison d'être supérieure aux autres vitesses de gravure : la condition de formation d'une figure de gravure n'étant plus respectée, celle-ci tend à disparaître (voir ci-dessous Figure III- 25). De plus, il est possible de déterminer grâce à la morphologie de cette figure de gravure à quelle distance se situait le défaut ponctuel dans la maille cristalline. En effet, la distance h_{pot} correspondant à la profondeur d'une FG « stabilisée », est égale à la distance à laquelle se situait initialement le défaut par rapport à la surface. Dans le cas de la couche CVD précédemment étudiée (Figure III- 17 et Figure III- 18), nous avons mesuré pour ce type de FG une profondeur D de 0.5 μm . Celle-ci correspondait donc également à la distance à laquelle se situait initialement le défaut ponctuel.

La nature et l'origine de ce défaut ponctuel peuvent être multiples : impuretés incorporées lors de la croissance HPHT (Ni, Co) et/ou au niveau des FG révélées initialement par le traitement par plasma H₂/O₂ (Mo, Au), ou lors de la croissance CVD au niveau des marches de croissance [Martineau 2009b], ou encore due à un retrait incomplet de la couche écrouie... Quoiqu'il en soit les FG *s* (i.e. de type *c*) ne semblent clairement pas être l'expression de dislocations de cœur sous-jacentes.

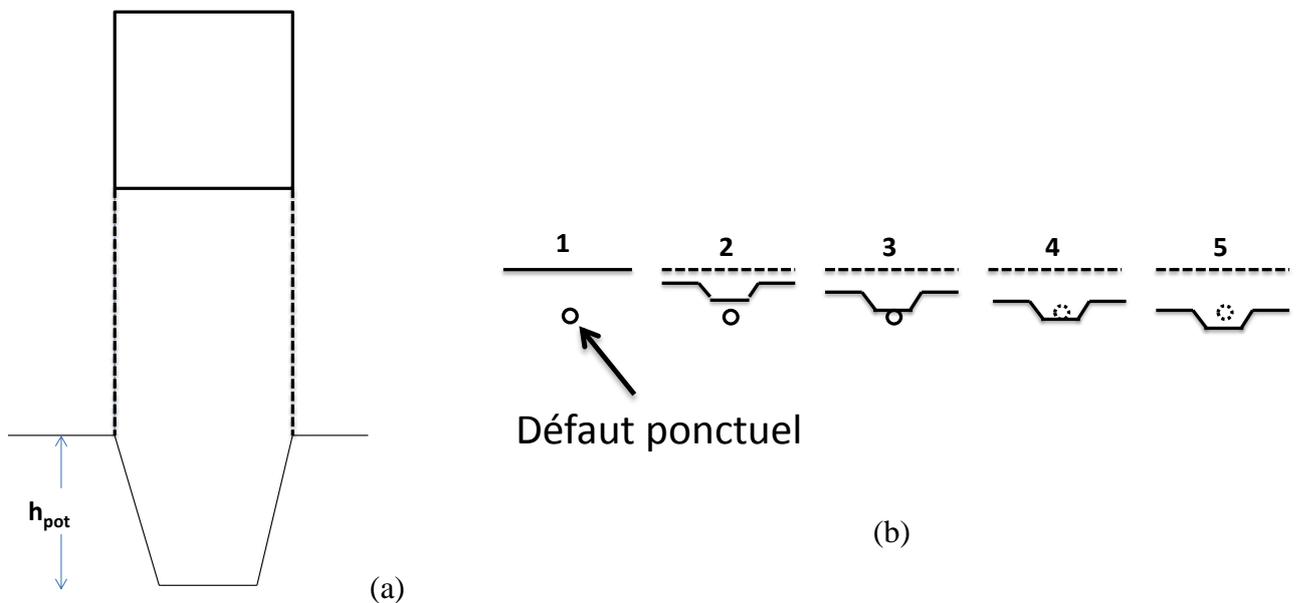


Figure III- 25 : (a) illustration de l'évolution morphologique d'une figure de gravure de type *d*. (a) La distance h_{pot} représente la profondeur de la figure de gravure et la distance à laquelle le défaut était situé.

FG révélées à la surface de couches CVD

Contrairement aux types de FG précédemment décrits, les cas *e*, *f*, *g* et *h* ont été exclusivement observés sur la surface de couches CVD élaborées au LSPM ou provenant d'*E6*. Ils ne peuvent donc être que l'expression de défauts sous-jacents provenant soit directement du substrat HPHT soit de l'interface HPHT - CVD (et non induit par une étape de polissage). Ces FG particulières ont aussi bien des formes de pyramide inversée à base carrée ou à base octogonale (Figure III- 20 (*e*, *e'*), (*f*, *f'*), (*g*, *g'*), (*h*, *h'*)). Pour les cas *e* et *f*, une morphologie similaire au cas *a* et *b* a été notée, hormis le fait que les diagonales de leurs carrés se sont élargies. Ce phénomène déjà observé dans le cas du SiC [Song 2011], est attribué à la propagation de la ligne de défaut au travers la couche épitaxiée.

Initialement sur le substrat, les figures de gravure se présentent sous la forme des cas *a*, *b* ou *c* et après croissance leurs morphologies évoluent vers les cas (*e*, *e'*), (*f*, *f'*), (*g*, *g'*).

Pour les morphologies *g* et *h*, on observe une forme de pyramide inversée à base octogonale (ou à base carrée) soit à fond pointu (*g*) soit à fond plat (*h*). Dans ces deux derniers cas, nous observons un phénomène de « terrassement », qui est généralement attribué à un mécanisme de formation en spirale qui prend son origine au niveau d'une ligne de dislocation [Lu 2008], ou d'une configuration « marche » [Joshi 1978] de la ligne de dislocation comme ceci est illustré Figure III- 26 (1). De plus, cette configuration particulière a été confirmée par des observations en biréfringence comme ceci apparaît sur les Figure III- 27a et III- 26b et également observée par microscope électronique en transmission (Figure III- 27c) [Martineau 2009b].

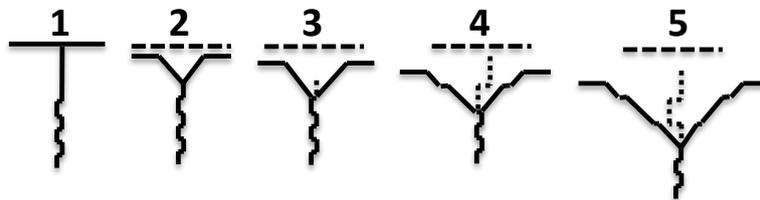


Figure III- 26 (1)

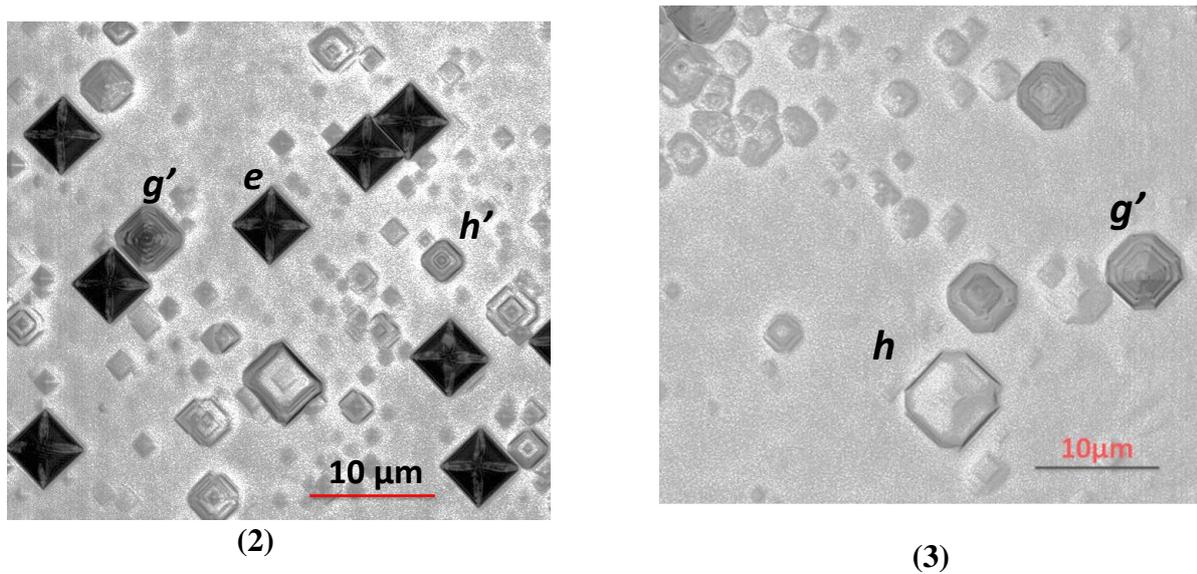


Figure III- 26 : illustration du mécanisme de terrassement observé pour les FG de type (g) et (h) (1) et images obtenues par microscopie confocale à balayage laser de FG de type e, g' et h'(2) et g' et h(3) révélées par un traitement par plasma H_2/O_2 à la surface d'une couche CVD de diamant élaborée au LSPM.

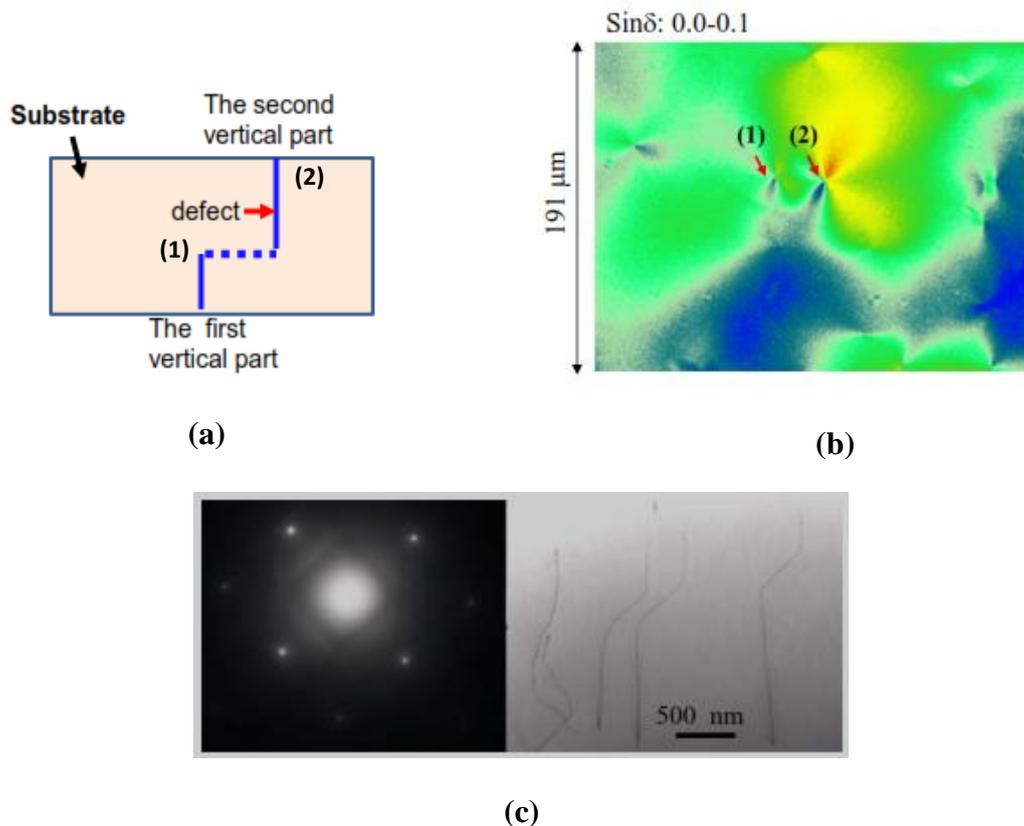


Figure III- 27 : (a) illustration d'une configuration « marche » pour une ligne de dislocation et (b) image obtenue par biréfringence (b) (LGMP- T. Ouisse et H. LeThi Mai) et (c) par MET [Martineau 2009b].

Les divergences observées par rapport aux FG révélées sur des substrats HPHT peuvent être expliquées par le fait que les faces sur lesquelles ces figures de gravure se forment ne sont pas des faces exactes (la surface d'une couche CVD peut être très « vallonnée » en raison des îlots de croissance). La deuxième explication peut résider dans le fait que ces FG sont issues de défauts initialement présents dans le substrat HPHT et que leur propagation au travers une couche CVD n'est pas parfaitement linéaire. Les observations effectuées par biréfringence sur des substrats HPHT, avant et après croissance (Figure III-28), ont d'ailleurs mis en évidence la propagation de ces défauts issus du substrat HPHT vers la couche CVD. Cette étude menée en collaboration avec le laboratoire LMGP (H. Le Thi Mai et T. Ouisse) a montré que les motifs de biréfringence sont situés à la même position avant et après croissance mais s'expriment par des représentations différentes.

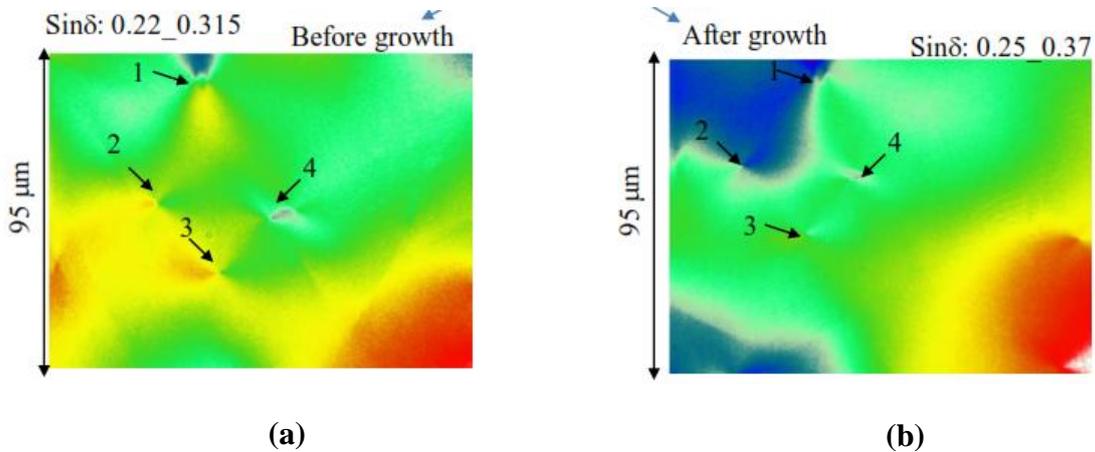


Figure III- 28 images obtenues par biréfringence d'un substrat HPHT avant croissance (a) et après croissance d'une couche CVD de 100μm (b).

Ces observations appuient la thèse d'une modification de la propagation des défauts étendus entre substrat HPHT et couche CVD, pouvant être due à une relaxation du taux de contrainte au sein de la couche CVD, mais également au fait que la propagation de ces dislocations traversantes ne s'effectue pas de façon parfaitement linéaire. En effet, lorsqu'une dislocation se propage, celle-ci cherchera toujours à minimiser l'énergie nécessaire à sa propagation (ce qui explique qu'elle suive la direction de croissance). Par conséquent, les fronts de croissance qu'elle rencontre peuvent perturber localement sa propagation comme cela est illustré sur la Figure III- 29 ci-dessous.

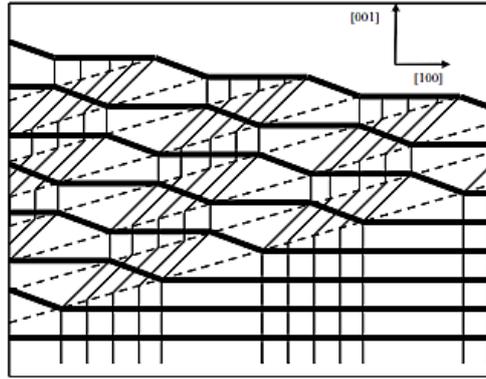


Figure III- 29 : schéma (vue en coupe transversale) représentant l'effet de la croissance sur les lignes de dislocations selon la direction [010] d'une couche CVD homoépitaxiée sur un substrat HPHT (001). Les lignes en gras représentent les fronts de croissance. Les fines lignes continues correspondent aux dislocations et les lignes pointillées à la limite entre les terrasses et les fronts de croissance [Martineau 2009b].

Nombre de FG versus nombre de dislocations

Lors de l'étude menée en collaboration avec le laboratoire LMGP, des différences entre la densité de défauts révélés par traitement H₂/O₂ et la mesure de la densité de dislocations effectuée par biréfringence ont été observées. Par exemple, pour un échantillon, la densité de défauts étendus mesurée par biréfringence était de $1,1 \cdot 10^4$ par cm² alors que celle-ci était estimée à $3 \cdot 10^5$ par cm² par comptage des FG après traitement par plasma H₂/O₂ avant croissance. Après croissance, plus d'un ordre de grandeur (presque 2) est relevé entre la mesure par biréfringence ($4,7 \cdot 10^4$ par cm²) et la densité de FG obtenue après traitement par plasma H₂/O₂ ($2 \cdot 10^6$ par cm²).

Ceci montre que le nombre de FG mesurées par comptage sur la surface de nos monocristaux de diamant après traitement par plasma H₂/O₂ ne traduit pas exactement le nombre de dislocations sous-jacentes. Ces FG correspondent à l'expression de tous les défauts (multiples et variés) présents dans la maille cristalline. Ainsi, même si la méthode de comptage des FG après gravure de cristaux de diamant s'est avérée très intéressante pour notre étude, cette méthode est loin d'évaluer correctement le réel nombre de défauts étendus dans nos couches.

L'utilisation de la biréfringence a donc permis de confirmer que les densités de défauts présents au sein de nos monocristaux CVD sont de l'ordre de 10^4 à 10^5 par cm².

En conclusion, après avoir étudié les différents types de FG pouvant être rencontrées sur la surface des substrats HPHT dont la face supérieure est exactement orientée {100}, nous sommes maintenant capables d'identifier les différents types de figures de gravure et les défauts sous-jacents auxquels elles sont reliées. Une suite à cette étude pourrait consister à déterminer encore plus finement (à l'aide de la microscopie en transmission) quel type de dislocations et de défaut(s) ponctuel(s) se trouvent sous chacune de ces FG, ainsi que leurs densités relatives.

Conclusion

Ce chapitre avait pour objectifs principaux la réalisation de surfaces epi-ready pour améliorer la reprise de croissance et limiter autant que faire se peut le nombre de défauts dans les couches CVD. Pour cela, nous nous sommes attachés à éradiquer les défauts à l'interface substrat HPHT – couche CVD. L'ensemble de ce travail a permis de lever et/ou relever plusieurs verrous scientifiques et technologiques pour obtenir des couches CVD de diamant à densité de défauts réduite.

Dans cette optique, différents traitements de surface tels que la gravure par plasma H_2/O_2 et par plasma ICP-RIE ou encore par un traitement par polissage mécano-chimique ont été étudiés.

Tout d'abord, l'optimisation du traitement par plasma H_2/O_2 a permis de définir les conditions optimales de la gravure (puissance microonde, pression et 2% d' O_2 dans le mélange gazeux H_2/O_2) et un compromis du temps de gravure de 90 minutes afin de conserver une rugosité de surface $\leq 1 \mu m$ a été défini.

Ensuite, l'utilisation des procédés par plasma ICP-RIE, nous ont permis d'améliorer l'état de surface (avec une rugosité comprise entre 20 et 50 nm) et de réduire la durée de traitements (20 à 25 minutes) comparativement à la technique par plasma H_2/O_2 . De plus, il a été clairement démontré que la diminution de la rugosité de surface du substrat HPHT (avant croissance) associé à l'élimination totale de la couche écrouie et des rayures de polissage apporté par ce procédé ICP-RIE, permettait d'obtenir des couches de diamant CVD à densité de dislocations réduites (passant typiquement de l'ordre de 10^6 à $10^4 /cm^2$). Ainsi, sans ambiguïté, une faible rugosité de surface du substrat HPHT et l'élimination complète de la couche écrouie apparaissent comme les conditions *sine qua non* à l'obtention de films de diamant monocristallins à faible quantité de défauts.

Néanmoins, ce procédé ICP n'agit pas sur les faces latérales des substrats HPHT, rendant impossible la synthèse de couches épaisses ($> 300 \mu m$) en raison du risque de rupture du cristal très élevé. Ainsi, un traitement combinant le procédé ICP-RIE (réalisé sur la face supérieure) et une gravure par plasma H_2/O_2 (sur la face arrière de l'échantillon et les faces latérales) a été proposé. Cette méthodologie s'est avérée concluante puisque des monocristaux CVD épais présentant une densité de défauts réduite (de l'ordre de 10^4 par cm^2) ont ainsi été synthétisés.

En outre, cette étude ouvre une nouvelle piste d'amélioration du procédé de traitement de surface avec la maîtrise nécessaire du polissage du diamant, que nous avons récemment entrepris avec l'achat d'une polisseuse diamant (« scaife ») et au travers d'une collaboration avec l'entreprise *Novasic* (polissage CMP).

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la morphologie des figures de gravure que nous observons habituellement sur les substrats HPHT et les couches CVD après un traitement par plasma H_2/O_2 . Le mécanisme de formation de ces défauts, à l'aide des différentes vitesses de gravure mises en jeu a ainsi été présenté. L'étude de l'évolution morphologique de deux types particuliers de figures de gravure : la FG

profonde **d** (type a) et la FG à fond plat **s** (type c), a permis de relier respectivement ces défauts à des dislocations de cœur (FG **d**) et à des défauts ponctuels (FG **s**).

Une relation entre les différentes figures de gravure rencontrées dans les substrats HPHT et les couches de diamant CVD révélées après traitement par plasma H₂/O₂ et les défauts cristallins a été établie pour la 1^{ère} fois pour le cas du diamant. Nous avons alors pu répartir les FG en trois groupes distincts : (i) les FG de type **a**, **b**, **e**, **e'**, **f** et **f'** que nous relierons à des dislocations de cœur, (ii) les FG de type **c**, **g** et **g'** traduisant la présence sous-jacente d'une dislocation née d'un défaut ponctuel dans la maille et (iii) enfin les FG de type **d**, **h** et **h'** qui correspondent à l'expression de défaut ponctuel dans la maille.

Enfin, la densité de dislocations au sein des monocristaux de diamant homoépitaxiés est bien inférieure à la densité de FG obtenue après traitement par plasma H₂/O₂ et proche du minimum requis pour une utilisation de ce matériau dans l'électronique de puissance (de l'ordre de 10⁴ par cm² au lieu des 10³ par cm² requis).

Références du chapitre III

- [Achard 2009] Achard, Silva, Brinza, Bonnin, Mille, Issaoui, Kasu and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 206, 9, 1949-1954, 2009
- [Brinza 2009] Brinza, *Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde* 2009, Université Paris 13
- [Enlund 2005] Enlund, Isberg, Karlsson, Nikolajeff, Olsson and Twitchen, *Carbon*, 43, 9, 1839-1842, 2005
- [Gaukroger 2008] Gaukroger, Martineau, Crowder, Friel, Williams and Twitchen, *Diamond and Related Materials*, 17, 3, 262-269 2008
- [Hwang 2004] Hwang, Saito and Fujimori, *Diamond and Related Materials*, 13, 11-12, 2207-2210, 2004
- [Jagodzinski 1966] Jagodzinski, *Acta Crystallographica*, 20, 2, 324, 1966
- [Janssen 2011] Janssen, Faby and Gheeraert, *Diamond and Related Materials*, 20, 5-6, 779-781, 2011
- [Joshi 1978] Joshi, Kotru and Ittyachen, *American Mineralogist*, 63, 744-746, 1978
- [Kato 2013] Kato, Umezawa, Shikata and Touge, *Applied Physics Express*, 6, 2, 2013
- [Kone 2011] Kone, *Développement de briques technologiques pour la réalisation des composants de puissance en diamant monocristallin*, 2011, Institut national polytechnique de Toulouse
- [Le Thanh 2011] Le Thanh, *Contribution au développement d'un microsystème d'analyse, intégrant pré-concentration ionique par micro-électrodialyse et détection électrochimique sur diamant dopé au bore.* , 2011, Université de Montpellier 2
- [Lee 2007] Lee, Gu and Dawson, *Diamond and Related Materials*, 16, 4-7, 944-948 2007
- [Lee 2008] Lee, Gu, Dawson, Friel and Scarsbrook, *Diamond and Related Materials*, 17, 7-10, 1292-1296, 2008
- [Lu 2008] Lu, *Journal of Applied Physics*, 104, 2008

- [Martineau 2009a] Martineau, Gaukroger, Guy, Lawson, Twitchen, Friel, Hansen, Summerton, Addison and Burns, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 36, 364205, 2009a
- [Martineau 2009b] Martineau, Gaukroger, Khan and Evans, *Physica status solidi (c)*, 6, 1953-1956, 2009b
- [Mellhaoui 2006] Mellhaoui, *Mécanismes physico-chimiques dans le procédé de gravure plasma du Silicium* 2006, Université d'Orléans
- [Motzer 2009] Motzer, *Journal of applied Physics*, 105, 064309, 2009
- [Motzer 2010] Motzer, *Journal of Applied Physics*, 108, 11, 113523, 2010
- [Naamoun 2012] Naamoun, Tallaire, Silva, Achard, Doppelt and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 209, 9, 1715-1720, 2012
- [Sangwal 1987] Sangwal, *Etching of Crystals, Theory, Experiment, and Application*, Amsterdam: North-holland, 1987
- [Song 2011] Song, Rana and Sudarshan, *Journal of Crystal Growth*, 320, 1, 95-102, 2011
- [Tallaire 2005] Tallaire, *Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance* 2005, Université Paris 13
- [Tallaire 2011] Tallaire, Barjon, Brinza, Achard, Silva, Mille, Issaoui, Tardieu and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20, 7, 875-881, 2011
- [Volpe 2008] Volpe, Muret and Omnes, *physica status solidi (a)*, 205, 9, 2173-2178, 2008
- [Volpe 2009] Volpe, Muret, Omnes, Achard, Silva, Brinza and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 18, 10, 1205-1210, 2009

Chapitre IV: masquage et blocage des dislocations

Introduction

Le taux élevé de dislocations limitant les applications dans le domaine de l'électronique de puissance n'est pas seulement un verrou inhérent au diamant. Il est également rencontré dans d'autres semi-conducteurs tels que le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC). Une technique très efficace pour le cas du GaN [Lahreche 1999], reposant sur le masquage d'une fraction de la surface du film par une couche discontinue de nitrure de silicium (SiN), et la croissance latérale de GaN à travers ce masque a été développé. Une diminution de deux ordres de grandeurs (passant typiquement de 10^{10} à 10^8 cm⁻²) a été démontrée. L'approche retenue pour le diamant et décrite dans ce chapitre consiste à transposer cette technique en utilisant comme masques des dépôts de films métalliques nanométriques. L'adaptation de ce procédé au cas du diamant a conduit à une solution plus innovante, car elle est fondée sur le dépôt sélectif de nanoparticules métalliques sur des substrats (ou couches CVD) préalablement gravés. Ainsi, plutôt que de déposer un film sur toute la surface du diamant, le dépôt s'effectue de manière localisée uniquement en vis à vis des figures de gravure (lieux d'émergence des défauts sous-jacents). La présence ciblée de ces particules métalliques (Pt ou Ir) permettra de bloquer (ou tout du moins d'infléchir) la propagation des défauts étendus à travers le matériau épitaxié.

Dans un premier temps, nous présentons le processus de métallisation des films de diamant au moyen de la technique MOCVD présentée au Chapitre II. Puis, nous exposons le travail d'optimisation du recuit thermique permettant la diffusion des îlots métalliques en aplomb des figures de gravure. Dans une troisième section, nous montrons les résultats de reprises de croissance sur ces cristaux ajourés. Enfin, nous évaluons l'effet du masquage sur les dislocations par différents moyens de caractérisation.

Note : Au regard des résultats obtenus que nous décrirons ci-dessous et du fait des applications industrielles potentielles pour le diamant monocristallin, un brevet français a été déposé en 2012 ainsi qu'un PCT en 2013 ([Doppelt 2013]).

I. Métallisation des films de diamant

I.1 Choix du procédé de dépôt

Avant de procéder à la métallisation des cristaux de diamant, nous avons analysé les différentes techniques de dépôt de films métalliques existantes qui peuvent être réparties en trois groupes distincts : le dépôt physique en phase gazeuse (Physical Vapor Deposition), le dépôt chimique en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition) et le dépôt par couches atomiques (Atomic Layer Deposition).

Pour le premier ensemble, on peut citer l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation (ou sputtering, en anglais), où les dépôts peuvent être réalisés à basse température et sans risque de contamination du matériau obtenu. Néanmoins, ils demandent un vide très poussé et les dépôts sont directionnels (voir Figure II-12). Avec les techniques CVD d'un précurseur organo-métallique (MOCVD), assisté par plasma (PACVD) ou encore réalisé à basse pression (BPCVD), les dépôts peuvent être des composés complexes, sélectifs (dépôt adapté pour certains matériaux et pas d'autres, [Doppelt 1998b]) et surtout capables de suivre la morphologie de l'échantillon sur laquelle ils sont effectués. Enfin, l'ALD permet le dépôt de couches ultra fines (< 50 nm), avec une répartition homogène des espèces réactives sur l'ensemble de la surface du substrat. Cette technique assure un excellent contrôle de l'épaisseur et de la conformité de la couche déposée.

Parmi ces différents éléments, la CVD et l'ALD qui sont des techniques « sœurs » à base de précurseurs organométalliques ou minéraux, apparaissent comme les méthodes les plus intéressantes pour l'application visée. La technique MOCVD étant disponible dans l'équipe PEMA, nous avons choisi de commencer nos investigations avec ce procédé et de s'appuyer sur les différents précurseurs métalliques (Pt, Ir, Cu, Ag, Co, Ni,...) développés au sein de l'opération de recherche dirigée par Pascal Doppelt, pour réaliser la métallisation des films de diamant ([Doppelt 1998a], [Doppelt 2003], [Doppelt 2004b], [Doppelt 2004a], [Thurier 2008], [Doppelt 2010]).

Au regard des résultats obtenus que nous développons plus loin, la méthode de dépôt par MOCVD a été la principale technique utilisée. D'autres techniques ont parfois été utilisées mais uniquement à titre de comparaison.

I.2 Choix du métal déposé

Après avoir choisi la méthode MOCVD, il fallait sélectionner le métal à déposer. En effet, le métal constitue à lui seul un paramètre clef pour assurer le bon déroulement de la reprise d'épitaxie latérale (ou ELOG, Epitaxial Lateral OverGrowth) sur substrats masqués. Celui-ci ne doit pas perturber la croissance homoépitaxiale du diamant ni se dégrader au cours du procédé (par un phénomène d'oxydation par exemple) et/ou détériorer la maille cristalline du diamant (par la formation de carbures). De plus, soumis aux conditions d'un plasma de croissance, i.e typiquement 850°C pour la température du substrat et une pression de 200 mbar, ce métal devra présenter un point de fusion relativement élevé. Les métaux répondant à ces critères sont principalement les métaux « nobles » (qui possèdent un potentiel d'oxydoréduction du couple oxyde/métal élevé) tels que : l'or (Au), l'argent (Ag) et le platine

(Pt). On peut aussi y inclure le rhodium (Rh), l'osmium (Os), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru) et l'iridium (Ir).

Au laboratoire, la synthèse des précurseurs de Pt et d'Ir est parfaitement maîtrisée et est effectuée de manière routinière ([Tran 2007, Tran 2009], [Doppelt 2010],[Thurier 2008]). Ainsi, nous pouvons utiliser indépendamment ces deux métaux pour recouvrir la surface des cristaux de diamant. De plus, l'étude des diagrammes binaires de phase pour les systèmes C-Pt et C-Ir montre la faible solubilité du carbone au sein de ces matériaux, ce qui nous permet d'effectuer la nano-métallisation par le procédé MOCVD thermique suivie de la croissance du diamant par PACVD sans risque de formations de carbures (ou d'alliages), pour la plage de température qui nous concerne.

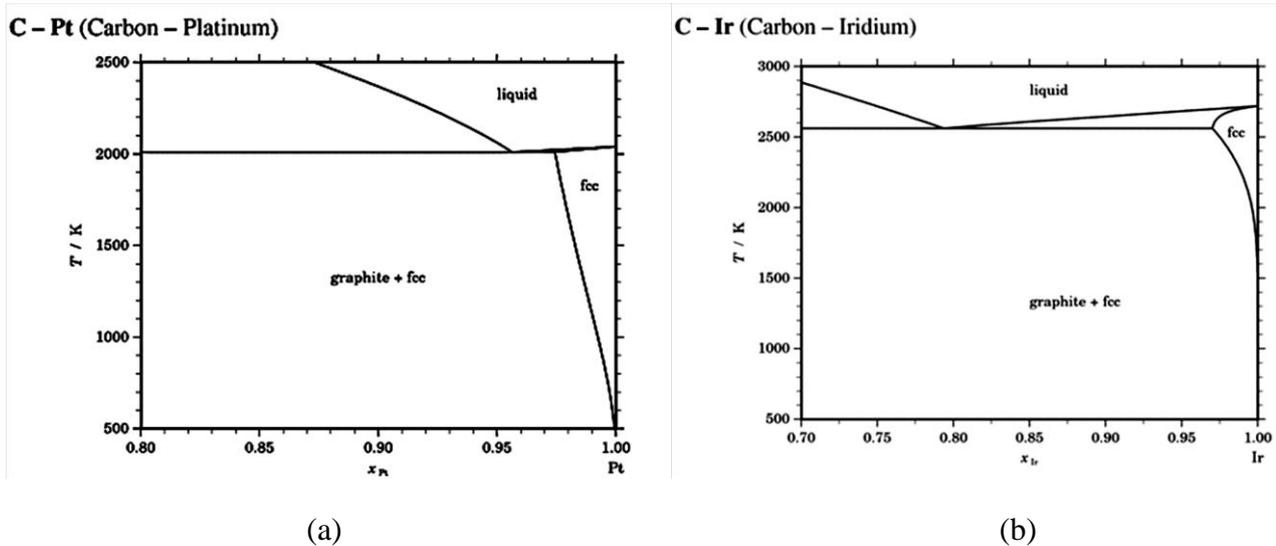


Figure IV- 1 : Diagrammes binaires de phase pour le système C-Pt (a) et le système C-Ir (b) ([Massalski 1990]). Chaque système met en jeu la phase « liquide », la phase « cubique face centrée » (avec une très faible solubilité du carbone dans le platine) et la « phase graphite » (avec pratiquement aucune solubilité dans le platine), en fonction de la température (en Kelvin) et du pourcentage atomique du composé (Pt ou Ir).

I.3 Epaisseur et conditions de dépôt

Nous avons d'abord métallisé les surfaces de diamant par des films de platine et nous avons cherché à optimiser l'épaisseur du film à déposer en nous reposant sur la littérature ([Vennegues 1997], [Lahreche 1999], [Datta 2006], [Kappers 2007], [Bennett 2010]). En effet, le film métallique doit être suffisamment épais pour avoir une action bloquante au niveau des défauts étendus, mais cette incorporation de matière ne doit pas perturber la croissance des cristaux. Ainsi, un optimum de l'épaisseur des films de platine de 10 à 50 nm a été identifié.

Essais préliminaires de dépôt de platine sur substrats de diamant

Pour ces premières métallisations de surface de diamant, nous avons utilisé 2 échantillons distincts :

- Le premier a été préalablement gravé par un plasma H_2/O_2 (aux conditions définies au chapitre III) dans le réacteur PECVD. Ainsi nous avons révélé les figures de gravure à la surface de cet échantillon, et celui-ci présente alors une surface rugueuse.
- Le deuxième cristal n'a subi aucun traitement préalable au dépôt MOCVD de platine.

Pour ces deux premiers dépôts, nous avons utilisé les conditions expérimentales optimisées grâce à des études antérieures effectuées pour le dépôt de platine métallique utilisant le précurseur Pt54 au sein du laboratoire par LICVD (i.e CVD utilisant un injecteur liquide). Ces conditions expérimentales sont les suivantes :

- ✓ Température de l'évaporateur : $80^\circ C$
- ✓ Température du suscepteur : $250^\circ C$
- ✓ Température de l'étuve : $130^\circ C$
- ✓ Fréquence d'injection : 3 Hz
- ✓ Temps d'ouverture de l'injecteur : 5.7 ms
- ✓ Gaz vecteur : Argon (Ar)
- ✓ Concentration en précurseur : $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ (dissout dans du butan-1-ol)

Après dépôt, nous pouvons observer sur la Figure IV- 2a que le deuxième cristal présente un effet miroir. De plus, l'observation au microscope électronique à balayage montre la présence d'un film continu et uniforme sur la surface de cet échantillon. On peut également noter que ce film présente une morphologie granulaire dont la taille de grain est estimée à environ 10 nm de diamètre (Figure IV- 2b).

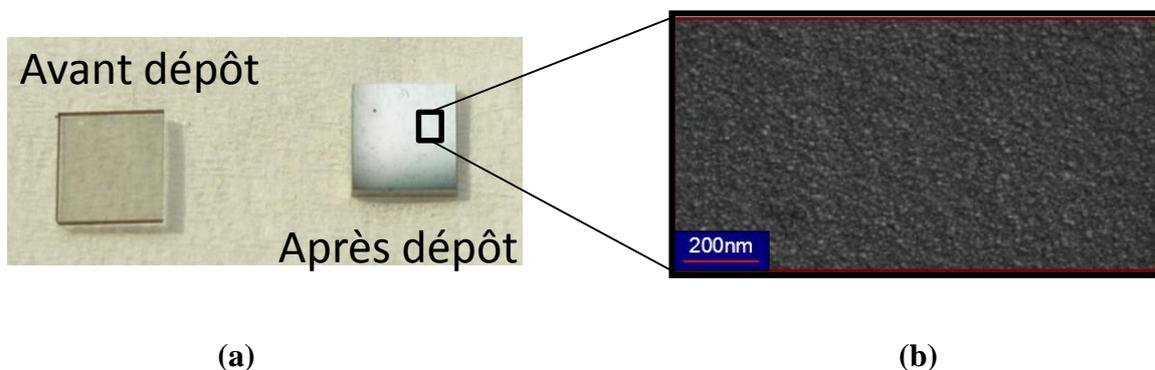


Figure IV- 2 : photographie d'un substrat HPHT (échantillon n'ayant pas subi de gravure préalable) avant et après dépôt (a) et image obtenue par microscopie électronique à balayage (b).

En délaminant, une partie du film de platine à l'aide d'une pince (Figure IV-2a), nous avons estimé grâce au MEB-FEG une épaisseur de dépôt de 30 nm environ, comme ceci est illustré sur la Figure IV-2b ci-dessous.

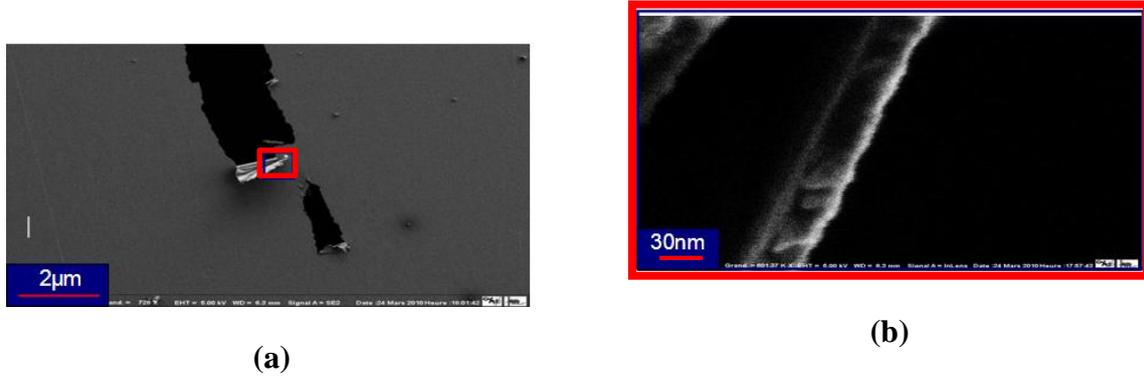


Figure IV- 3 : image MEB du film de platine après délamination (a) et estimation de son épaisseur (b).

Concernant le cristal ayant reçu une gravure préalable, il présente également un film continu et uniforme sur sa surface. Conformément à ce qui pouvait être attendu le dépôt suit la morphologie de l'échantillon et nous pouvons clairement observer sur la Figure IV- 4 que le film de platine s'est déposé jusque dans le fond des figures de gravure.

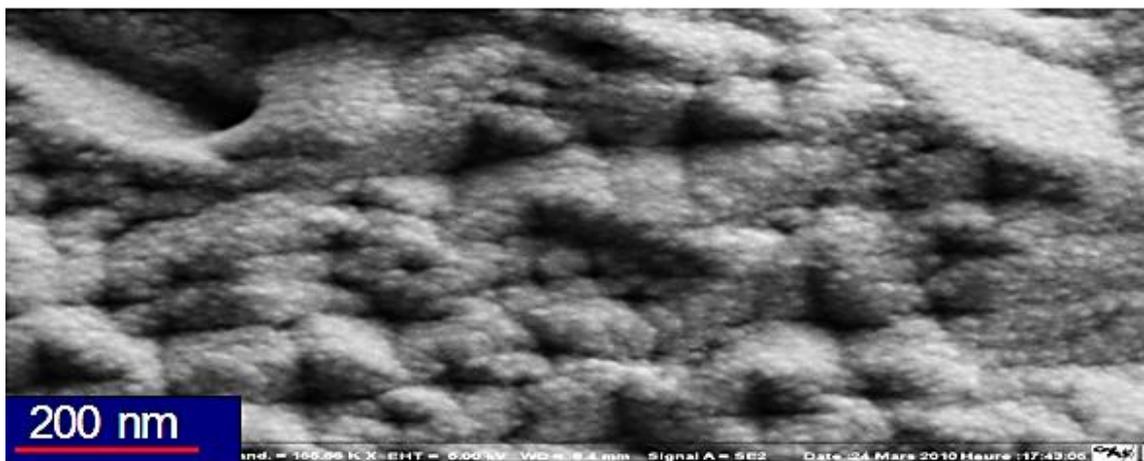


Figure IV- 4 : image MEB du dépôt d'un film de platine sur un substrat de diamant ayant subi préalablement un traitement de gravure par plasma H_2/O_2 .

Après ces premiers essais réussis et prometteurs, nous avons réalisé une étude sur l'épaisseur déposée en fonction de la durée du dépôt. Après chaque métallisation, nous avons délaminé ces films et mesuré grâce à l'observation par MEB-FEG, l'épaisseur de chacun d'entre eux.

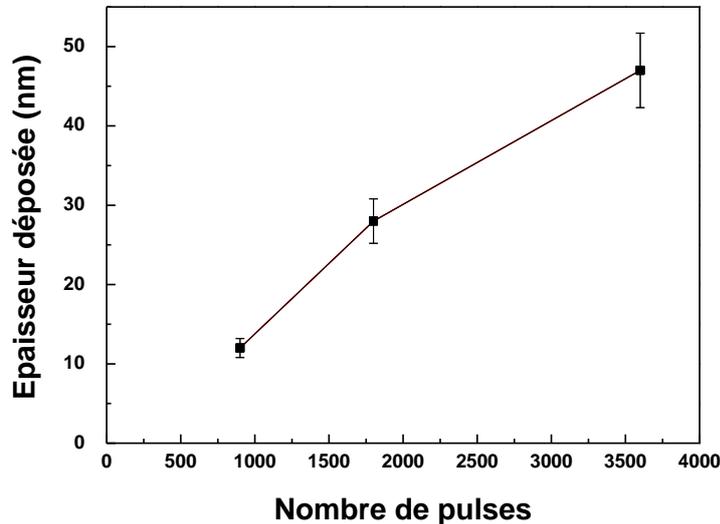


Figure IV- 5 : évolution de l'épaisseur de platine déposé sur un substrat de diamant en fonction du nombre de pulses (obtenu pour une fréquence d'injection égale à 3Hz).

L'épaisseur évolue quasi-linéairement en fonction de la durée du dépôt, comme ceci est présenté Figure IV- 5. On peut également noter que la vitesse de dépôt (dépendant de la fréquence d'injection) est de l'ordre de 3 nm/min.

La technique de dépôt de Pt par MOCVD est donc maîtrisée et optimisée pour des dépôts réalisés sur des substrats de diamant préalablement gravés ou non : dépôts uniformes et respectant la morphologie des substrats et épaisseur de dépôt contrôlée. L'étape suivante doit conduire à l'obtention d'un masque discontinu pour bloquer les dislocations à la reprise d'épitaxie.

I.4 Mécanisme du dépôt de platine par MOCVD

Avant de s'intéresser à l'obtention d'un masque discontinu à la surface des substrats de diamant (préalablement gravés ou non), il est nécessaire de comprendre le mécanisme du dépôt de platine réalisé par le procédé MOCVD.

Tout d'abord, il est important de rappeler que la possibilité de former un dépôt de platine métallique satisfaisant par la méthode MOCVD dépend essentiellement du précurseur, qui doit être « suffisamment » volatil (i.e. possédant une pression de vapeur et une stabilité élevées).

Les dépôts de platine par MOCVD réalisées sur les monocristaux de diamant peuvent être décrits en deux étapes : la première correspond à la vaporisation du précurseur, à savoir le complexe organométallique contenant le platine et des ligands organiques, et la

seconde à sa décomposition thermique sur le substrat HPHT de diamant pour former un film métallique. La vaporisation s'est effectuée dans des conditions de pression et de température (quelques 10^{-3} mbar et à 80°C) permettant l'obtention d'une tension de vapeur du précurseur suffisante pour le dépôt, tout en restant dans son domaine de stabilité. Ensuite, la décomposition de l'organométallique (Pt-Nbd-Me_2) s'effectue après diffusion sur la surface du diamant (régime de croissance cinétique voir Chapitre II) préalablement chauffée au-delà du domaine de stabilité du précurseur (température du suscepteur fixée à 250°C).

Ainsi, comme cela a été illustré Figure II-14 (Chapitre II), les molécules du précurseur s'adsorbent faiblement à la surface, elles vont donc s'y diffuser puis réagir. Lors de la diffusion, les molécules de l'organométallique vont alors rencontrer des points d'accroche tels que les défauts cristallins du monocristal où le précurseur de platine métallique se décomposera initialement. Après cette première étape de nucléation (ou d'incorporation à un plan cristallin déjà existant), la formation d'une couche de platine solide s'amorcera à partir de ces nuclei.

Les points d'ancrage mécanique du film de platine métallique déposé sont principalement chimiques, en particulier les défauts de la surface qui contiennent, entre autres, des liaisons C-O ou C=C capables de fixer les métaux ([Ando 1994], [Skokov 1994], [De-Theije 2000]). Une caractérisation précise de ces liaisons sera entreprise par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS). Dans notre cas, les points de fixation du film de platine sont probablement de fortes liaisons chimiques telles que [Pt C-O] ou [Pt C=C] qui permettent un véritable ancrage mécanique et se localisent dans un premier temps, sur les défauts de la surface préalablement révélés par le traitement par plasma H_2/O_2 , et constituent ainsi des germes pour les dépôts ultérieurs.

Ainsi nous obtenons après dépôt (Figure IV- 2 et Figure IV- 4), des films métalliques de platine denses, uniformes (ils ne présentent pas de lacunes visibles au microscope électronique à balayage ou à force atomique à la surface des monocristaux de diamant) et continus.

II. Optimisation du recuit des films

II.1 Recuit thermique sous plasma H_2

Afin de réaliser une croissance homoépitaxiale de diamant au travers le film de platine et ainsi empêcher la propagation des dislocations, il est nécessaire de réaliser une étape de démouillage du film métallique nanométrique. Celle-ci va consister à ajouter le dépôt de Pt de manière homogène sur tout le substrat par application d'un recuit thermique. Les différentes études menées sur le démouillage de films métalliques (Ni, Co, Pt, Au) présentant des épaisseurs comparables ont indiqué une température minimale de recuit de 600°C ([Basu 2009], [Janssen 2011b], [Janssen 2011a], [Al Mehedi 2012]).

Au laboratoire, nous avons choisi de réaliser ce recuit thermique de manière *in situ* dans le réacteur de dépôt de diamant et sous plasma d'hydrogène. Dès le démouillage effectué, nous pourrions alors procéder directement à la reprise de croissance du diamant, évitant ainsi tout risque de contamination de surface. Le démouillage auquel nous allons

procéder, résultera de l'action conjuguée du chauffage du cristal et d'un plasma H₂. Le recuit thermique sous H₂ a déjà été étudié pour différents films métalliques déposés sur diamant ([Ohashi 2011], [Smirnov 2010], [Ralchenko 1993]). Il a alors été observé qu'il était très important de prendre en compte la solubilité du carbone (diamant) dans les films métalliques déposés (Ni, Co, Pt, Au, ...) [Massalski 1990], afin d'éviter tout effet catalytique sur la gravure de la surface du diamant par ces nanoparticules métalliques ([Smirnov 2010], [Mehedi 2012]). Ainsi, à partir de ces différentes études, nous avons défini une plage de température de recuit comprise entre 600° et 900°C et privilégié des temps de recuit courts (5 min à 1 heure maximum).

Afin d'observer l'évolution morphologique du film de platine lors de ce processus, nous avons procédé à des expériences successives. Pour les premiers essais, nous avons utilisé les conditions expérimentales présentées dans le Tableau IV- 1 ci-dessous.

Couple Pression / Puissance (mbar / kW)	Température du substrat de diamant (°C)	Durée du recuit (min)
P = 2.4 kW P = 155 mbar	650 – 700 °C	5 à 40 min

Tableau IV- 1 : conditions expérimentales du recuit thermique sous plasma H₂

Nous avons d'abord effectué des recuits sur l'échantillon non gravé. Le début du démouillage du film de platine s'initie après 5, 10 et 15 minutes de processus, comme cela est observé sur la Figure IV- 6.

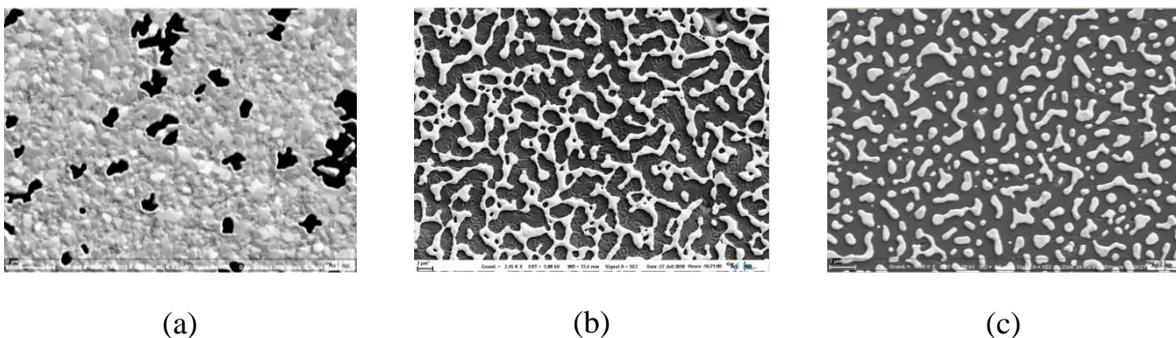
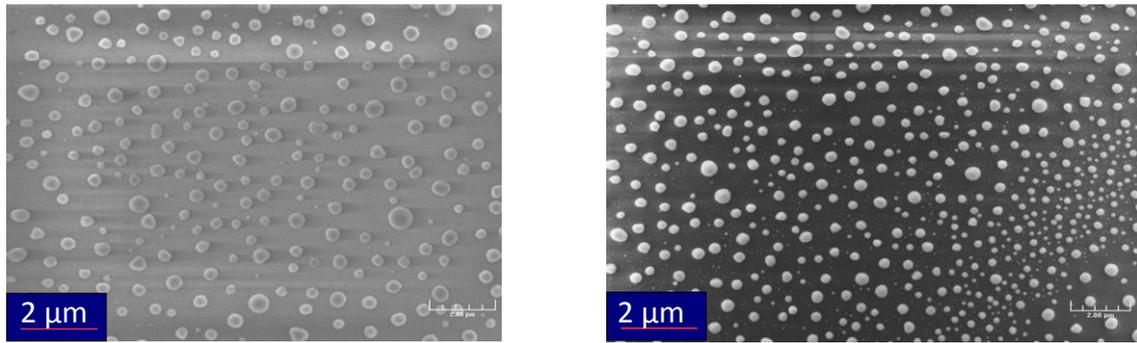


Figure IV- 6 : images MEB du démouillage du film de platine déposé sur un substrat de diamant non gravé après un recuit sous plasma H₂ de 5 min (a), 10 min (b) et 15 min (c).

Après avoir réalisé 20 minutes puis 30 minutes de recuit sous plasma H₂ (Figure IV- 7), le film est totalement démouillé et seules des particules de platine de taille nanométriques (300 – 500 nm de diamètre) restent présentes sur la surface du diamant.



(a)

(b)

Figure IV- 7 : îlots de platine observés après 20 min (a) et 30 min (b) de recuit sous plasma H_2 sur un substrat HPHT de diamant non gravé.

De plus entre la Figure IV- 7a et la Figure IV- 7b, nous pouvons observer une légère diminution de la taille des îlots de platine. Nous avons, par la suite, réalisé des dépôts de différentes épaisseurs (10, 30 et 50 nm) et démontré la même tendance (Figure IV- 8). Ainsi, le fait de réaliser des recuits successifs entraîne une diminution de la taille des nanoparticules de platine. Par ailleurs, la dimension des nanoparticules est directement liée à l'épaisseur de platine initialement déposée ([Tsujiimoto 2004], [Mitani 2006]).

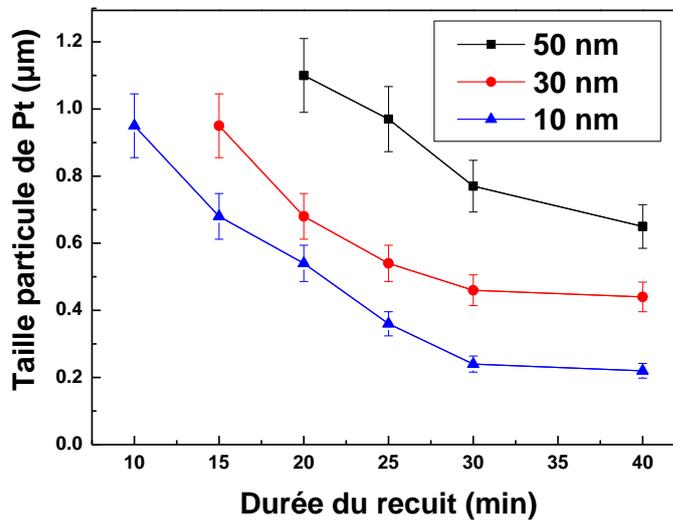


Figure IV- 8 : évolution de la taille des îlots de platine pour différentes épaisseurs déposées sur un substrat HPHT de diamant en fonction de la durée du recuit sous plasma H_2 .

II.2 Nanoparticules de platine dans les FG

Ici nous nous intéressons au démouillage du platine dans le cas de substrats de diamant préalablement gravés. Ces derniers présentent de nombreuses figures de gravure en surface dont les dimensions latérales (L) et en profondeur (D) sont de l'ordre de $0.5 \mu\text{m}$. L'effet de plasmas H_2 successifs sur la désagrégation du film de platine ainsi que sur l'évolution de la taille des îlots de platine sur un substrat préalablement gravé est analysé (Figure IV- 9).

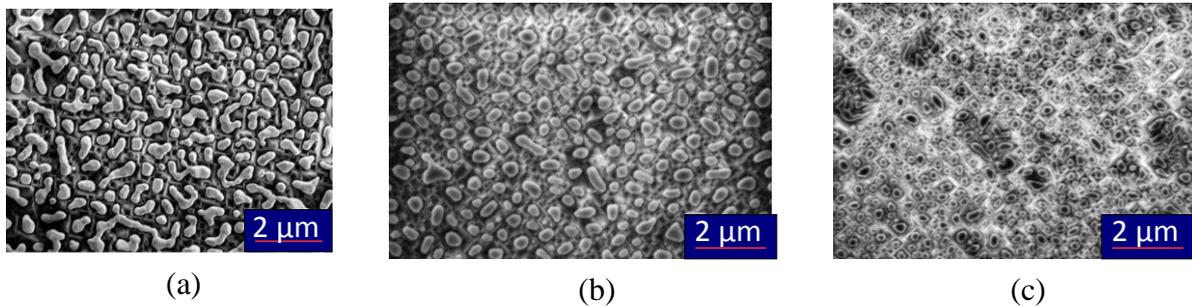


Figure IV- 9 : îlots de platine observés sur la surface d'un substrat préalablement gravé après (a) 20 min, (b) 30 min et (c) 40 min de recuit sous plasma H_2 .

Comme précédemment, après désagrégation du film de Pt, nous observons la formation d'îlots nanométriques dont la taille diminue en fonction des recuits successifs. Nous remarquons par ailleurs que les îlots de platine tendent clairement à se loger préférentiellement en vis à vis des figures de gravure. Après optimisation de la technique nous avons réussi à obtenir une parfaite correspondance entre îlots de platine et FG (Figure IV- 10), pour un film de platine d'épaisseur initiale de 30 nm et après 30 minutes de recuit sous plasma H_2 . Ce résultat est particulièrement important car il montre que la maîtrise de cette technique peut conduire à un masquage sélectif des défauts cristallins (révélés par le traitement par plasma H_2/O_2) par des particules métalliques nanométriques de platine.

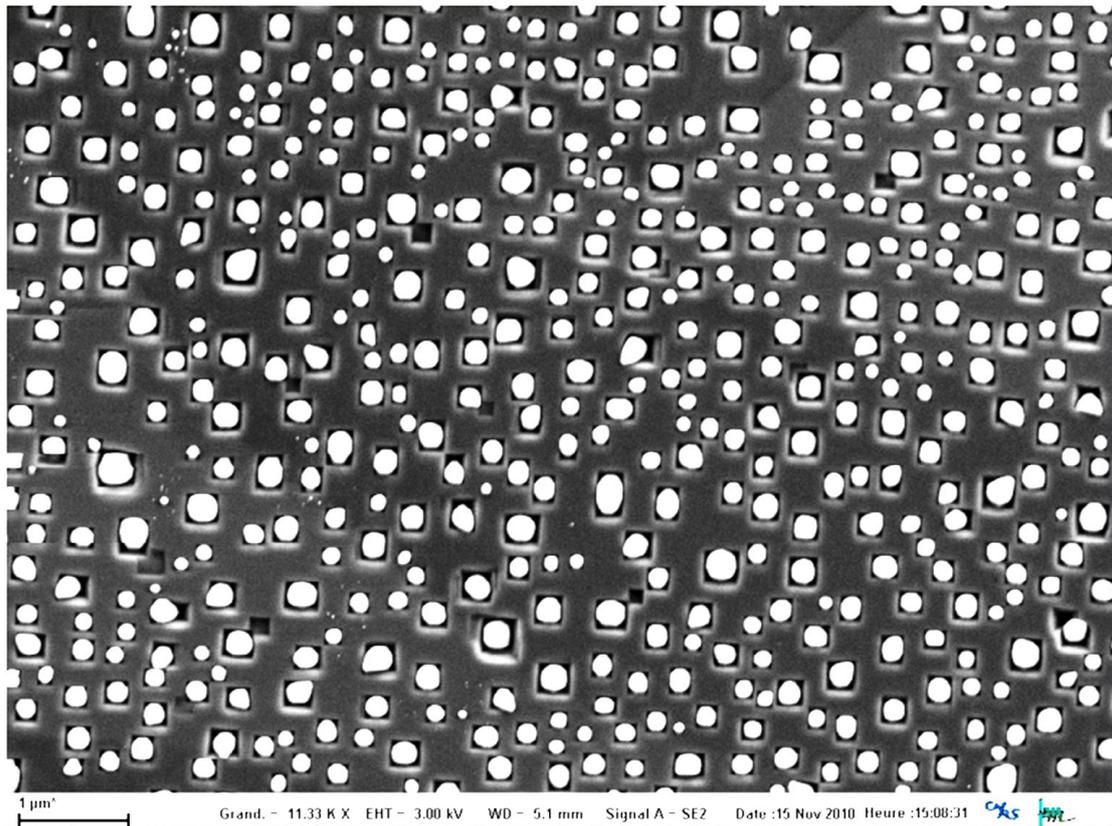


Figure IV- 10 : image MEB obtenue pour un substrat HPHT de diamant préalablement gravé et après recuit thermique sous plasma H_2 d'un film de platine de 30 nm d'épaisseur déposé sur sa surface montrant une parfaite concordance entre îlots de platine et figures de gravure.

II.3 Importance de l'adhérence du film

Dans l'industrie de la micro-électronique et des revêtements de matériaux (pour des outils de coupe par exemple), l'adhérence des films métalliques à la surface de matériaux est un problème majeur. Pour le cas de métallisation utilisant le platine, cette mauvaise adhérence nécessite généralement le dépôt de couches intermédiaires (souvent de tantale (Ta) ou du titane (Ti)) entre le film métallique de platine et le matériau sur lequel celui-ci doit être déposé ([Kritwattanakhorn 2007]).

Dans notre cas (i.e d'une métallisation réalisée par dépôt MOCVD thermique), cette mauvaise tenue du film est au contraire bénéfique pour l'application visée. Ainsi, seul l'ancrage mécanique beaucoup plus important au niveau des défauts de surface est mis en jeu (voir I.4). Lors du traitement thermique par plasma H_2 , le démouillage du film forme alors des îlots isolés afin de minimiser son énergie de surface. Ces îlots tendent à s'accumuler préférentiellement dans les cavités laissées par les figures de gravure. Il devient ainsi possible de localiser préférentiellement le métal sur les défauts présents sur le substrat.

Ce phénomène de localisation préférentielle de particules métalliques nanométriques sur des motifs de surface a déjà été observé par Basu et al. [Basu 2009]. Cette localisation lors

du recuit est attribuée à une différence d'anisotropie de diffusion entre régions convexes et concaves de sites vallonnés (Figure IV- 11).

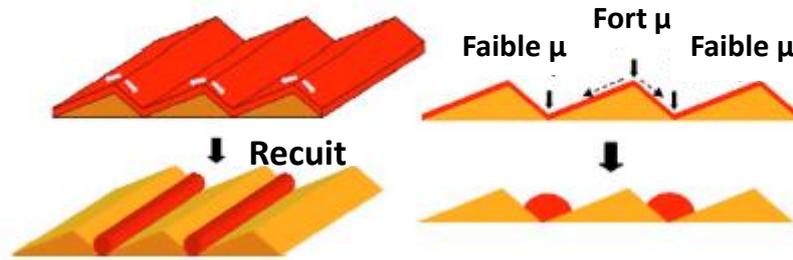


Figure IV- 11 : illustration schématique en perspective (gauche), et en coupe transversale (droite) du processus de démouillage d'un film mince sur une surface vallonnée. μ représente l'anisotropie de diffusion [Basu 2009].

Dans notre cas, il semblerait que la concordance ne puisse être exclusivement attribuée à cette différence d'anisotropie de diffusion car la technique MOCVD permet un dépôt directement jusqu'au fond des figures de gravure. Pour illustrer ce phénomène, nous avons réalisé exactement la même expérience que précédemment mais en réalisant un dépôt de Pt par la technique de pulvérisation. Après détermination préalable de la dimension moyenne des figures de gravure, nous avons réalisé un dépôt de 30 nm sur la surface de l'échantillon préalablement gravé puis nous avons fait subir au substrat un traitement par plasma H_2 de 30 min. Nous avons alors pu constater qu'il n'y a pas de concordance entre figures de gravure et îlots de platine, comme cela est illustré sur la Figure IV- 12. Ces nanoparticules ne tendent donc pas sous l'action conjuguée de la chaleur et du plasma H_2 à se loger au niveau des figures de gravure.

Remarque : La technique de pulvérisation (mettant en œuvre des ions) est un procédé physique contrairement au dépôt par MOCVD thermique, il est alors probable que la couche métallique de platine déposée soit plus fortement liée au diamant. Les liaisons pendantes saturées en hydrogène jouent alors un rôle plus important sur la mouillabilité du film métallique et sous l'impact des ions, le taux de couverture en hydrogène pourrait alors être ainsi diminué. Contrairement au dépôt réalisé par MOCVD, il semblerait que la diffusion des particules de platine métalliques vers les points d'accroche (tels que les FG) soit moins efficace. Ainsi, lors du recuit thermique, il n'y a pas de raisons évidentes pour que ces nanoparticules de platine se logent préférentiellement en vis-à-vis des figures de gravure.

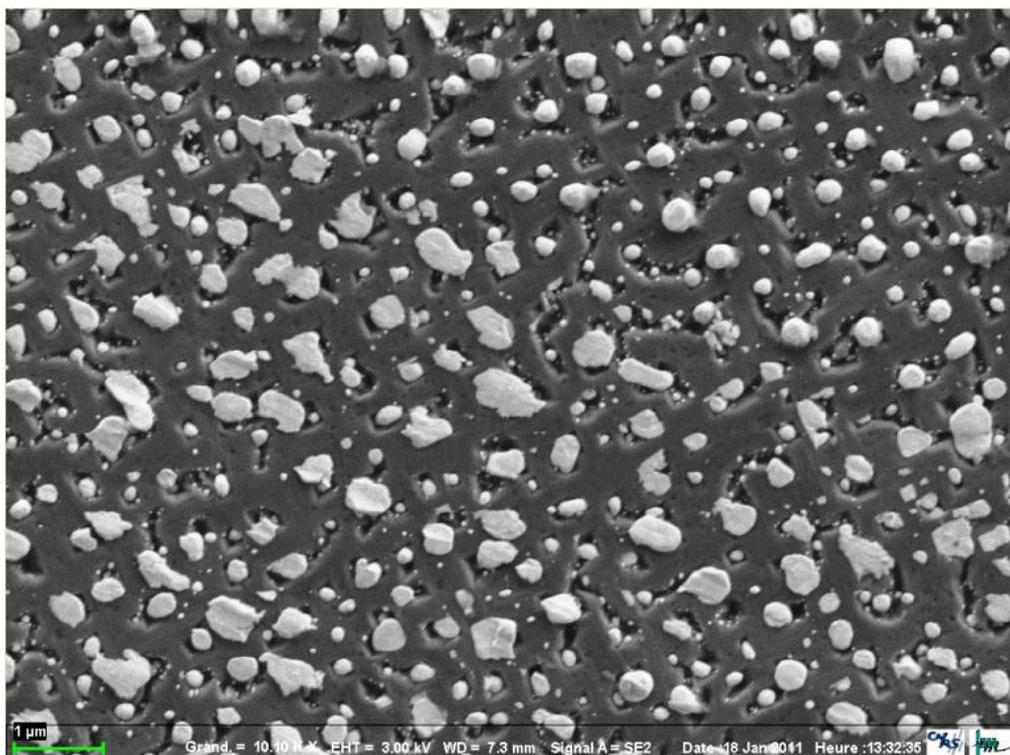


Figure IV- 12 : image MEB de nanoparticules de Pt déposées par pulvérisation après un recuit thermique sous plasma H₂ sur un substrat HPHT préalablement gravé.

III. Reprise de croissance sur cristaux masqués

III.1 Epitaxie sur substrats ajourés

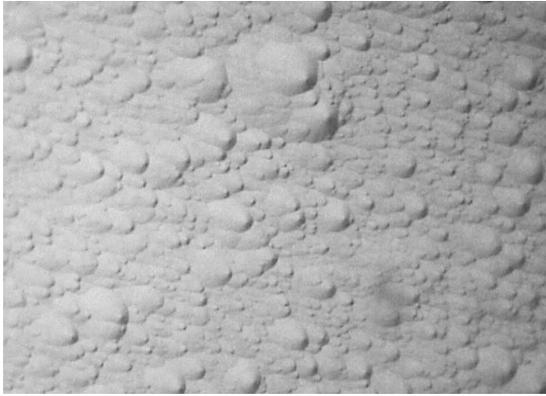
Après avoir optimisé le dépôt d'un film de platine par MOCVD et la réalisation d'un film discontinu en aplomb des FG, nous avons réalisé des essais de croissance homoépitaxiale de diamant à travers ces substrats masqués dans le réacteur de dépôt de diamant. Les conditions expérimentales de ces premières croissances sont résumés dans le Tableau IV- 2 ci-dessous.

Couple Pression / Puissance	Mélange gazeux	Température du substrat	Durée de la croissance
P = 2.5 kW P = 165 mbar	H ₂ : 480 sccm CH ₄ : 20 sccm	850°C	4 heures

Tableau IV- 2 : conditions expérimentales des dépôts de diamant effectués sur les substrats ajourés.

Nous avons choisi deux substrats HPHT : le premier est dépourvu de film métallique, et le second présente un dépôt de platine effectué par MOCVD. Nous avons ensuite procédé à une courte reprise de croissance homoépitaxiale de diamant. On peut observer par microscopie optique à contraste interférentiel différentiel (DICM) la morphologie de ces deux

cristaux après reprise d'épitaixie (Figure IV- 13). Dans les deux cas, nous observons des îlots de croissance caractéristiques de la croissance homoépitaxiale de diamant. Une différence de leur taille peut cependant être notée mais ne peut vraisemblablement pas être attribuée à un signe de perturbation lors du processus de dépôt.



(a)



(b)

Figure IV- 13 : images DICM d'un film de diamant CVD obtenu avec du platine enterré (a) et d'un film de diamant CVD obtenu sans dépôt de platine (b) après 2 μm de dépôt.

On peut également confirmer la présence d'îlots de platine enterrés dans la couche CVD grâce à l'image défocalisée (Figure IV- 14) du substrat de diamant sur lequel avait été préalablement déposé un masque de platine.

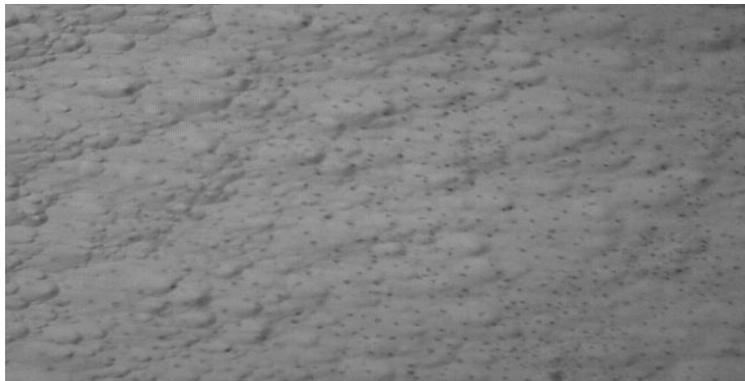


Figure IV- 14 : image DCIM du substrat de diamant contenant du platine enterré visible (points noirs sur l'image) après défocalisation.

Remarque : La croissance de ces deux couches CVD a été suivie par pyrométrie bichromatique. Ce dispositif indique la température de l'échantillon lors du procédé de croissance, à partir du rapport des luminances mesurées à deux longueurs d'onde différentes (autour de 2 μm), ce qui permet de s'abroger de la connaissance de l'émissivité du matériau.

Si l'on compare les courbes pyrométriques obtenues (correspondant à la variation du rapport des luminances) pour ces 2 échantillons, on peut remarquer la présence d'oscillations dans le cas où le platine est présent (Figure IV- 15a), alors que pour l'autre substrat de

diamant aucune oscillation n'est détectée (Figure IV- 15b). Ces oscillations étant dues à la différence d'indice optique entre la couche de platine et le diamant monocristallin, il est ainsi possible de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche de diamant lorsqu'une couche de platine est enterrée (cf. Chapitre II).

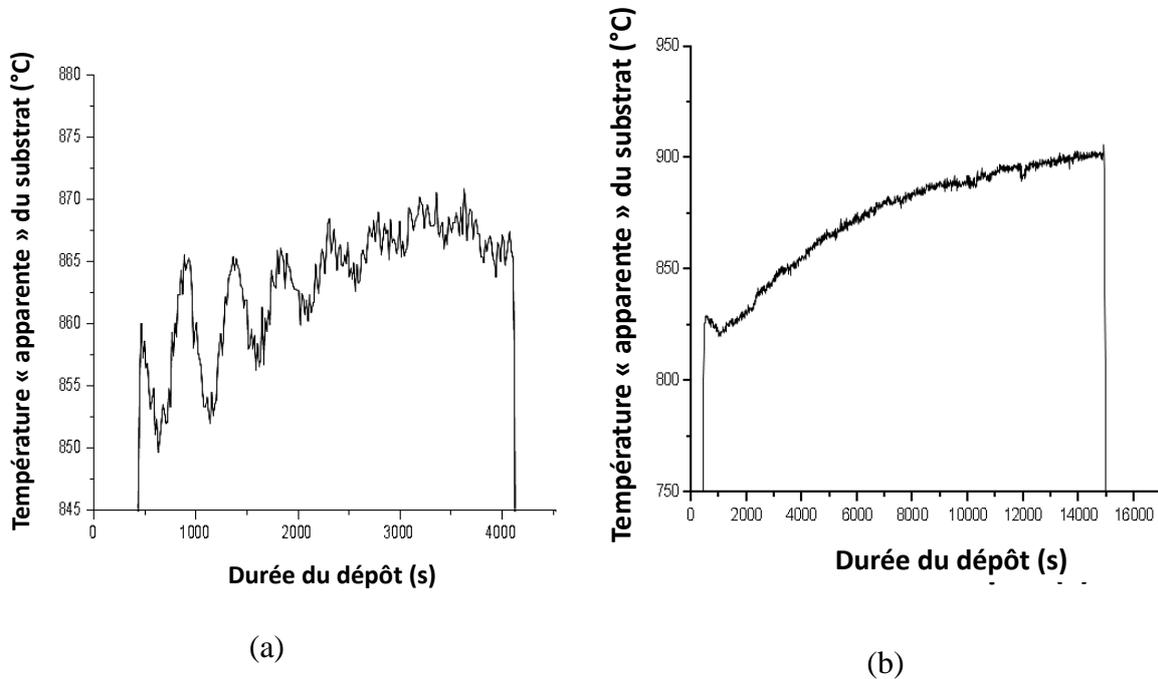


Figure IV- 15 : oscillations observées pendant la croissance d'un film de diamant CVD présentant un dépôt de platine avant reprise d'épitaxie (a) et sans dépôt de platine en comparaison (b).

III.2 Substrat à demi-masqué

Afin de comparer directement l'impact du masque de platine sur la croissance homoépitaxiale, nous avons réalisé un dépôt de platine sur la moitié d'un substrat de diamant (Figure IV- 16). Pour ce faire, une partie de l'échantillon (partie gauche) a été recouverte de laque d'argent préalablement au dépôt MOCVD de platine. Après la métallisation du film de diamant, le substrat a été introduit dans un bécher contenant de l'acétone puis placé pendant 15 minutes dans un bain à ultrasons afin de retirer la laque d'argent qui avait été initialement déposée. Ensuite, le demi-masque métallique de platine a été recuit dans les conditions standards optimisées afin de former un masque discontinu avant croissance homoépitaxiale.

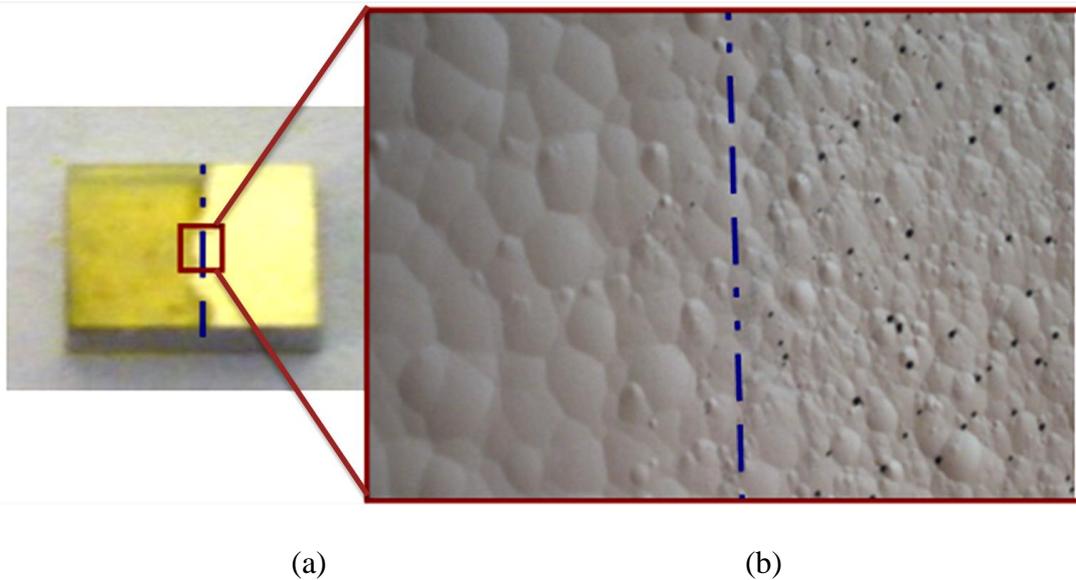


Figure IV- 16 : (a) photo du substrat HPHT de diamant à moitié masqué par un film de platine déposé par MOCVD (a) et (b) image DCIM après une reprise de croissance de diamant. Les pointillées bleues matérialisent l'interface entre la partie masquée et non masquée.

On remarque que le dépôt d'un masque de platine ne perturbe pas ou peu la morphologie de la couche de diamant CVD (Figure IV- 16b). En particulier, il ne conduit pas à une perte du caractère homoépitaxial de cette première courte croissance (80 μm déposée). En effet, les îlots de platine sont bien enterrés au sein de l'échantillon et aucun défaut de croissance tel que des cristallites non épitaxiées ou « hillocks », n'apparaît à la surface de la couche.

Ainsi, on peut affirmer que la présence d'un film discontinu de platine (ou de nanoparticules de Pt) ne perturbe pas la croissance de diamant. Intéressons-nous maintenant à l'effet du masquage sur le taux de dislocations au sein des couches CVD épitaxiées.

IV. Evaluation de l'effet de masquage sur la densité de dislocations

IV.1 Observations de l'impact du masquage

Afin d'observer l'impact du masquage sur la densité de dislocations, nous avons étudié plus en détail un nouvel échantillon à demi-masqué. La couche CVD de 80 μm a été gravée par plasma H_2/O_2 afin de révéler les FG. Nous observons que la partie initialement recouverte de platine présente peu de FG (et de petites dimensions) alors que la partie non masquée présente de nombreuses figures de gravure (Figure IV- 17). Ceci tend à montrer que le procédé de masquage a un impact sur la propagation des défauts étendus à l'interface substrat HPHT – couche CVD.

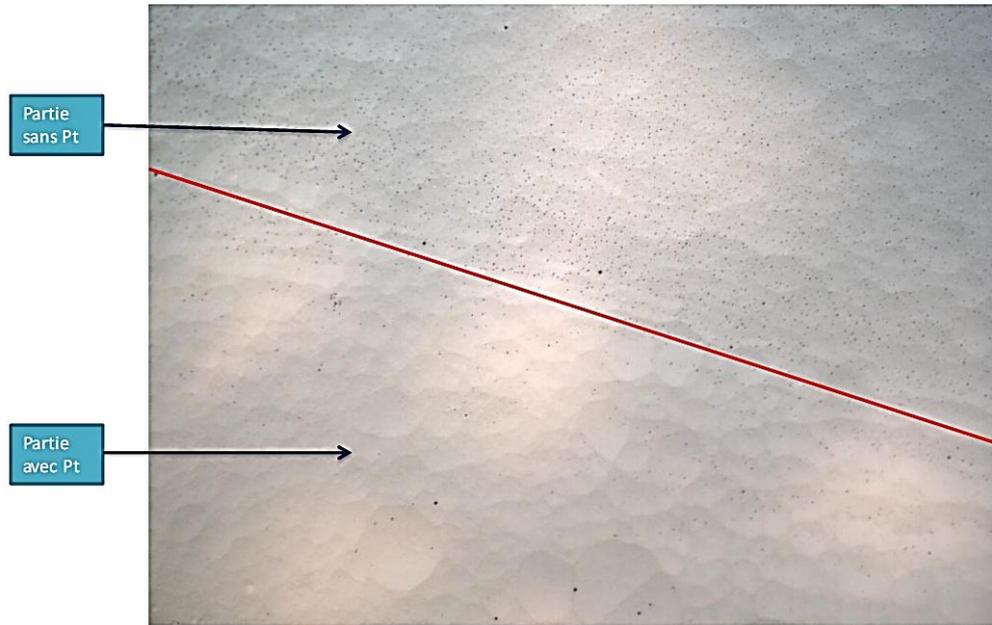


Figure IV- 17 : image DCIM de la surface de la couche CVD homoépitaxiée après traitement par plasma H_2/O_2 de l'échantillon initialement à demi-masqué. Le trait continu (rouge) matérialise l'interface entre la partie masquée et non masquée.

De plus, nous pouvons constater à l'aide de l'imagerie en photoluminescence (Figure IV- 18), que le côté initialement non masqué présente de nombreuses lignes bleues typiques de la présence de dislocations dans la couche CVD [Takeuchi 1999]. A l'inverse, peu ou pas de lignes sont détectables (excepté au niveau des coins de l'échantillon) dans la partie où les nanoparticules de platine ont été préalablement logées dans les figures de gravure avant reprise de croissance (partie droite de l'échantillon).

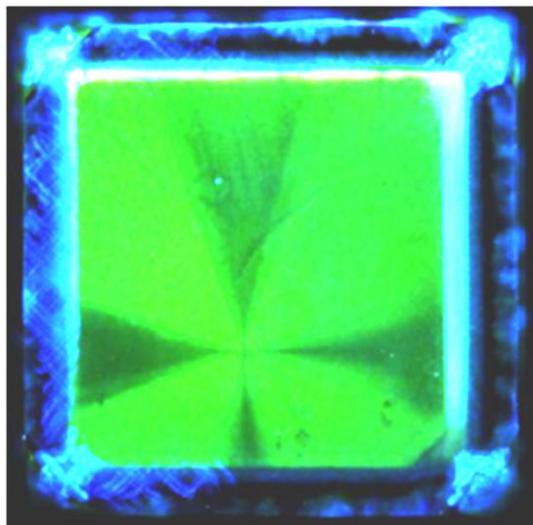


Figure IV- 18 : image en fluorescence de l'échantillon initialement à demi-masqué après croissance homoépitaxiale. La partie non masquée (à gauche) présente des lignes de dislocations (lignes bleues) contrairement à la région initialement masquée (à droite).

Après ces premières observations prometteuses, nous avons préparé deux nouveaux échantillons (MNA 10 et MNA18) suivant la méthodologie décrite sur la Figure IV- 19 ci-dessous.

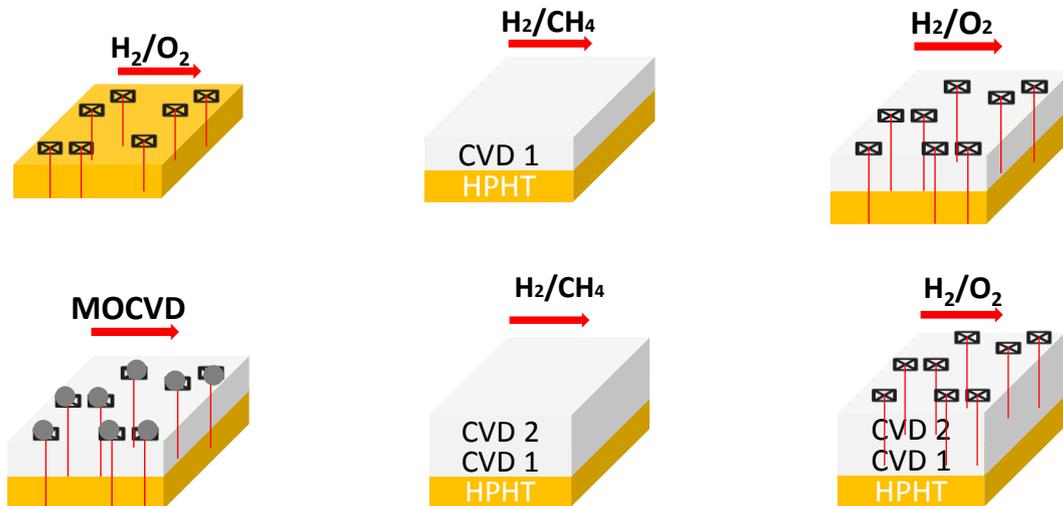
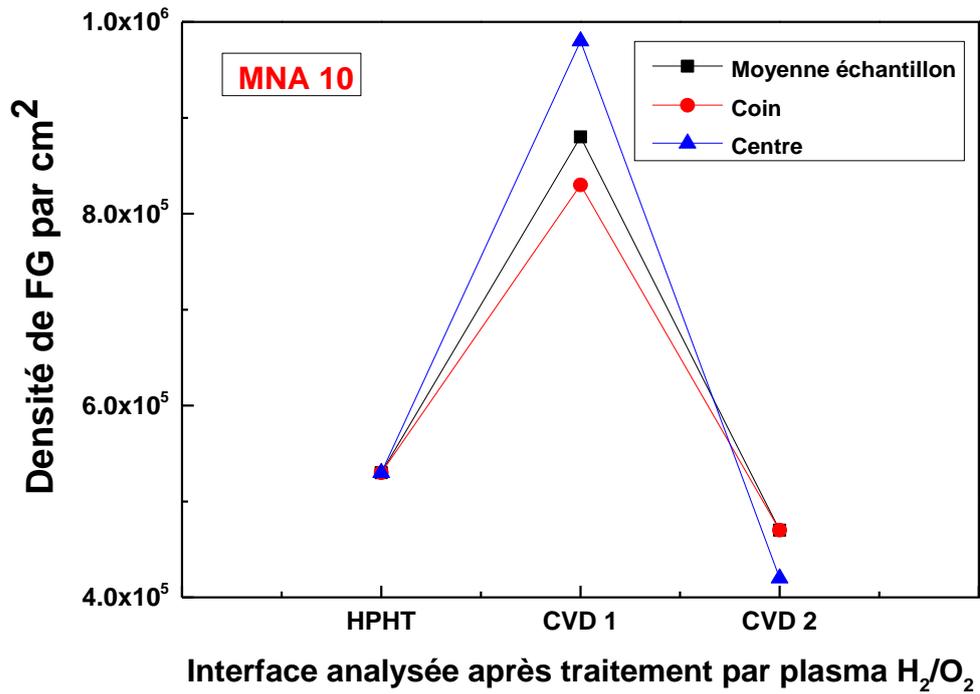


Figure IV- 19 : schémas des différentes étapes réalisées sur les échantillons MNA 10 et MNA 18.

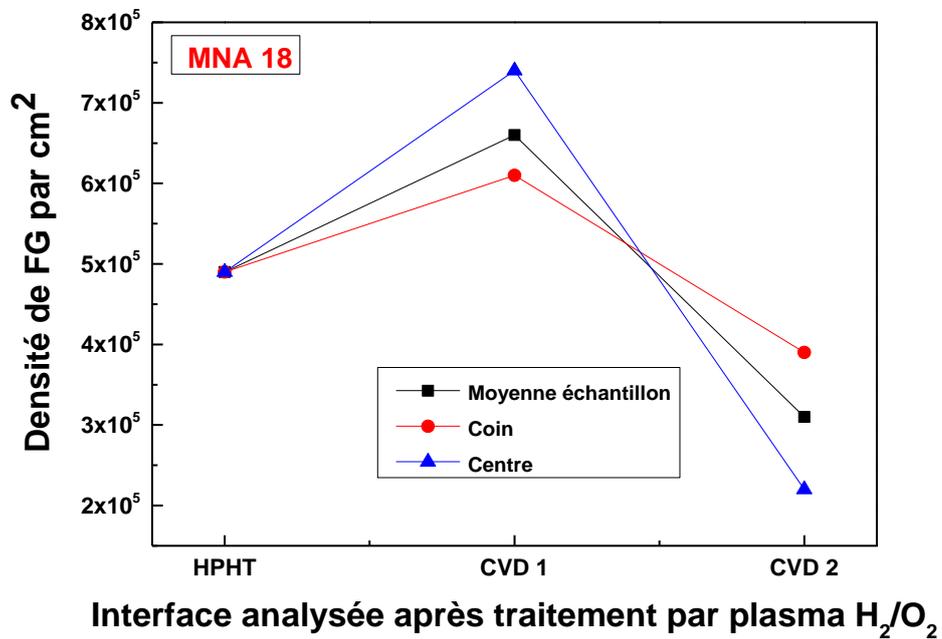
Chaque substrat HPHT (MNA10 et MNA18) a subi un traitement par plasma H_2/O_2 (aux conditions expérimentales définies au chapitre III) avant la croissance de la couche de diamant CVD 1. Ainsi, en plus de retirer la majeure partie de la couche écrouie et de préparer les différentes faces des substrats à la future reprise d'épitaxie, nous avons pu estimer la quantité de défauts contenue dans chacun de ces 2 substrats avant croissance. Après le dépôt d'une couche de diamant CVD d'environ $80 \mu m$, nous avons procédé une nouvelle fois à un traitement par plasma H_2/O_2 et à un comptage des FG. Cette fois, le temps de gravure a été réduit à 15 minutes et effectuée avec 1 % d' O_2 dans la phase gazeuse (au lieu de 2%), afin d'éviter un endommagement trop important de la surface de la couche de diamant CVD épitaxiée. De ce fait, nous avons pu évaluer le nombre de figures de gravure révélées par unité de surface et le comparer à la valeur initiale déterminée pour les substrats HPHT (Figure IV-20).

Ensuite, nous avons procédé au dépôt de platine par la méthode que nous avons précédemment présentée. Enfin, après une deuxième reprise de croissance (couche de diamant CVD 2 de $80 \mu m$), nous avons gravé le film CVD obtenu afin d'évaluer le nombre de figures de gravure révélés par cm^2 et le comparer à la valeur déterminée pour la couche CVD 1.

Les résultats pour cette étude sont présentés sur la Figure IV- 20 ci-dessous. La variation de densité de FG correspondant à la moyenne des 4 coins de l'échantillon (courbe rouge) et du centre (courbe bleue) est illustrée Figure IV- 20 (courbe noire). Pour chacune de ces régions, une moyenne est réalisée sur une surface de $250 \times 250 \mu m^2$.



(a)



(b)

Figure IV- 20 : évolution de la densité de figures de gravure (FG) pour les substrats HPHT et les couches CVD 1 et 2 des échantillons (a) MNA 10 et (b) MNA 18. La densité de FG moyenne (moyenne des densités de FG pour l'ensemble de l'échantillon) est représentée en noire, celle d'une zone (en rouge) et du centre de l'échantillon (en bleu).

Dans les 2 cas (MNA10 et MNA18), nous obtenons une diminution d'un facteur 2 environ du nombre de défauts entre la couche CVD 1 et la couche CVD 2. A l'opposé, nous observons une augmentation de la densité de FG entre le substrat HPHT et la couche CVD 1, où aucun dépôt de platine avait été effectué.

Globalement, la densité de FG n'a pas beaucoup évolué entre le substrat HPHT et la couche CVD 2, ce qui constitue néanmoins un point positif par rapport à l'augmentation habituellement observée de la quantité de défauts entre substrat HPHT et couche CVD homoépitaxiée.

Nota Lors du dépôt d'une couche épaisse de diamant monocristallin (typiquement supérieure à 300 μm), la probabilité que des dislocations traversantes se rencontrent et s'annihilent peut être importante. Dans notre cas, ce processus d'annihilation est négligeable.

Afin de confirmer ces premières observations, nous avons fait découper en deux parties (par laser) ces échantillons et réalisé des observations (à deux endroits différents de l'échantillon) par imagerie en cathodoluminescence (J. Barjon, GEMAC). Les différentes interfaces (HPHT, CVD 1 et CVD 2) et ainsi que des lignes de dislocations (lignes sombres) révélées grâce à l'émission lumineuse dues aux recombinaisons excitoniques sont présentes dans la Figure IV- 21.

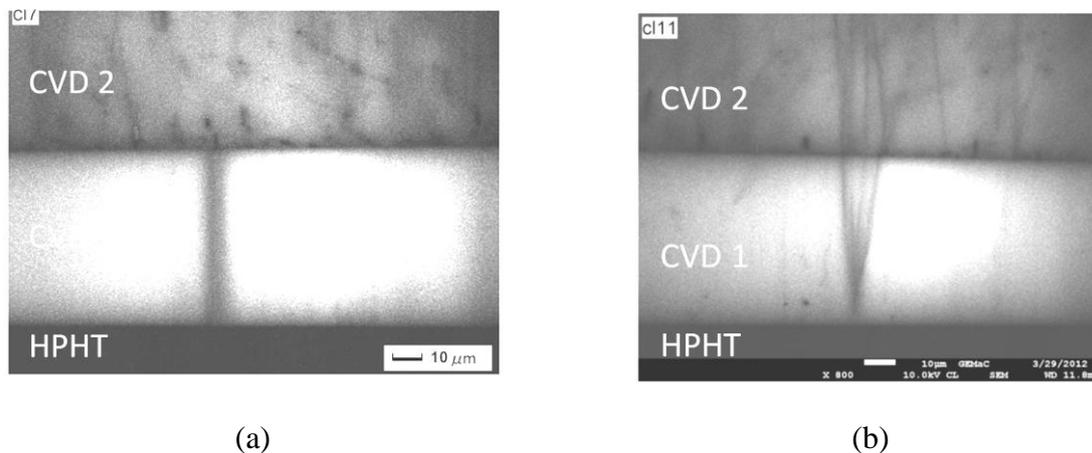


Figure IV- 21 imagerie en cathodoluminescence de l'interface CVD 1 – CVD 2 pour l'échantillon MNA 10.

Nous observons (Figure IV- 21a) un faisceau de dislocations bloqué à l'interface CVD1 - CVD2, tandis que ce n'est pas le cas sur l'image de la Figure IV- 21b. A partir de ces images, il est clairement établi que les nanoparticules (inclusions noires) ont interagi avec les dislocations présentes au sein du matériau. On peut également noter que ces nanoparticules semblent avoir migré sous l'action de la reprise de croissance, ce qui a déjà été observé par ailleurs [Tsujiimoto 2004].

Dans la Figure IV- 21b, un groupe de quatre lignes de dislocations distinctes formées à la reprise d'épitaxie entre le substrat HPHT et la couche CVD 1 et provenant d'un même défaut ponctuel est visible. Ce type de groupement a déjà été observé par Gaukroger et al dans le cas de reprise de croissance effectuée sur des substrats Ib orientée {100} et identifiée

comme des dislocations coins orientées suivant la direction de la croissance (i.e $\langle 100 \rangle$) [Gaukroger 2008].

Une fois à l'interface CVD 1 - CVD 2, ces lignes de dislocations semblent déviées par la présence de particules métalliques. Néanmoins, on observe également de nouvelles dislocations qui apparaissent à la reprise de croissance entre les deux couches CVD.

En conclusion, à ce stade, l'efficacité du processus vis-à-vis de la réduction de dislocations existe mais la probabilité de succès n'est pas encore prouvée à 100 %. En revanche, l'interaction entre les nanoparticules métalliques et le front de croissance est clairement démontrée.

IV.2 Validation de la stratégie

Afin de valider plus formellement et peut-être définitivement l'efficacité de notre procédé, nous avons réalisé une étude sur 6 échantillons distincts (5 + 1 échantillon témoin), pour lesquels nous avons suivi le cheminement décrit Figure IV- 22.

L'utilisation de plusieurs échantillons et d'un substrat témoin (pour lequel nous avons réalisé les mêmes processus de croissance et de gravure) nous permet de garantir plusieurs points :

- S'affranchir de la dispersion des substrats HPHT en termes de quantité de défauts intrinsèques
- Vérifier l'efficacité du procédé (en le comparant aux résultats obtenus pour l'échantillon témoin)
- S'assurer de la répétabilité et de la reproductibilité du procédé
- Cibler l'action de la technique de manière plus spécifique

Cette étude a consisté à répéter le processus de dépôt sélectif plusieurs fois sur un même échantillon et sur plusieurs cristaux différents. En résumé, une succession d'étapes de croissance homoépitaxiale et de traitement par plasma H_2/O_2 intercalés par des dépôts de platine a été réalisée. Après chaque traitement (croissance ou gravure), les échantillons sont analysés et caractérisés par microscopie à balayage laser. La morphologie des échantillons après croissance et la densité de figures de gravure après traitement par plasma H_2/O_2 sont évalués.

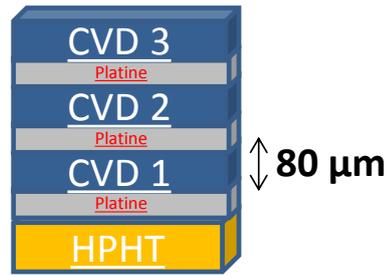


Figure IV- 22 : schéma illustrant les échantillons traités après les différentes étapes (80 µm déposé pour chaque couche de diamant CVD) de croissance, gravure et dépôt.

Un traitement par plasma H_2/O_2 sur l'ensemble des substrats a préalablement été réalisé. Après cette étape de gravure, nous avons comptabilisé pour chacun des substrats la densité de défauts révélés à sa surface. De plus, nous avons déterminé les dimensions moyennes (L et D) des figures de gravure présents sur la surface des échantillons (MNP15, 16, 18, 19 et 20) afin d'ajuster l'épaisseur et la durée de recuit nécessaire à la migration des îlots de platine dans les défauts (Figure IV- 10). Nous avons déposé 30 nm de platine et réalisé un recuit thermique sous plasma H_2 pendant 30 minutes afin de faire concorder îlots de platine et FG (présentant une dimension L moyenne de l'ordre de 0.5 µm). Suite à ces préparations, nous avons effectué une première croissance homoépitaxiale d'environ 80 µm aux conditions expérimentales standards présentées dans le Chapitre II. Après cette reprise d'épitaxie, nous avons traité par un court plasma H_2/O_2 (15 minutes avec 1% d' O_2) la surface de ces échantillons afin d'y révéler les FG. Nous avons alors mesuré la densité de figures de gravure. Cette procédure a ensuite été répétée deux nouvelles fois sur les échantillons (MNP15, 16, 18, 19 et 20). L'échantillon témoin (R17) a quant à lui subi exactement les mêmes traitements (en respectant scrupuleusement les conditions de dépôt de diamant et de traitement par plasma H_2/O_2) à l'exception des dépôts de platine.

La morphologie des dernières couches CVD homoépitaxiées sont présentées sur la Figure IV- 23. Chacune présente une morphologie (surface lisse, faces et arêtes bien définies) sans aucun défaut de croissance du type cristallite non épitaxié ou « hillocks ». Nous pouvons également constater que les échantillons (MNP15, 16, 18, 19 et 20) et l'échantillon (R17) sont très semblables, confirmant le fait qu'ils ont subi exactement les mêmes conditions de croissance. De plus, le résultat de la modélisation 3D d'un cristal de diamant exactement orienté {100} après un dépôt de 300 µm environ correspond bien à ce que nous obtenons expérimentalement (Figure IV- 23a).

Nous pouvons donc considérer que les différentes étapes réalisées lors de cette étude n'ont pas perturbé la croissance homoépitaxiale du diamant.

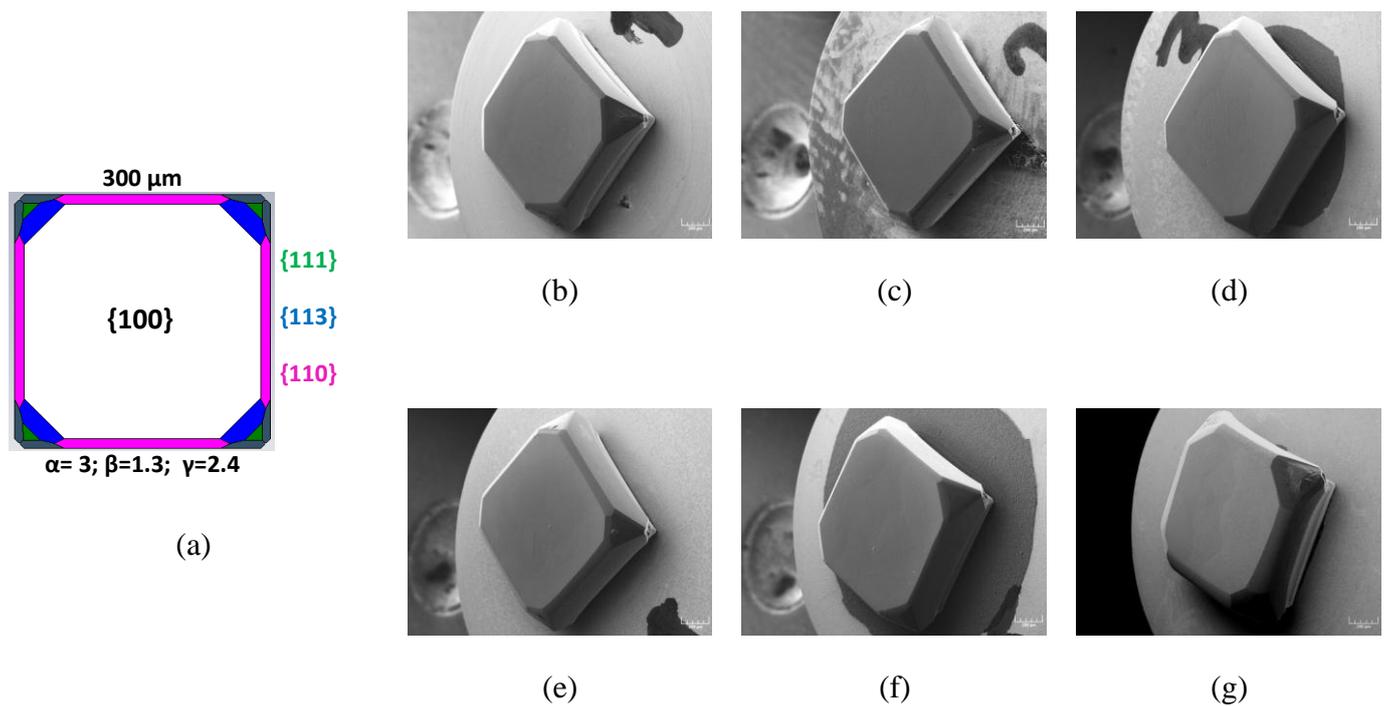
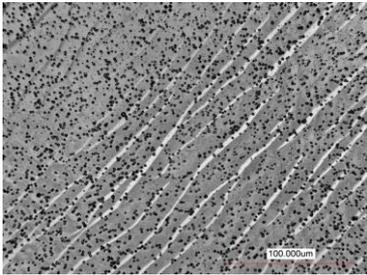
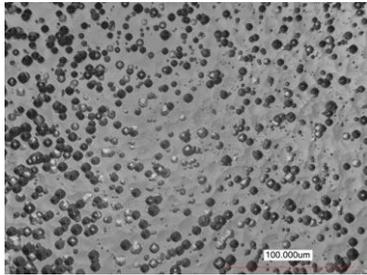
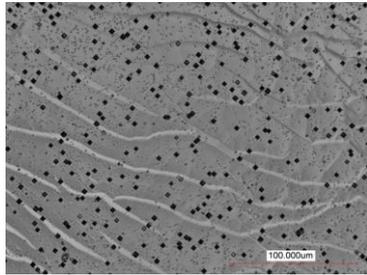
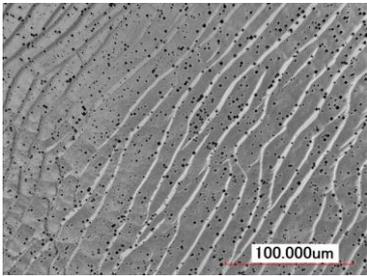
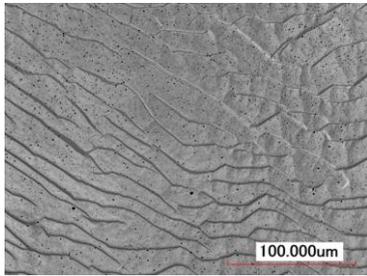
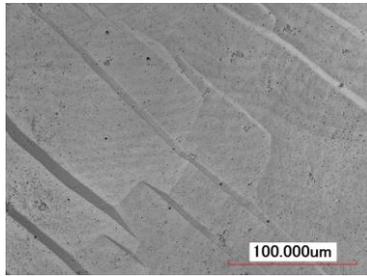
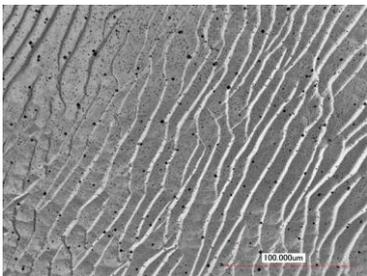
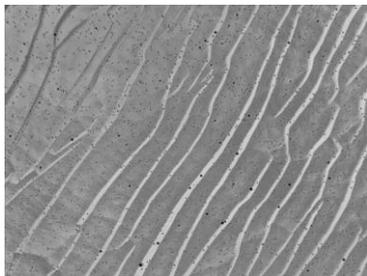
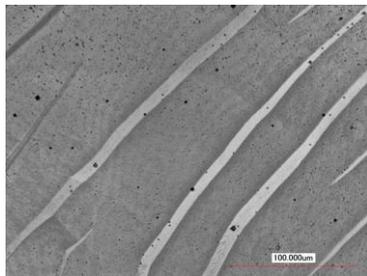


Figure IV- 23 : représentation 3D d'un cristal de diamant exactement orienté {100} après 300 μm de dépôt obtenu par modélisation/simulation (a) en comparaison avec les images obtenues par MEB des échantillons MNP15 (b), MNP16 (c), MNP18 (d), MNP19 (e), MNP20 (f) et R17 (g).

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution de la densité de défauts au sein des différentes couches par la méthode décrite précédemment. Les échantillons traités par notre procédé et l'échantillon témoin après chaque traitement par plasma H_2/O_2 sont présentés sur la Figure IV- 24.

Echantillons	MNP 15	MNP16	MNP18
CVD 1			
CVD 2			
CVD 3			

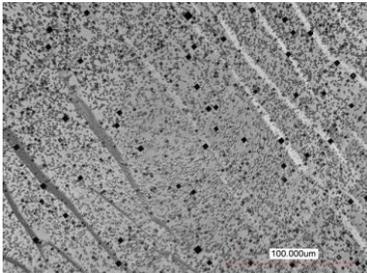
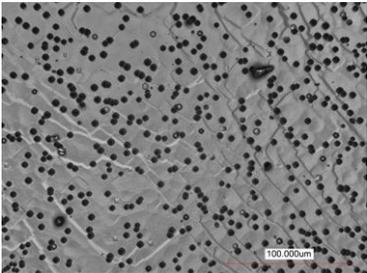
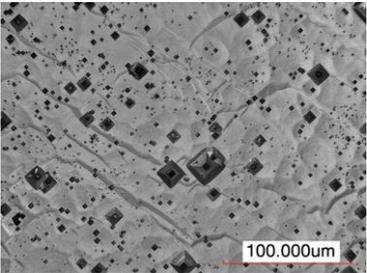
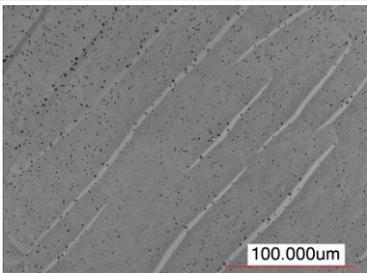
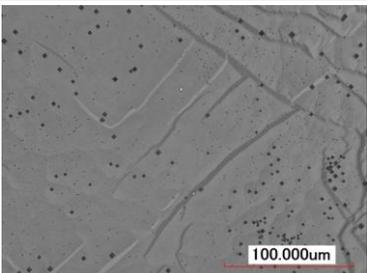
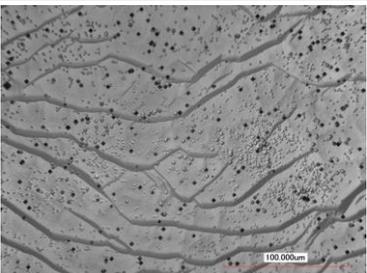
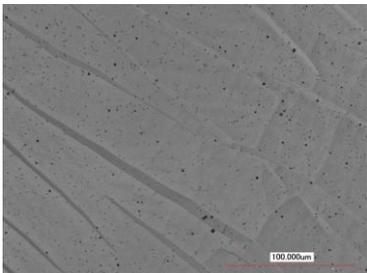
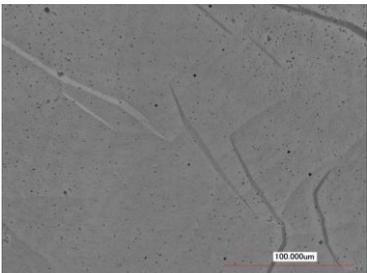
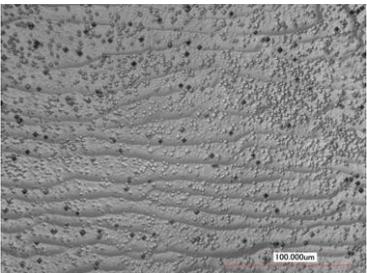
Echantillons	MNP 19	MNP20	Echantillon témoin (R17)
CVD 1			
CVD 2			
CVD 3			

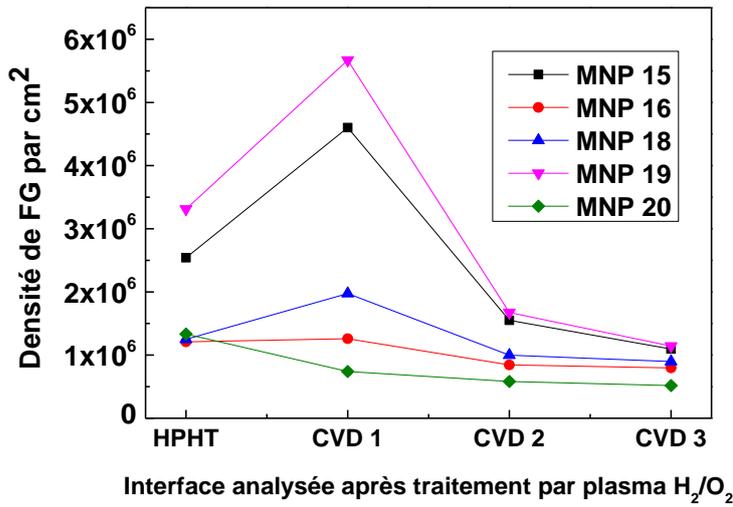
Figure IV- 24 : images obtenues par microscope à balayage laser des échantillons MNP15, MNP16, MNP18, MNP 19, MNP20 et R17 (échantillon témoin) après chaque traitement par plasma H_2/O_2 .

Nous constatons clairement deux comportements différents. Pour les échantillons traités nous observons une diminution significative du nombre de FG révélés tandis que pour le cas de l'échantillon témoin on note une nette augmentation. Ces constats sont confirmés par les mesures de densité de figures de gravure illustrées sur les Figure IV- 25 et IV- 26.

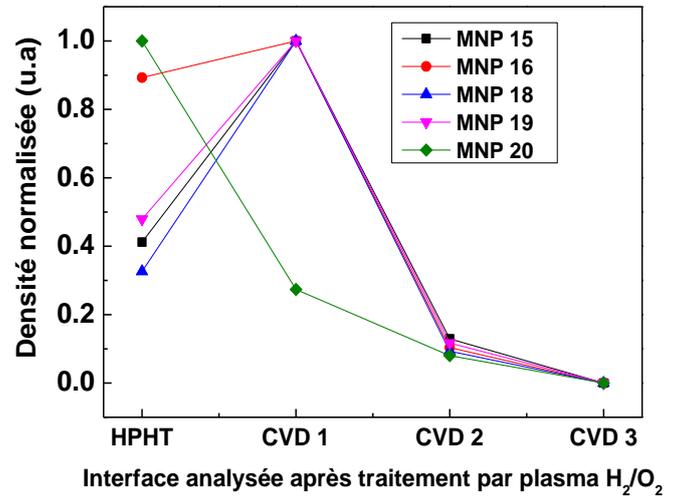
Sur la Figure IV- 25a, les densités de FG correspondantes aux valeurs moyennées sur l'ensemble de l'échantillon (coins du cristal + centre) sont représentées. La normalisation de ces densités, qui nous permet d'identifier clairement une tendance pour l'ensemble des échantillons, est fournie Figure IV- 24b. Les valeurs de densité géographiquement distribuées

sont données sur les Figures IV- 24c et IV- 24e pour les densités de FG déterminées pour un des coins du cristal et au centre de l'échantillon ainsi que leurs normalisations respectives (Figures IV-24d et IV- 24f).

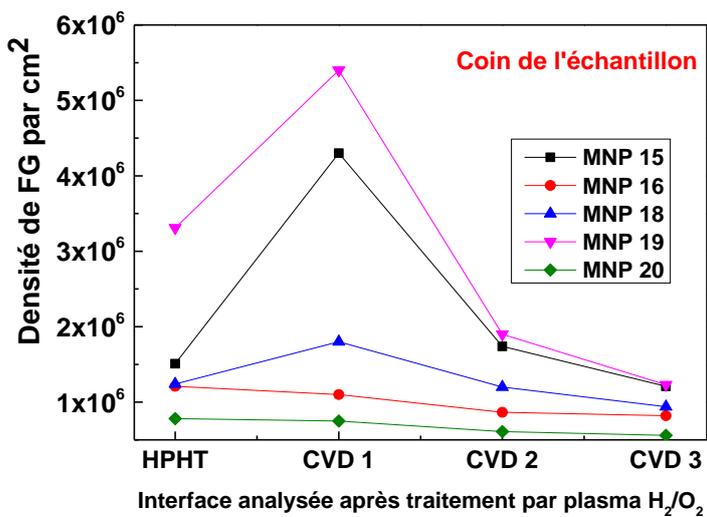
L'évolution de la densité de FG pour l'échantillon témoin est illustrée Figure IV- 26. Enfin, nous rappelons que chaque zone d'observation correspond à une superficie de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$.



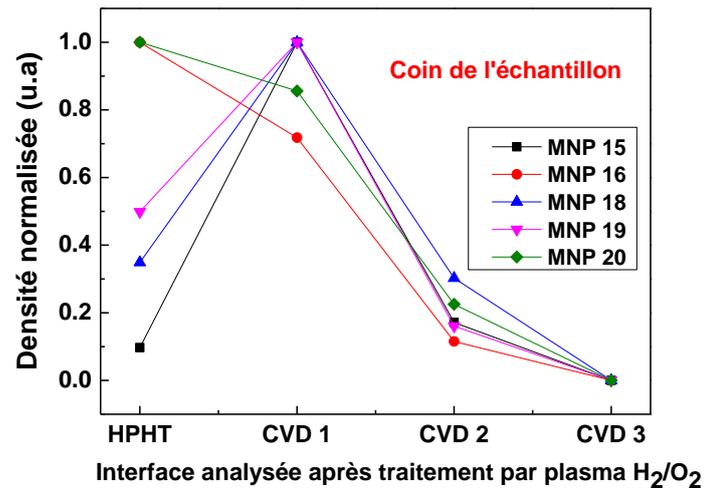
(a)



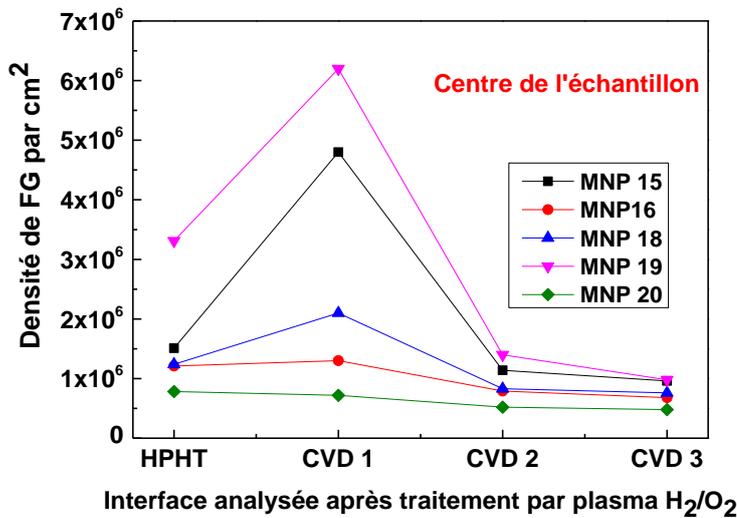
(b)



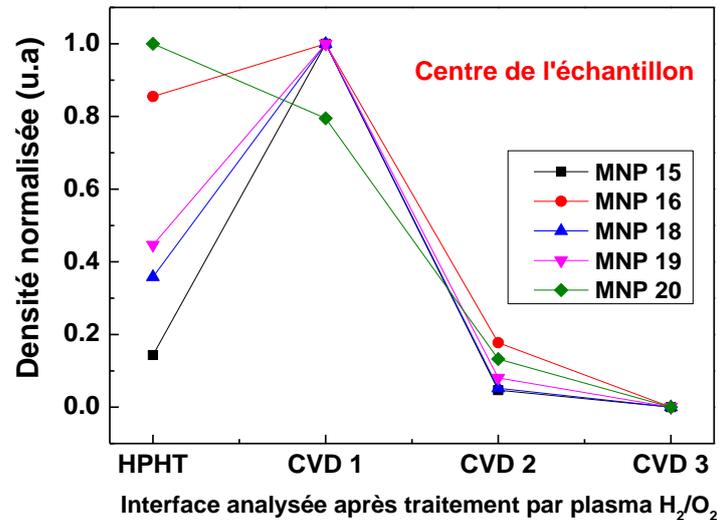
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure IV- 25 : évolution de la densité de figures de gravure après le traitement par plasma H₂/O₂ du substrat HPHT et des couches CVD 1, 2 et 3 pour les échantillons traités ; la densité moyennée de FG sur l'ensemble de l'échantillon (a et b) la densité moyenne de FG pour un coin de l'échantillon (c et d) et la densité moyenne de FG au centre des échantillons (e et f) sont représentées.

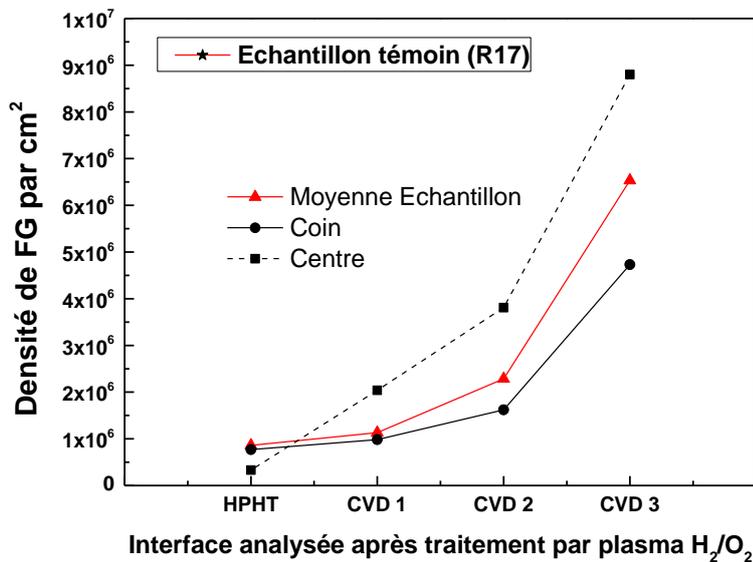


Figure IV- 26 : évolution de la densité de figures de gravure après le traitement par plasma H₂/O₂ du substrat HPHT et des couches CVD 1, 2 et 3 pour l'échantillon témoin R17. La courbe en pointillée correspond à la densité de FG relevée au centre de l'échantillon, la courbe rouge à la densité de FG moyennée sur l'ensemble du cristal et la courbe en noire à la densité de FG pour un coin du cristal.

On remarque également pour tous les échantillons (à l'exception de MNP 20), une augmentation de la densité de figures de gravure entre le substrat germe initial et la première couche CVD. Cette observation avait déjà été faite pour le cas des échantillons MNA 10 et MNA 18 et confirme qu'il est très difficile de limiter la multiplication de défauts à la première reprise d'épithaxie et cela pour plusieurs raisons : (i) une élimination incomplète de la couche écrouie due à son épaisseur variable ([Grillo 1997], [Friel 2009], [Volpe 2009]), (ii) une incorporation plus importante d'impuretés (Mo, Au, N) en raison de sa surface rugueuse ([van Enkevort 1995], [de Theije 2000], [Ogura 2011]) , (iii) et surtout un désaccord de maille entre substrat HPHT Ib et couche CVD épithaxiée due à la présence d'azote dans le substrat germe responsable de l'augmentation significative du paramètre de maille ([Lang 1991], [Gaukroger 2008], [Martineau 2009]).

A l'opposé, les meilleurs résultats de réduction de défauts sont obtenus quasiment à chaque fois entre la couche CVD 1 et la couche CVD 2 (à l'exception de l'échantillon témoin et de MNP 20). Pour le cas de l'échantillon MNP 20, notre procédé a été le plus efficace entre le substrat HPHT et la couche CVD 1.

En règle générale, pour le cas des échantillons pour lesquels nous avons réalisé des dépôts de platine, la densité de FG diminue d'un facteur 3 à 6 et la plus faible valeur est relevée aux centres de ces cristaux. Cette tendance pourrait s'expliquer par le fait que le platine inséré au niveau des figures de gravure (s'il n'a pas pu dans certains cas bloquer la propagation de dislocations) a pu partiellement infléchir les dislocations pour les amener vers les coins du cristal.

Pour le cas de l'échantillon témoin, nous notons une augmentation d'un facteur 6 de la densité de figures de gravure révélées sur la surface entre la couche CVD 1 et la couche CVD 3. L'évolution de la densité de figures de gravure la plus importante est relevée au centre de ce cristal. Ceci pourrait être relié au fait que les dislocations présentent au centre de l'échantillon soient les moins déviées car elles subissent moins l'action de l'expansion des faces latérales du substrat. De plus, l'augmentation de la densité de figures de gravure sur cet échantillon était attendue car les différents arrêts et reprises de croissance effectués sont une source très importante d'incorporation de nouveaux défauts [Tallaire 2011].

Nous avons également remarqué dans la Figure IV- 24 que la diminution de la densité de FG était plus importante pour les figures de gravure profondes de type α (voir chapitre III). En effet, pour les échantillons traités, leur densité diminue d'un facteur 5 à 10 selon le cristal. Cette observation pourrait être expliquée par le fait que le platine s'incorpore plus facilement dans ce type de FG et donc que son action y est plus efficace. A l'opposé, l'échantillon témoin présente de façon permanente ce type de défauts et leur densité augmente même d'un facteur 3 au cours du processus. Enfin, pour tous les échantillons utilisés lors de cette étude, nous avons noté une diminution de la taille moyenne de ces figures de gravure entre le premier et le dernier traitement par plasma H_2/O_2 (L passant en moyenne de 10 μm à 2 μm).

Après les différents traitements par plasma H_2/O_2 , nous remarquons également la présence d'autres types de figures de gravure sur la surface de nos échantillons. Pour le cas de

l'échantillon témoin, nous avons principalement observé des FG de type *c* et *d* (voir Chapitre III), comme cela apparaît Figure IV- 27. L'accroissement de la densité de figures de gravure sur cet échantillon au fil des croissances et gravures successives est exclusivement dû à l'augmentation simultanée de la présence de ce type de défauts révélés à sa surface.

Le type *c* correspond à l'expression d'une dislocation sous-jacente née d'un défaut ponctuel dans la maille cristalline et le type *d* à un simple défaut ponctuel présent au sein du cristal. Leur apparition peut donc être expliquée par une impureté, une contamination de surface ou encore un désaccord de maille introduits lors des différentes étapes de reprises de croissance.

Note: Il serait intéressant de déterminer quel type de défaut est le plus pénalisant pour les applications électroniques. Cela nécessiterait de mener des études de caractérisations électroniques de dispositifs simples sur différents échantillons, ce qui pourra être réalisés dans le cadre de collaborations avec des laboratoires spécialistes (projet Diamonix 2). Une corrélation avec l'imagerie par biréfringence et la densité de FG pourrait également être effectué dans le cadre du projet ANR Croisadd.

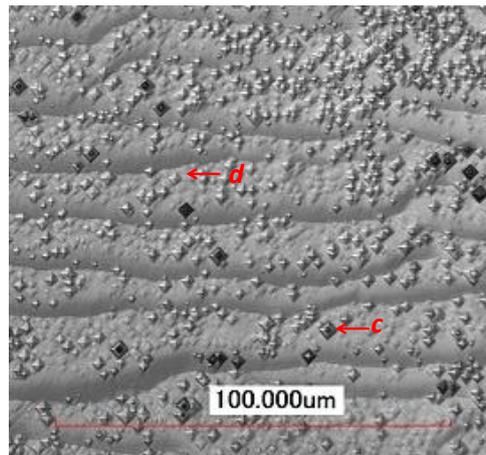


Figure IV- 27 : figures de gravure de type *c* et *d* révélés sur la surface de l'échantillon témoin R17 après traitement par plasma H_2/O_2 (Couche CVD3).

Dans le cas des échantillons prétraités par un film nanométrique discontinu de platine, la densité élevée de figures de gravure est également due à la présence de nombreuses figures de gravure de faibles dimensions. Ces défauts sont difficilement identifiables (Figure IV- 28). Cependant, on peut exclure les figures de gravure de type (*a*, *b*, *c*, *e*, *e'*, *f*, *f'*, *g*, *g'*, *h*, *h'*) dont les dimensions seraient apparues aussi importantes que celles de FG de type *a* présents à la surface de ces échantillons pour une durée de traitement par plasma H_2/O_2 équivalente. Ainsi, nous pouvons supposer que ces défauts de surface de tailles réduites correspondent vraisemblablement à des figures de gravure de type *c* et *d* comme dans le cas de l'échantillon témoin, leur présence pouvant être attribué aux mêmes causes retenues pour l'échantillon

témoin mais également à la présence de nanoparticules de platine au sein de la maille cristalline.

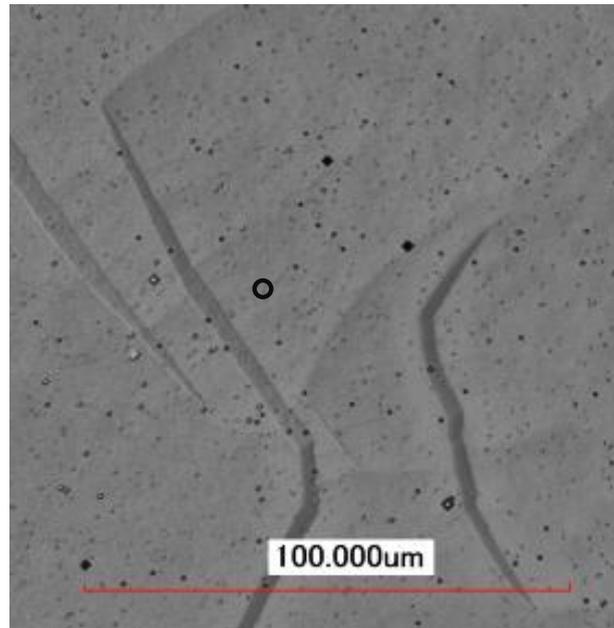


Figure IV- 28 : image obtenue par microscopie confocale à balayage laser des figures de gravure (matérialisées par un cercle rouge) de faibles dimensions présents sur la surface des échantillons traités (Echantillon MNP20 après CVD3).

Afin de vérifier les hypothèses émises, nous avons fait préparer une lame d'un millimètre par découpe laser provenant d'un échantillon traité et de l'échantillon témoin, comme schématisé sur la Figure IV- 29. Nous avons ensuite observé en fluorescence et en phosphorescence par Diamond ViewTM (Figure IV- 30 et Figure IV- 31) l'impact du masquage sur la limitation de la propagation des dislocations traversantes.

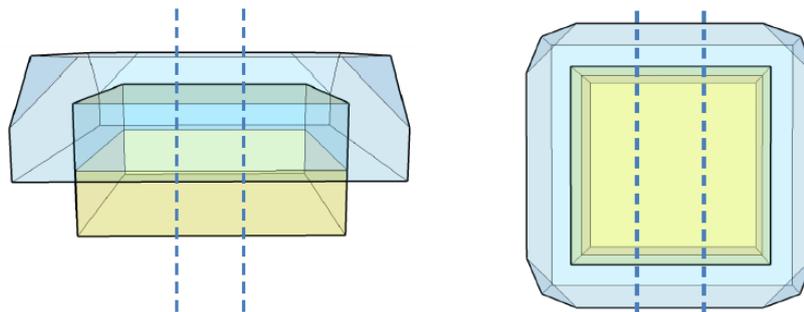


Figure IV- 29 : schémas de la découpe de la tranche effectuée pour les échantillons MNP 19 et R17. Les lignes bleues correspondent aux plans de coupe.

Pour l'échantillon témoin, l'observation en fluorescence montre clairement la présence de dislocations (liserés bleus) à chaque reprise de croissance et leur propagation au travers les couches. La phosphorescence souligne également les différentes croissances réalisées (Figure IV- 30b). Enfin, l'imagerie optique permet d'observer les différentes interfaces sur le bord de l'échantillon comme cela apparaît sur la Figure IV- 30c.

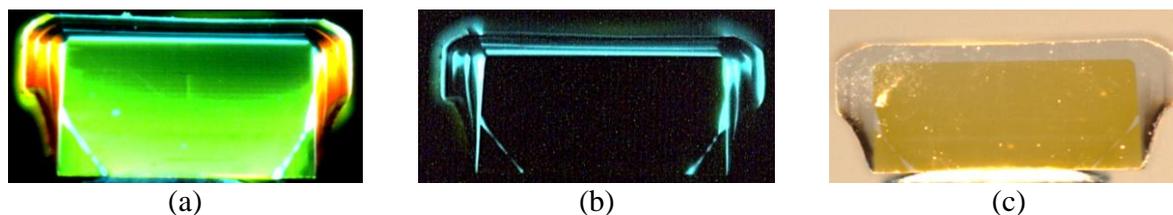


Figure IV- 30 : images obtenues par fluorescence (a), phosphorescence (b) et microscope optique (c) de la tranche découpée au sein de l'échantillon témoin R17.

Pour l'échantillon traité MNP19, l'observation de la fluorescence ne nous permet pas de conclure clairement sur l'impact de notre procédé sur la diminution de défauts au fil des croissances. Les lignes bleues caractéristiques des dislocations sont uniquement observables au niveau des coins de l'échantillon (Figure IV- 31a). Néanmoins, nous pouvons observer qu'il n'y a pas d'augmentation notable de l'incorporation d'impuretés (azote) dans les différentes couches CVD épitaxiées. De plus, les différentes interfaces sont clairement observables (Figure IV- 31c) en imagerie optique contrairement à l'observation en phosphorescence (Figure IV- 31b).

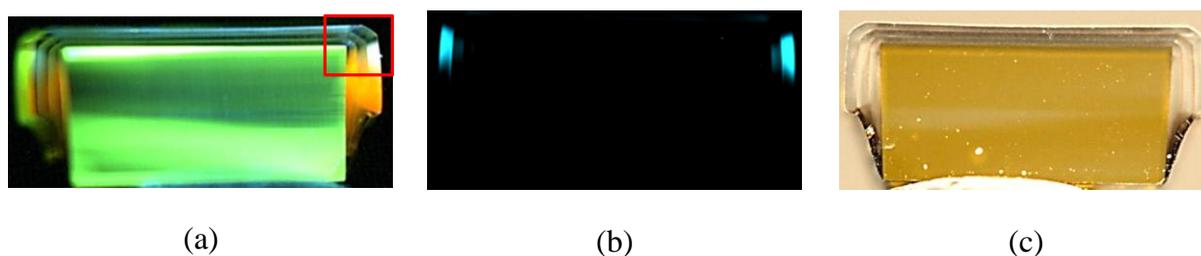
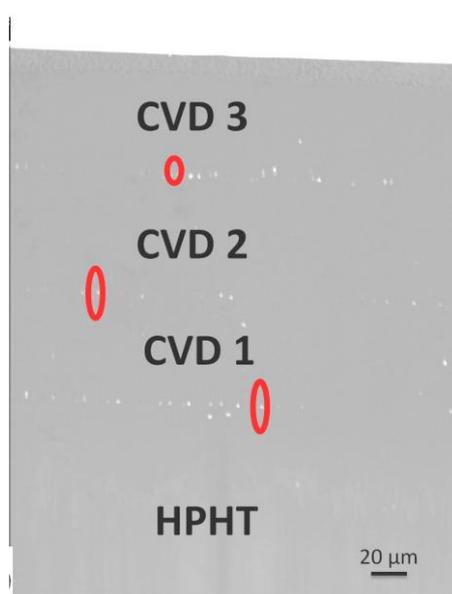


Figure IV- 31 : images obtenues par fluorescence (a), phosphorescence (b) et microscope optique (c) de la tranche découpée au sein de l'échantillon traité MNP19.

L'échantillon a également été étudié au microscope électronique à balayage. Les différentes interfaces et les nanoparticules de platine aux interfaces ont ainsi pu être mises en évidence (Figure IV- 32a). Enfin, une topographie aux rayons X de cet échantillon est également en cours de réalisation.



(a)

Figure IV- 32 : image MEB de la tranche prélevée de l'échantillon MNP 19. Les ellipses rouges matérialisent les nanoparticules de platine visibles aux interfaces.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté le procédé de masquage et blocage des dislocations que nous avons développé lors de cette thèse, constituant une technique innovante visant à l'obtention de films de diamant monocristallin à faible quantité de défauts.

Dans un premier temps, nous avons présenté la méthode de métallisation des films de diamant par procédé MOCVD, justifié les différents paramètres de ce dépôt (choix du métal, épaisseur déposée) et donné les conditions expérimentales utilisées. Nous avons également exposé le mécanisme de dépôt de platine à la surface des monocristaux de diamant.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons montré le travail d'optimisation du recuit thermique réalisé sous plasma H_2 et discuté de son action à l'interface métal-diamant. Nous avons en particulier démontré que la taille des nanoparticules métalliques obtenues après recuit dépend directement de l'épaisseur initiale de dépôt ainsi que de la durée du recuit. De plus, l'utilisation d'un échantillon préalablement gravé a permis de montrer la possibilité, grâce à ce traitement de faire concorder îlots de platine et figures de gravure, en estimant préalablement la dimension moyenne des FG révélées sur la surface après traitement par plasma H_2/O_2 . Ce procédé est rendu possible grâce au mécanisme de dépôt par MOCVD thermique (diffusion des particules métalliques vers des points de fixation) et à la plus grande affinité du film de platine avec les défauts créés en surface.

Dans la troisième section nous avons exposé les premiers essais de reprises de croissance effectués sur ces cristaux ainsi ajourés. Il a ainsi été prouvé au moyen d'un substrat à demi-masqué que le film métallique discontinu ne perturbait pas la croissance homoépitaxiale du diamant.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes attachés à évaluer plus précisément l'effet du masquage sélectif sur la densité de dislocations. Cette étude nous a alors permis de prouver qu'il est possible de réduire ce taux élevé de défauts au moyen du procédé que nous avons développé. Les différentes observations réalisées par Diamond ViewTM et microscopie à balayage laser ont confirmé l'impact de ce traitement sur l'inhibition de la propagation de ces défauts étendus au travers les couches CVD homoépitaxiées.

Enfin, en se référant aux observations faites au cours du chapitre III sur les différents types de figures de gravure, nous avons observé que notre procédé est le plus efficace pour réduire les FG de type α (qui sont reliés à une dislocation sous-jacente) et pour lesquels nous observons une diminution d'un ordre de grandeur.

Ainsi, par ce procédé, la propagation des dislocations a pu être totalement annihilée ou fortement inhibée (par dissociation de la ligne de défaut ou modification de leur direction de propagation).

Références du chapitre IV

- [Al Mehedi 2012] Al Mehedi, Diamond Nanostructure Fabrication by Etching and Growth with Metallic Nanoparticles, 2012, Université de Grenoble
- [Ando 1994] Ando, Aizawa, Yamamoto, Sato and Kamo, Diamond and Related Materials, 3, 4-6, 975-979, 1994
- [Basu 2009] Basu, Carter, Divakar, Mukherjee and Ravishankar, Applied Physics Letters, 94, 17, 171114-3, 2009
- [Bennett 2010] Bennett, Materials Science and Technology, 26, 9, 1017-1028, 2010
- [Datta 2006] Datta and Humphreys, Physica Status Solidi (c), 3, 6, 1750-1753, 2006
- [De-Theije 2000] De-Theije, Roy, Van-Der-Laag and Van-Enckevort, Diamond and Related Materials, 9, 3-6, 929-34, 2000
- [de Theije 2000] de Theije, Schermer and van Enckevort, Diamond and Related Materials, 9, 8, 1439-1449, 2000
- [Doppelt 1998a] Doppelt, Novel copper(i) precursors for chemical deposit in gas phase of metallic copper, 1998a, WO 1998040387 A1
- [Doppelt 1998b] Doppelt, Coordination Chemistry Reviews, 178–180, Part 2, 0, 1785-1809, 1998b
- [Doppelt 2003] Doppelt, Method of depositing copper on a support, 2003, WO 2003097651 A1
- [Doppelt 2004a] Doppelt, Fluorine-free metallic complexes for gas-phase chemical metal deposition, 2004a, WO2004029061 A1
- [Doppelt 2004b] Doppelt, Decams and Guillon, Method for cvd deposition of a silver film on a substrate, 2004b, WO 2004087988 A1
- [Doppelt 2013] Doppelt, Tallaire, Naamoun, Gicquel, Silva and Achard, Procédé de traitement de surface de monocristaux de matériaux, 2013, WO 2013058667
- [Doppelt 2010] Doppelt and Thurier, Complexes organométalliques pour le dépôt chimique en phase vapeur de platine 2010, WO 2010/081959
- [Friel 2009] Friel, Clewes, Dhillon, Perkins, Twitchen and Scarsbrook, Diamond and Related Materials, 18, 5-8, 808-815, 2009
- [Gaukroger 2008] Gaukroger, Martineau, Crowder, Friel, Williams and Twitchen, Diamond and Related Materials, 17, 3, 262-269 2008
- [Grillo 1997] Grillo and Field, Journal of Physics D: Applied Physics, 30, 2, 202-209, 1997

- [Janssen 2011a] Janssen, Faby and Gheeraert, *Diamond and Related Materials*, 20, 5–6, 779-781, 2011a
- [Janssen 2011b] Janssen and Gheeraert, *Diamond and Related Materials*, 20, 3, 389-394, 2011b
- [Kappers 2007] Kappers, Datta, Oliver, Rayment, Vickers and Humphreys, *Journal of Crystal Growth*, 300, 1, 70-74, 2007
- [Kritwattanakhorn 2007] Kritwattanakhorn, Bauersfeld, Kovacs, Müller, Mescheder, Rademacher and Wöllenstein, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 127, 1, 126-131, 2007
- [Lahreche 1999] Lahreche, Vennegues, Beaumont and Gibart, *Journal of Crystal Growth*, 205, 3, 245-252, 1999
- [Lang 1991] Lang, Moore, Makepeace, Wierzchowski and Welbourn, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 337, 1648, 497-520, 1991
- [Martineau 2009] Martineau, Gaukroger, Guy, Lawson, Twitchen, Friel, Hansen, Summerton, Addison and Burns, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 36, 364205, 2009
- [Massalski 1990] Massalski, Okamoto, Subramanian and Kacprzak, *Binary Alloys Phase Diagrams*, A. International, 1990
- [Massalski 1990] Massalski, Okamoto, Subramanian and Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams voll (Ohio: ASM International) 1990*
- [Mehedi 2012] Mehedi, Hebert, Ruffinatto, Eon, Omnes and Gheeraert, *Nanotechnology*, 23, 45, 455302, 2012
- [Mitani 2006] Mitani, Teraji and Ito, *Diamond and Related Materials*, 15, 10, 1544-1549, 2006
- [Ogura 2011] Ogura, Kato, Makino, Okushi and Yamasaki, *Journal of Crystal Growth*, 317, 1, 60-63, 2011
- [Ohashi 2011] Ohashi, Sugimoto and Takasu, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 84, 4, 376-378, 2011
- [Ralchenko 1993] Ralchenko, Kononenko, Pimenov, Chernenko, Loubnin, Armejev and Zlobin, *Diamond and Related Materials*, 2, 5–7, 904-909, 1993
- [Skokov 1994] Skokov, Weiner and Frenklach, 7073-7082, 1994
- [Smirnov 2010] Smirnov, Hees, Brink, Muller-Sebert, Kriele, Williams and Nebel, *Applied Physics Letters*, 97, 7, 073117-3, 2010
- [Takeuchi 1999] Takeuchi, Yamanaka, Watanabe, Sawada, Ichinose, Okushi and Kajimura, *Diamond and Related Materials*, 8, 6, 1046-1049, 1999

- [Tallaire 2011] Tallaire, Barjon, Brinza, Achard, Silva, Mille, Issaoui, Tardieu and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20, 7, 875-881, 2011
- [Thurier 2008] Thurier and Doppelt, *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 1–2, 155-169, 2008
- [Tran 2007] Tran, *Synthèse et caractérisation de précurseurs de cuivre, or, et iridium et études des dépôts de films métalliques correspondants par CVD pour des applications en microélectronique 2007*, Université Paris Sud 11
- [Tran 2009] Tran, Barthes-Labrousse and Doppelt, *Chemical Vapor Deposition*, 15, 10-12, 320-326, 2009
- [Tsujiimoto 2004] Tsujimoto, Mitani, Teraji and Ito, *Applied Surface Science*, 237, 1–4, 489-494, 2004
- [van Enckevort 1995] van Enckevort, Janssen, Schermer and Giling, *Diamond and Related Materials*, 4, 4, 250-255, 1995
- [Vennegues 1997] Vennegues, Beaumont, Vaille and Gibart, *Journal of Crystal Growth*, 173, 3–4, 249-259, 1997
- [Volpe 2009] Volpe, Muret, Omnes, Achard, Silva, Brinza and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 18, 10, 1205-1210, 2009

Chapitre V: structuration de la surface du diamant

Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à une étude préliminaire sur l'influence de la structuration (macro et micro) du substrat germe de diamant sur la propagation des dislocations au sein des couches CVD homoépitaxiées. En se reposant sur le fait que les dislocations tendent à suivre la direction de croissance, l'objectif est de montrer qu'il est possible de limiter leur présence : (i) soit en imposant leur propagation vers les coins du cristal, (ii) soit, à *contrario*, en les faisant se rencontrer face à face dans le but de les annihiler.

La première partie est consacrée à la macro-structuration des surfaces, avec l'utilisation de substrats fortement désorientés suivant deux directions cristallographiques différentes ([100] ou [110]) ainsi que de substrats pyramidaux. Les croissances sur ces échantillons seront présentées et confrontées au modèle de croissance. Enfin, l'importance de la direction de croissance sur la propagation des dislocations sera discutée en s'appuyant sur différents moyens d'imagerie (CL, RX, Diamond ViewTM).

Dans un second temps, nous présentons la préparation de microstructures (micro-plots et micro-pointes) réalisées par ICP sur la surface de substrats HPHT et de films CVD monocristallins. Ensuite, nous analysons les résultats des premiers essais de croissance de ces microstructures en fonction des conditions mises en jeu, pour identifier le mécanisme de croissance et les conditions de coalescence. Ainsi, nous montrons l'impact de ces surfaces de diamant microstructuré sur la propagation des dislocations.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, certaines limites de ces techniques de structuration du diamant sont exposées et de nouvelles pistes de recherche sont proposées.

I. Macro-structuration de surface

I.1 Substrats HPHT fortement désorientés

A la fin du chapitre III, nous avons montré qu'il existe une corrélation directe entre la forme d'une FG et l'orientation cristalline de la surface sur laquelle elle se forme ainsi que l'inclinaison de la ligne de défauts d'où elle prend son origine ([Sangwal 1987]). De plus, il est connu que les dislocations présentes au sein des substrats HPHT ont tendance à suivre la direction de croissance ([Gaukroger 2008], [Tallaire 2013]). Ainsi, nous nous intéressons maintenant à l'impact que pourraient avoir des échantillons intentionnellement fortement désorientés (de 3,5° à 20°) suivant deux directions cristallines différentes, sur l'apparition de ces FG et sur la propagation des dislocations au travers la couche épitaxiée.

La société ALMAX a réalisé sur différents substrats HPHT des découpes laser suivant les angles et les directions désirées. L'ensemble des informations concernant les échantillons sont résumés dans le Tableau V- 1 ci-dessous.

Echantillons	Angles et directions de la désorientation	Epaisseur de la couche CVD déposée
A	3,5° selon la direction [100]	400 µm
B	10° selon la direction [100]	420 µm
C	20° selon la direction [100]	450 µm
D	3,5° selon la direction [110]	400 µm
E	10° selon la direction [110]	440 µm
F	20° selon la direction [110]	450 µm
G	Biseau de 10° selon la direction [100]	520 µm
H	Biseau de 10° selon la direction [110]	500 µm

Tableau V- 1 : angles et directions de la désorientation définie pour les échantillons étudiés et l'épaisseur des couches CVD déposées.

I.2 Traitement par plasma H₂/O₂

Nous avons réalisé des traitements par plasma H₂/O₂ sur les échantillons usinés, en utilisant les conditions optimales décrites à la section 1.1 et nous avons observé par microscopie confocale à balayage laser la morphologie des FG. La rugosité de surface (Ra) de ces échantillons après gravure est donnée dans le Tableau V- 2 ci-dessous.

Echantillon	Ra (nm)
A	120
B	185
C	470
D	85
E	30
F	15

Tableau V- 2: mesures de rugosité effectuées à l'aide du logiciel de traitement d'images V_kAnalyzer.

Pour les échantillons A, B et C ayant un angle de désorientation de 3,5°, 10° et 20° le long de la direction [100], leurs surfaces après gravure ne présentent pas de FG mais des macro-marches (Figure V- 1a, b et c). La rugosité de surface est alors élevée et comprise entre 120 et 470 nm. De plus, nous avons pu noter que, plus l'angle de désorientation est grand, plus la hauteur des marches est élevée, celle-ci variant de 500 nm à près de 3 µm. Nous remarquons également que les macro-marches qui suivent la direction [110] donnent l'aspect « d'écailles de poissons » à la surface de ces échantillons, caractéristiques de faces rugueuses {110}. En conclusion, plus la désorientation est importante suivant la direction [100], plus la densité de marche et la rugosité de surface le sont également.

Pour les échantillons D et E présentant une désorientation de 3,5° et 10° suivant la direction [110], seules quelques FG se sont formées sur leurs surfaces. En revanche nous observons plutôt des stries suivant la direction de désorientation (Figure V- 1d et III-29e). Pour l'échantillon F avec 20° de désorientation suivant [110], aucune figure de gravure ne s'est formée sur sa surface (Figure V- 1F), et il présente le meilleur état de surface après traitement ($R_a = 15$ nm).

Il apparaît donc clairement à la vue de ces résultats que, pour certaines orientations, la désorientation de surface d'un substrat HPHT s'avère très intéressante pour obtenir une surface epi-ready avant croissance. En effet, après prétraitement par plasma H_2/O_2 , qui permet de retirer la majorité de la couche écrouie et les rayures de polissage, nous observons de plus le maintien d'une faible rugosité de surface (en particulier pour les échantillons E et F).

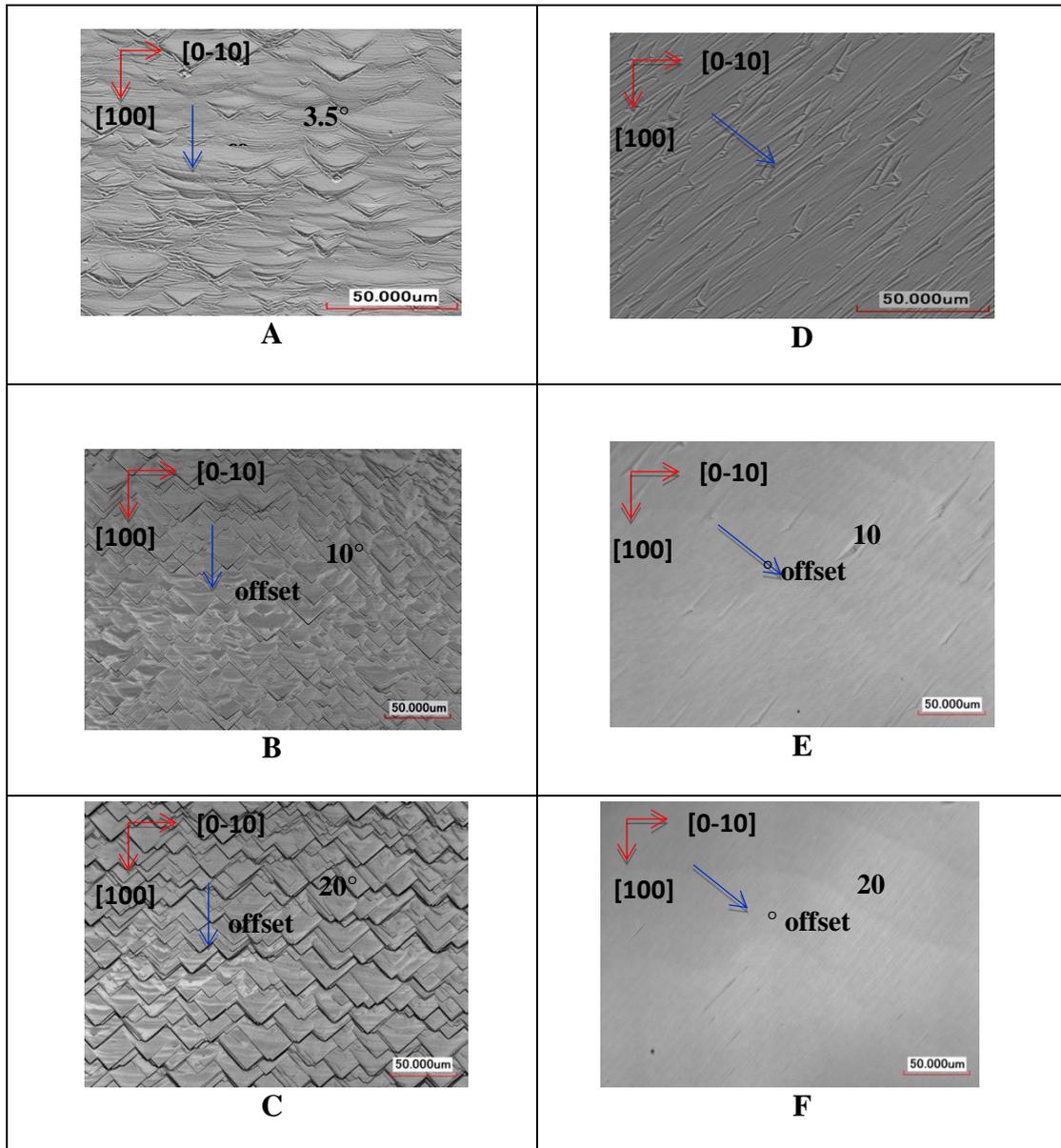


Figure V- 1: images obtenues par microscopie confocale à balayage laser des échantillons A à F, après un traitement par plasma H_2/O_2 . Angles et directions de désorientation sont indiqués sur les figures [Naamoun 2013].

I.3 Croissance CVD

Nous avons réalisé des croissances des couches de 400 μm d'épaisseur sur ces échantillons désorientés, et observé par microscopie électronique à balayage la morphologie finale des cristaux (Figure V- 2). Nous pouvons constater qu'ils ne présentent aucun défaut de croissance tels que « hillocks » ou de cristallites non épitaxiées et que leur surface est lisse. Ces observations suggèrent que la désorientation n'a pas entravé la croissance ([Findeling-Dufour 1998], [Tallaire 2008b]). Il était cependant attendu que sur un front de croissance désorienté, l'incorporation d'impuretés ou de défauts pouvait être plus importante que sur une face exacte ([van Enckevort 1995], [Tallaire 2008a], [Ogura 2011]). L'incorporation d'impuretés a donc été évaluée par imagerie en photoluminescence. Toutefois, aucune preuve

de luminescence liée à la présence d'azote ni de contraintes n'a été trouvée quelle que soit la désorientation du substrat.

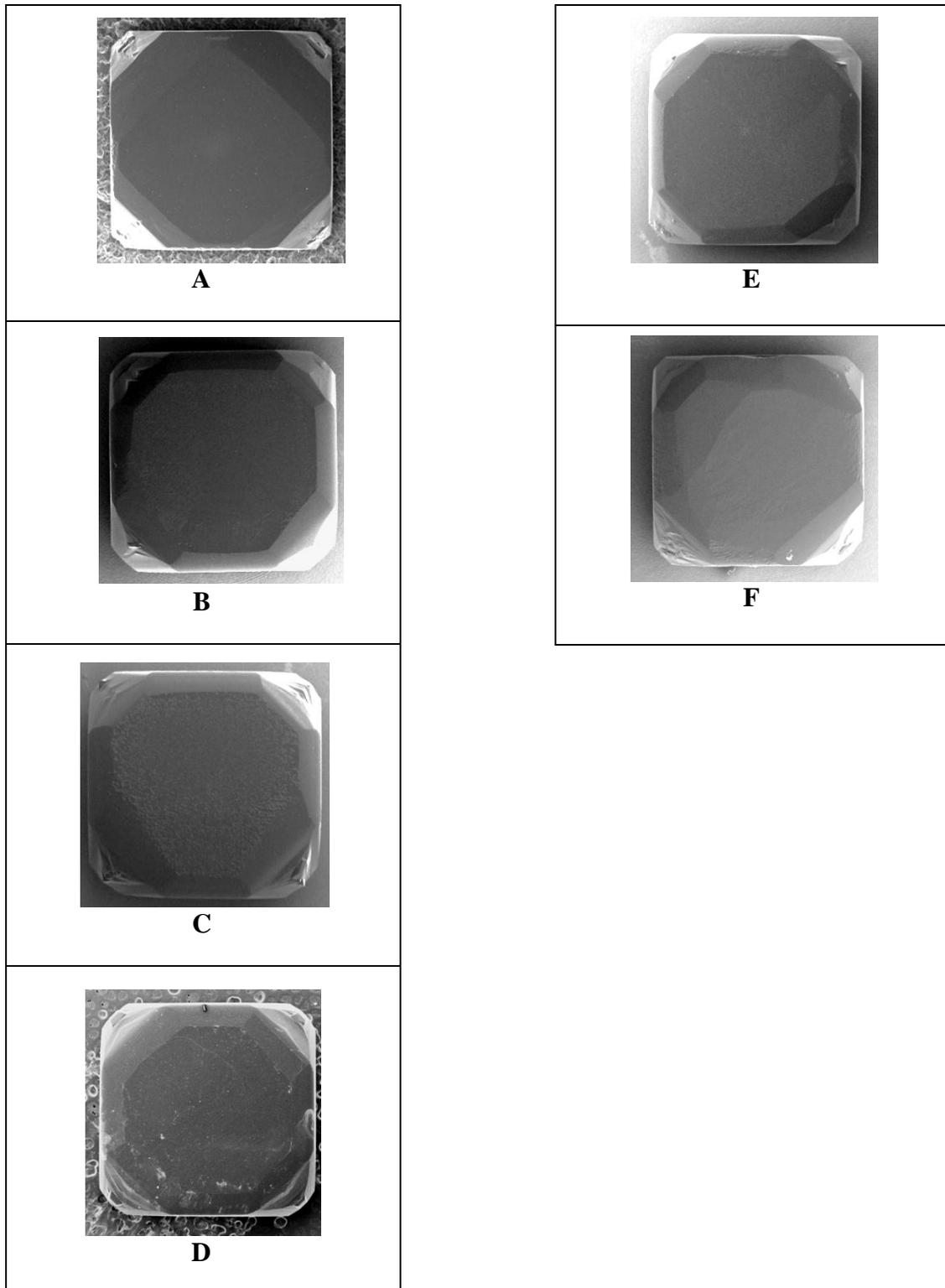


Figure V- 2: images obtenues par microscopie électronique à balayage des échantillons A à F après croissance homoépitaxiale de 400 μm d'épaisseur [Naamoun 2013].

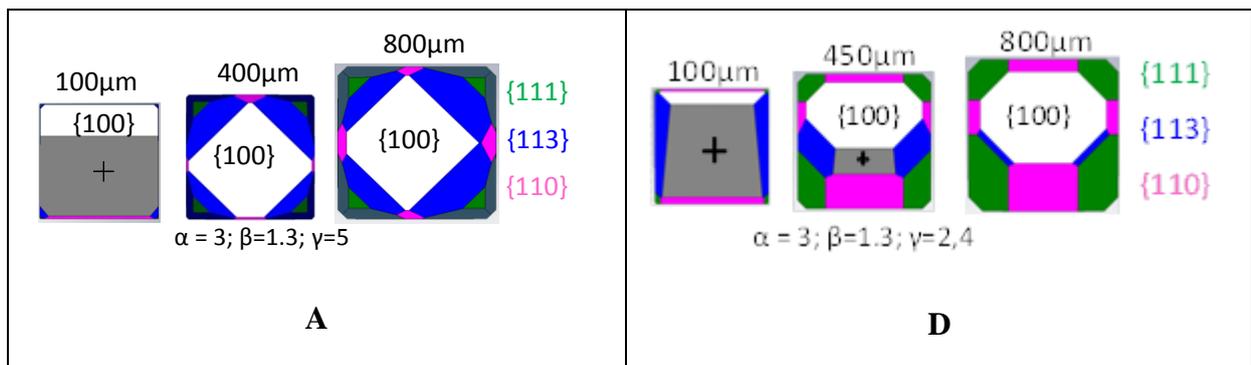
Nous avons modélisé la morphologie des cristaux en utilisant un modèle de croissance 3D développé par F. Silva ([Silva 2008b], [Silva 2008a], [Silva 2006]), reposant sur l'évolution des différents paramètres α , β et γ définis dans l'Equation V-1). Les résultats montrent l'évolution de la face désorientée et permet de connaître l'épaisseur à déposer pour la faire disparaître.

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}} ; \beta = \sqrt{2} \frac{v_{100}}{v_{110}} ; \gamma = \sqrt{11} \frac{v_{100}}{v_{113}} \quad \text{Equation V- 1}$$

Sur la Figure V- 3 sont représentés les substrats désorientés après croissance à des épaisseurs allant de 100 à 800 μm . Les paramètres α , β et γ ont été fixés en fonction de la température du substrat et le pourcentage de méthane utilisé pendant la croissance (850°C et 5% de méthane dans le mélange gazeux). Ainsi nous obtenons un bon accord morphologique entre les cristaux expérimentaux et simulés pour l'épaisseur donnée (400 μm). A partir de ces représentations, nous observons la disparition progressive de la face supérieure désorientée (coloriée en gris et marquée d'une croix noire) et l'évolution de la taille de la face supérieure {100}. Nous constatons que plus l'angle de désorientation est élevé, plus l'épaisseur de dépôt devra être importante pour ne plus observer la face désorientée.

L'épaisseur déposée pour faire disparaître cette face sera d'autant plus élevée si la désorientation est effectuée selon la direction [110] (Figure V- 3) plutôt que selon la direction [100].

Pour les échantillons A, B et D, la face supérieure {100} garde une dimension importante (au regard des autres faces présentes sur le cristal final) alors que pour les échantillons C, E et F, cette face y est fortement réduite. Plus particulièrement, pour le cas des cristaux E et F, ayant une désorientation de 10° et 20° suivant la direction [110], le modèle de croissance indique qu'il aurait été nécessaire de déposer respectivement 0,5 mm et 1,8 mm pour éliminer cette face désorientée.



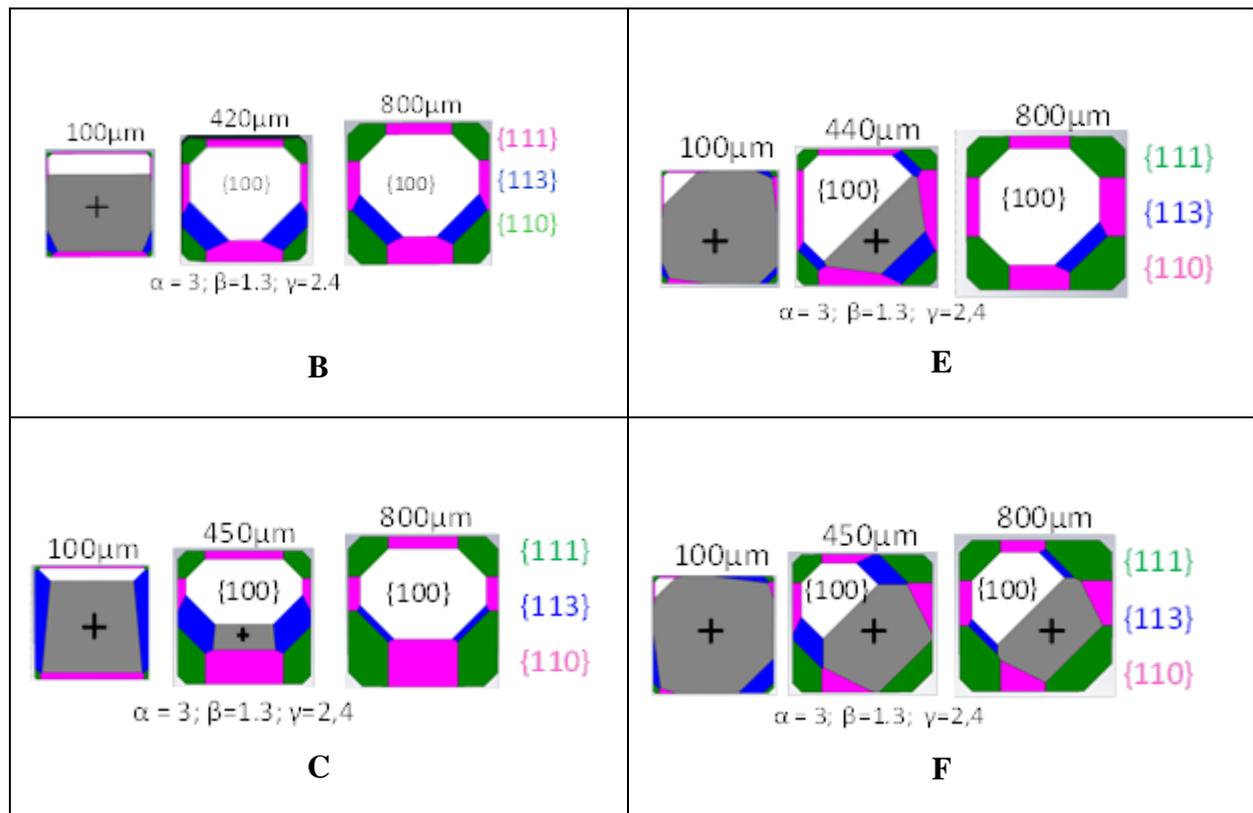


Figure V- 3: Représentations 3D des cristaux A à F pour différentes épaisseurs déposées. Les substrats A, B et C sont désorientés suivant la direction [100], et les échantillons D, E et F selon la direction [110]. La face désorientée est grisée et marquée par une croix noire [Naamoun 2013].

Après avoir étudié la morphologie de ces cristaux, nous nous intéressons à l'impact de la forte désorientation de ces échantillons sur la propagation des dislocations traversantes.

I.4 Impact sur les dislocations traversantes

Dans cette dernière partie, nous étudions l'influence de la désorientation de surface sur la propagation des défauts étendus en révélant les FG par traitement par plasma H_2/O_2 d'une couche de 400 μm déposée sur chacun des monocristaux CVD (A à F) (voir Figure V- 4). Pour les échantillons A, B et C, la densité de FG augmente de $4,2 \cdot 10^5$ à $1,2 \cdot 10^6$ cm^{-2} , lorsque l'angle de désorientation augmente de $3,5^\circ$ à 20° . A contrario, pour les échantillons D, E et F, nous observons une diminution de la densité de FG, variant de $3,5 \cdot 10^6$ à $6 \cdot 10^5$ par cm^2 .

Pour chacune des directions de désorientation, la densité de FG varie comme la rugosité de la surface initiale après attaque par un plasma H_2/O_2 , ce qui est en accord avec les résultats présentés au chapitre III. Notons cependant que la densité de FG des échantillons (D, E et F) désorientés suivant la direction [110] qui présentaient la plus faible rugosité au départ (après attaque des substrats par plasma H_2/O_2) donne les valeurs les plus élevées par rapport aux substrats (A, B et C) désorientés suivant la direction [100] qui présentaient des surfaces rugueuses.

En conclusion, les meilleurs résultats sembleraient être obtenus pour les substrats désorientés selon la direction [100] puisque à la fois ils présentent de plus faibles densités de FG et présentent la plus grande aire de la face {100}. Cependant compte tenu de la forte dispersion dans la qualité des substrats initiaux, il est difficile de conclure formellement.

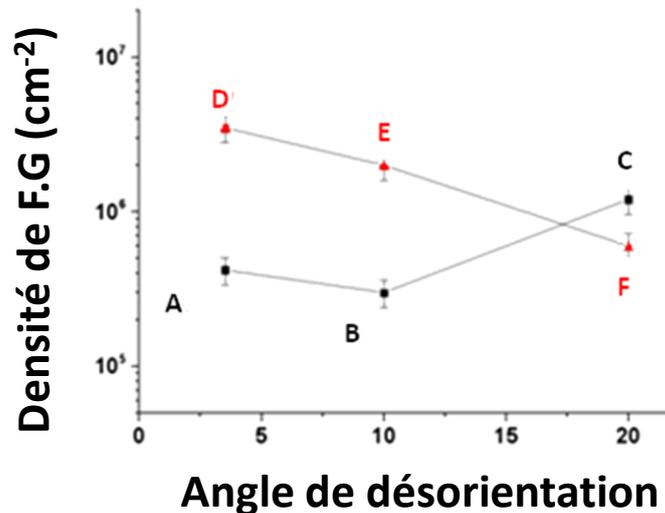


Figure V- 4 : évolution de la densité de figures de gravure (FG) en fonction du degré de désorientation, après 400 μm de croissance. Les échantillons A, B et C (en noir) sont désorientés suivant la direction [100] et les échantillons D, E et F (en rouge) selon la direction [110].

Bien que les résultats donnent globalement une tendance claire d'évolution de la densité de FG en fonction de la direction de désorientation et de la rugosité de surface, il est

difficile de donner une conclusion générale en raison de la grande dispersion de la densité de défauts intrinsèques au cœur des différents substrats de diamant HPHT que l'on utilise.

Nous avons fait tailler par la société ALMAX deux nouveaux échantillons G et H de sorte à ce qu'ils possèdent sur la moitié du cristal un biseau ayant un angle de 10° , avec pour direction de désorientation respectivement les directions $[100]$ et $[110]$. La description des échantillons est donnée sur la Figure V- 5.



Figure V- 5: schémas des substrats HPHT (a) G avec un biseau de 10° le long de la direction $[100]$ et (b) H avec un biseau de 10° selon la direction $[110]$.

Ces substrats ont donc été traités par plasma H_2/O_2 pour révéler leurs défauts et les surfaces ont été observées par microscopie confocale à balayage laser (Figure V- 6).

Concernant l'échantillon G, qui possède un biseau désorienté selon la direction $[100]$, sa surface présente du côté biseauté, des « macro-marches » similaires à ce que nous avons obtenu pour les échantillons A, B et C (Figure V- 6a). La rugosité y est élevée (164 nm) et comparable à celle obtenue pour l'échantillon B (185 nm). A l'opposé, le cristal H présente sur la partie biseauté une faible rugosité de surface (53 nm) et seules quelques FG (avec une faible profondeur, $<1\mu m$) sont visibles (Figure V- 6b). De plus, pour ces deux substrats biseautés, la face exacte $\{100\}$ présente une rugosité plus élevée (de l'ordre du micromètre) en comparaison à celles des faces désorientées.

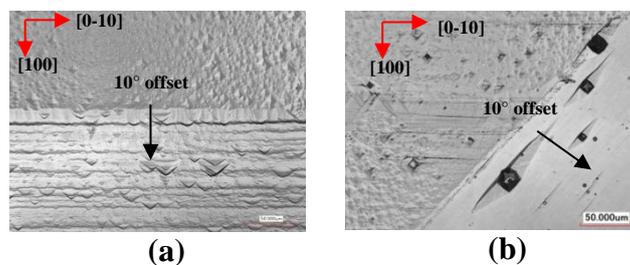


Figure V- 6: Images obtenues par microscopie confocale à balayage laser des échantillons H (a) et G (b) après un traitement par plasma H_2/O_2 (90 min).

Nous avons réalisé une croissance homoépitaxiale de plusieurs centaines de micromètres (respectivement 520 μm pour l'échantillon G et 500 μm pour l'échantillon H) sur ces échantillons prétraités. Comme nous pouvons l'observer sur la Figure V-7, les cristaux ne présentent aucun défaut de croissance (tels que des hillocks ou des cristallites non épitaxiées) sur leurs surfaces, preuve que la croissance n'est pas perturbée par la structuration du substrat. Nous avons ensuite caractérisé les couches CVD en réalisant un traitement par plasma H_2/O_2 pour révéler les FG (Figure V-8a et Figure V-9a) et nous avons observé la morphologie de ces cristaux par microscopie confocale à balayage laser. La densité de FG pour chaque partie des échantillons (exactement orientée [100] et désorientés de 10° suivant [100] ou [110]) a été évaluée. Pour l'échantillon G, la densité de FG est environ une fois et demi moins importante du côté biseauté par rapport à la face exacte (respectivement 7.10^6 et 1.10^7 cm^{-2}). Pour le cristal H, avec une désorientation de 10° le long de la direction [110], une diminution d'un ordre de grandeur de la densité de FG est observée entre la face exacte et la face biseauté (respectivement 7.10^6 cm^{-2} et 5.10^5 cm^{-2}).

On remarque que les cristaux G et H, contrairement à ce que nous avons observé sur la Figure V-4, ont leur rapport de densités de FG inversé. Le substrat désorienté selon la direction [110] présente la plus faible densité de FG contrairement à ce qui est rapporté sur la Figure V-4. Ainsi, ces résultats semblent traduire un effet non pas dû à la direction de désorientation mais plutôt à la forte dispersion dans la qualité des substrats initiaux (épaisseur de la couche écrouie, impuretés ou défauts).

Les différences observées entre la densité de FG sur la face exacte et la face biseauté peuvent en partie s'expliquer par la différence de rugosité de surface obtenue après plasma H_2/O_2 sur la partie désorientée mais également par le fait qu'une partie des dislocations a pu être déviée vers les coins du cristal [Davies 2011].

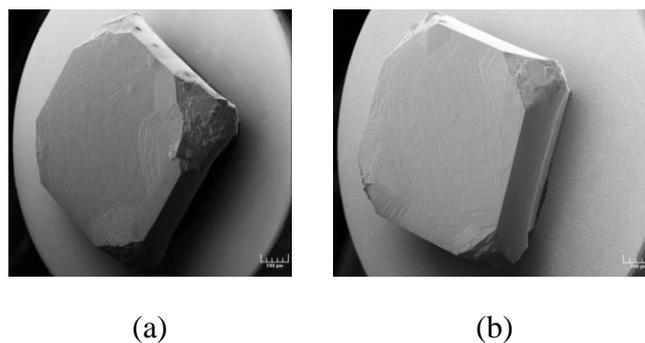


Figure V- 7 : Images obtenues par microscopie à balayage électronique des échantillons G (a) et H (b) après croissance homoépitaxiale.

Afin de vérifier ces propositions, nous avons fait retirer les couches CVD de ces deux échantillons par découpe laser et observé les couches par imagerie en photoluminescence (Diamond View) et par biréfringence (Figure V- 8b-c et Figure V- 9b-c), le but étant de mettre en évidence la propagation des dislocations traversantes via le processus de désorientation.

Pour l'échantillon G, l'observation en biréfringence et après traitement par plasma H_2/O_2 ne nous permet pas de conclure clairement sur l'impact de la désorientation sur la diminution de défauts au niveau de la partie biseautée. Néanmoins, nous notons qu'il n'y a pas d'augmentation visible de l'incorporation d'impuretés (comme de l'azote) ou de défauts au niveau de cette partie inclinée comme cela est montré sur la Figure V- 8c.

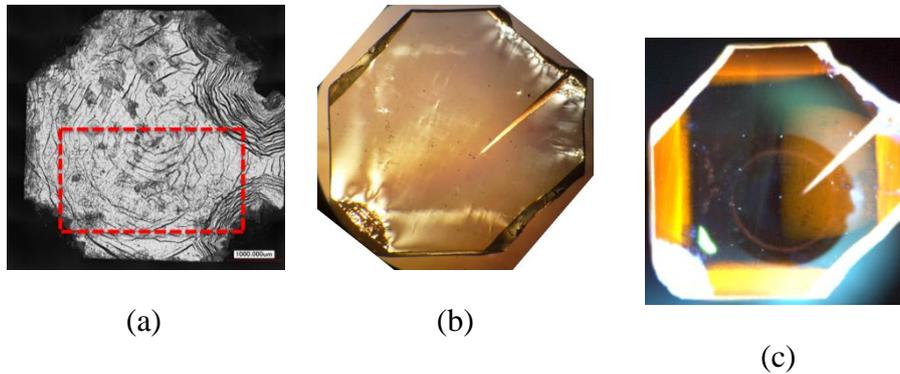


Figure V- 8 : images obtenues par microscopie à balayage laser (a) après traitement par plasma H_2/O_2 , par biréfringence (a) et photoluminescence (b) de la couche CVD provenant de l'échantillon G, cristal présentant avant croissance un biseau de 10° suivant la direction [100].

En revanche, pour l'échantillon H, nous pouvons clairement observer en biréfringence la présence de nombreuses croix blanches typiques de la présence de dislocations sur la face exacte (Figure V- 9a et b). De plus, ces croix concordent avec la présence de nombreuses figures de gravure sur la face exacte. La partie biseautée (matérialisée par les pointillés rouges) présente par contre beaucoup moins de figures de gravure et moins de signes de contraintes. Enfin, cette partie inclinée ne présente pas comme on pouvait s'y attendre d'incorporation notable d'impuretés comme ceci est montré sur la Figure V- 9c.

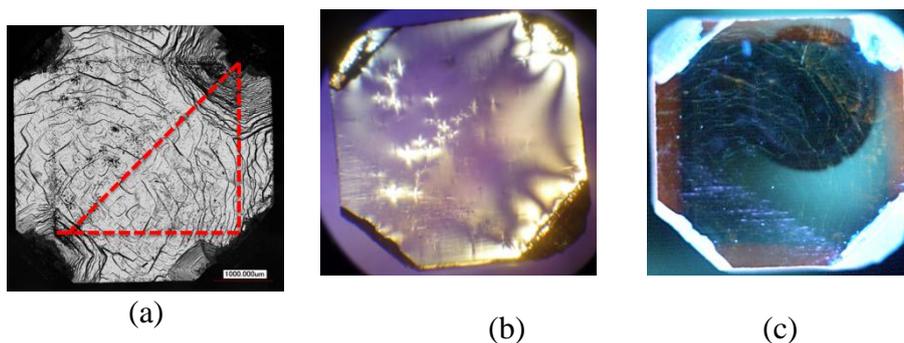


Figure V- 9: images obtenues par microscopie à balayage laser (a) après traitement par plasma H_2/O_2 , par biréfringence (b) et photoluminescence (c) de la couche CVD provenant de l'échantillon H, cristal présentant avant croissance un biseau de 10° suivant la direction [110].

En conclusion, l'utilisation d'échantillons intentionnellement fortement désorientés (de $3,5^\circ$ à 20°) suivant la direction [100] et [110] a montré que l'on pouvait obtenir des

surfaces désorientées à plus faible rugosité de surface après traitement par plasma H_2/O_2 en comparaison avec ce que l'on obtient avec des faces exactes traitées par plasma H_2/O_2 .

L'impact direct de la désorientation a pu être observé en utilisant des substrats dont la moitié de la surface est biseautée selon un angle de 10° suivant les directions $[100]$ et $[110]$. Le substrat biseauté de 10° suivant la direction $[110]$ a montré une diminution substantielle de la densité de FG que nous attribuons pour partie à la faible rugosité mesurée sur ce biseau et pour partie à la déviation de direction de propagation des dislocations.

A la vue de ces résultats prometteurs, une nouvelle structuration de la surface du substrat HPHT a été proposée afin de maximiser l'impact de la désorientation sur la propagation des dislocations et ainsi obtenir une aire importante dépourvue de défauts.

II. Substrats HPHT de forme pyramidale

II.3 Préparation des substrats HPHT

La majeure partie des substrats HPHT utilisés ici (Figure V- 10a) sont des échantillons de type Ib, de dimensions $3 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^3$ et dont les faces supérieures et latérales sont orientées suivant les directions $\langle 100 \rangle$. La première partie de cette étude consiste à donner à ces échantillons une forme pyramidale par polissage, de telle sorte que leurs faces latérales soient inclinées d'un angle Δ de 20° , 30° ou 40° le long de la direction $[100]$ (pour les substrats de type A voir Figure V- 10b) ou suivant la direction $[110]$ (pour les échantillons de type B ; Figure V- 10c). La société ALMAX a réalisé l'ensemble de ces structurations. Nous avons choisi comme sommet de ces pyramides non pas à une pointe car elle aurait été mal définie, mais un carré d'une superficie d'environ $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Les angles et les dimensions des pyramides ont été mesurés en utilisant la microscopie confocale à balayage laser.

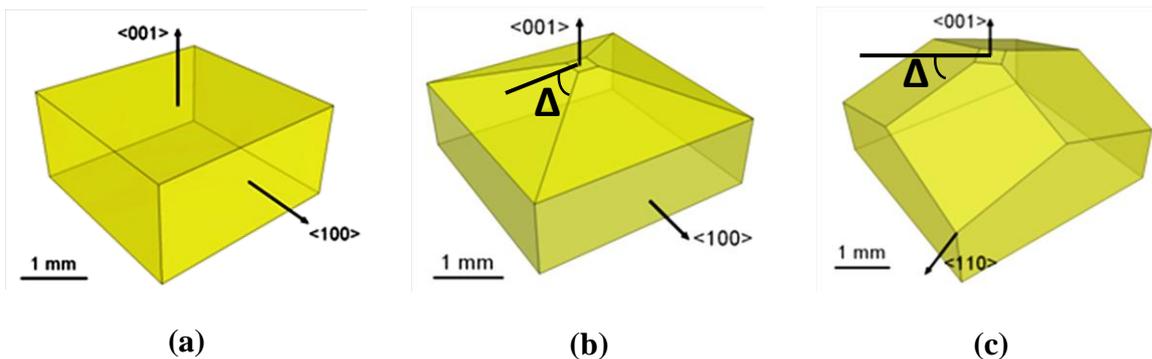


Figure V- 10 : schémas (a) d'un substrat HPHT de diamant avant polissage, (b) d'un substrat pyramidal de type A avec $\Delta = 20^\circ$ suivant la direction $[100]$ et (c) d'un substrat pyramidal de type B avec $\Delta = 20^\circ$ suivant la direction $[110]$.

II.2 Croissance sur substrats pyramidaux

La croissance des différents échantillons de type A et de type B a été réalisée dans les conditions expérimentales présentées au chapitre II.

Afin de suivre l'évolution morphologique de ce type de substrat, des images optiques obtenues après trois croissances successives de 90, 270 et 500 μm sont représentées sur la Figure V- 11 (sur un substrat de type A). De plus, nous avons réalisé une représentation graphique 3D après chacune des interruptions de croissance afin d'obtenir une meilleure vue de la modification de la forme de cristaux. Dans ces conditions de croissance, les vitesses d'expansion des plans cristallographiques (100), (111) et (113) sont décrites par les paramètres $\alpha = 1.8$, $\beta = 1.1$ et $\gamma = 4$ [Silva 2008b].

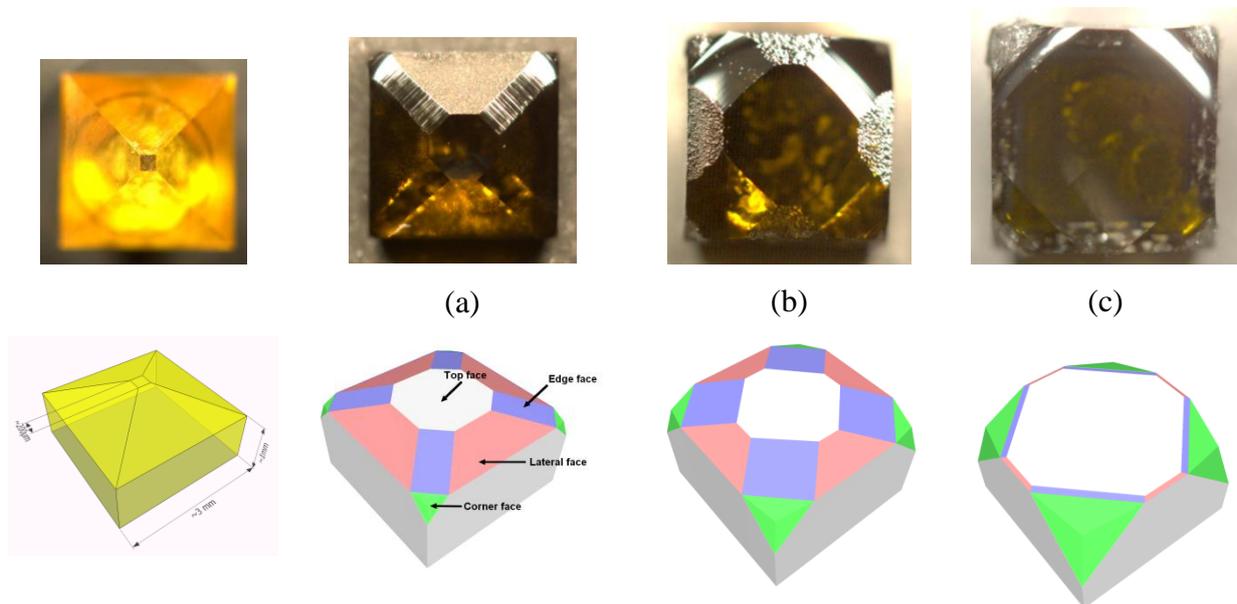


Figure V- 11 : images optiques et représentations 3D d'un échantillon pyramidal de type A avec $\Delta = 20^\circ$ le long de la direction [100] après plusieurs interruptions de croissance. L'épaisseur totale de chaque couche CVD est de (a) 90 μm , (b) 270 μm et (c) 500 μm . Les faces latérales (en rose) correspondent à des faces {110}, les faces des coins (en vert) sont des faces {113} et enfin les nouvelles faces formées (en bleu) sont des faces arrondies.

On observe clairement que les faces latérales de la pyramide (couleur rose, faces {110}) disparaissent rapidement à la faveur de la face supérieure {100} qui s'élargit (couleur blanche) progressivement. De plus de nouvelles faces sont formées au niveau des coins de l'échantillon (de couleur bleue et notée « edge face ») s'alignant plus ou moins avec les faces {113} bien qu'elles soient très arrondies. Ces faces tendent à disparaître au fil de la croissance et la forme finale du cristal CVD n'est pas différente de celle qui aurait été obtenue si nous avions utilisé un substrat de forme cubique. On peut également noter que les faces {113} sont toujours présentes à la surface du cristal après plusieurs centaines de microns déposés et que leurs superficies se sont agrandies au cours de la croissance. Cette observation s'explique par le fait qu'elles présentent la vitesse de croissance la plus faible.

Les faces latérales ($\{110\}$) qui étaient initialement lisses (car polies) sont devenues rugueuses au cours de la croissance, comme le souligne la morphologie en «écailles de poisson», illustrée sur la Figure V- 12 (lateral faces). Les faces latérales nouvellement formées (couleur bleue, se rapprochant de faces exactes $\{113\}$) montrent quant à elles quelques stries qui sont parallèles les unes aux autres, mais restent relativement lisses (Figure V- 12 (edge faces)). On observe cependant que ces faces sont légèrement courbées en particulier à proximité des coins du cristal. Ceci pourrait être expliqué par le gradient de température existant entre la partie supérieure du cristal qui pénètre dans le plasma par rapport à la partie inférieure du cristal qui est placée sur le porte-substrat lui-même refroidi. Par ailleurs, la croissance de la face latérale proche des coins semble être freinée par la présence de macles dans les coins. Néanmoins, on peut observer que, même pour les films épais, ces secteurs « maclés » n’empiètent pas sur la surface de la face supérieure (comme c’est le cas pour les cristaux cubiques) qui reste lisse et est préservée par la présence des faces inclinées de la pyramide. L’utilisation de substrats en forme pyramidale semble constituer un réel avantage pour empêcher que des macles ne se propagent au niveau de la surface supérieure. En outre, pour une même épaisseur, de meilleures morphologies sont obtenues par rapport aux substrats cubiques habituellement utilisés.

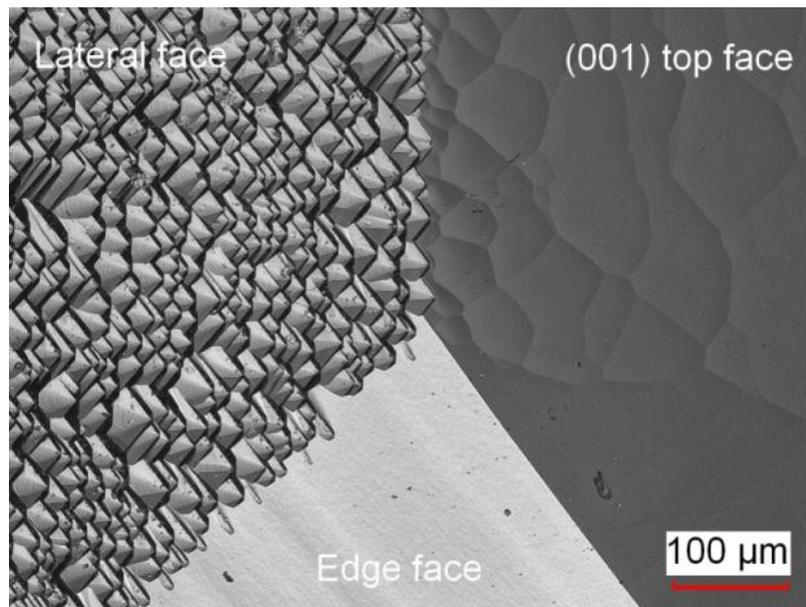


Figure V- 12 : images obtenues par microscopie à balayage laser montrant les différentes faces présentes au niveau des coins d’un substrat pyramidal de type A avec $\Delta = 20^\circ$, le long de la direction $[100]$. L’épaisseur de la couche CVD est de 300 µm.

Impact de la désorientation

Afin de comparer les évolutions morphologiques des cristaux de type A et de type B, une couche de 300 μm a été déposée.

Pour les échantillons de type A (désorientés suivant la direction [100]), l'augmentation du degré de désorientation de 20° à 40° de la pyramide oblige une augmentation du temps de dépôt afin d'obtenir une face supérieure $\{100\}$ de dimension acceptable (i.e. comparable à ce que nous aurions obtenu à partir d'un substrat cubique classique).

Pour les échantillons de type B, désorientés suivant la direction [110], l'augmentation de l'angle de désorientation entraîne l'apparition de nombreuses macles sur les coins des échantillons (Figure V- 13e et Figure V- 13f), ce qui représente un risque de ne pas conserver l'intégrité du cristal. Ainsi, bien que ce type d'échantillons soit intéressant pour la réduction de la densité de FG, il ne s'avère pas adapté pour faire croître de fortes épaisseurs de couche CVD.

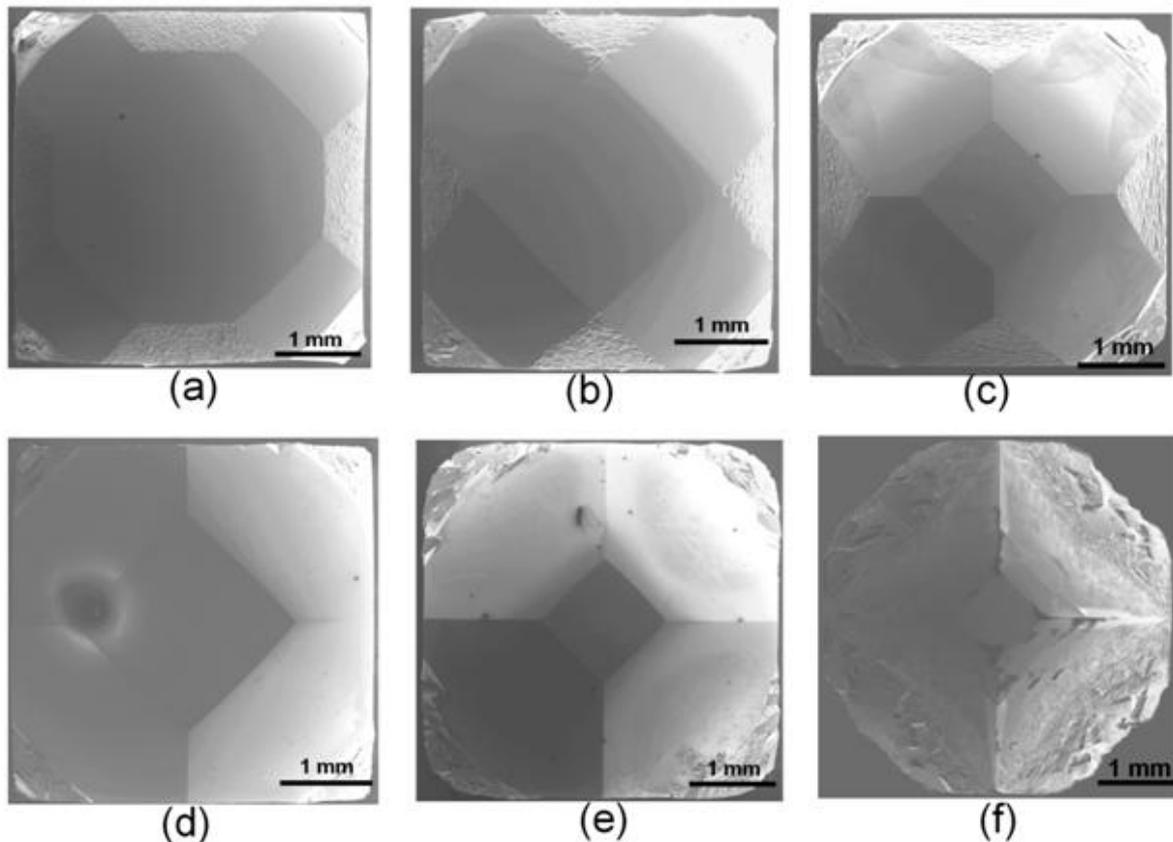


Figure V- 13 : images MEB de cristaux homoépitaxiés (300 μm d'épaisseur CVD à $\pm 1\mu\text{m}$ près) à partir de substrats de type A avec un angle de $\Delta = 20^\circ$ (a), 30° (b) et 40° (c) ; et à partir de cristaux de type B avec un angle $\Delta =$ de 20° (d), 30° (e) et 40° (f).

II.3 Effet sur les dislocations

Afin d'observer la propagation des dislocations, le cristal CVD présenté sur la Figure V- 14a été découpé au laser le long de la direction $\langle 100 \rangle$ dans une tranche de 1 mm d'épaisseur, comme cela est montré sur la Figure V- 14a. Sur l'image de la Figure V- 14b les deux interruptions de croissance sont bien visibles et mises en évidence par les lignes bleues parallèles à la surface. Elles sont liées à l'adsorption préférentielle d'impuretés telles que le bore, l'azote et le silicium ou à la présence de dislocations (stries obliques sur la Figure V- 14c) à la reprise de la croissance comme ceci a été précédemment rapporté ([de Theije 2000], [Secroun 2007], [Arima 2007]).

Nous démontrons donc clairement qu'à partir d'un substrat possédant des faces désorientées selon la direction $[100]$, il est possible de changer la direction de propagation des dislocations de $\langle 100 \rangle$ à une direction proche de $\langle 110 \rangle$ ce qui est en accord avec les résultats rapportés par Davies et al [Davies 2011].

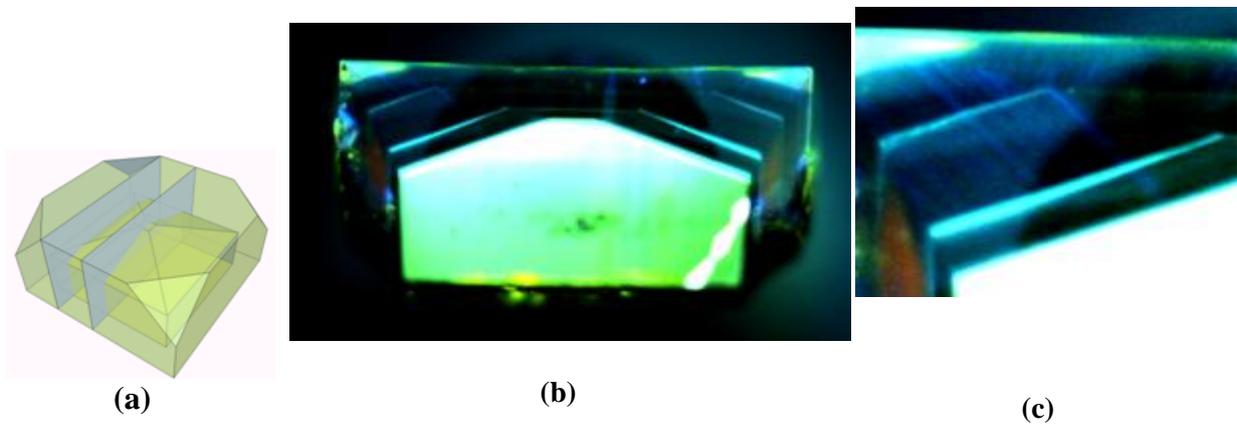


Figure V- 14 : représentation du substrat pyramidal et du film CVD (a) et des plans de découpe laser (bleus). Image de photoluminescence obtenue par Diamond View™ de la lame découpée (b) et une image agrandie du coin du cristal montrant les lignes (bleues) de dislocations (c).

Afin de révéler et d'évaluer la densité de dislocations, un autre film CVD de 750 μm d'épaisseur ($\pm 1 \mu\text{m}$), a été réalisé sur un même type d'échantillon (type A et 20° de désorientation) en une seule fois et ensuite gravé par plasma H_2/O_2 . Sur la Figure V- 15, la partie centrale du cristal présente une forte densité de FG ($> 10^6/\text{cm}^2$ mais difficilement estimable compte tenu du fort regroupement des FG) ce qui indique que de nombreuses contraintes ont eu lieu lors de la croissance de la couche CVD au niveau du haut de la pyramide. Le reste du cristal montre une densité plus faible de FG ($8.10^5/\text{cm}^2$). On peut donc penser raisonnablement que la croissance sur des substrats de forme pyramidale a permis de diminuer la densité de dislocations pour deux raisons principales: (i) les dislocations ont été déviées vers les bords du cristal et ne ressurgissent donc plus à la surface, (ii) l'absence d'arêtes abruptes qui, pour le cas des substrats cubiques sont une source importante de dislocations ([Giling 1985], [Findeling Dufour 1998], [Naamoun 2013]).

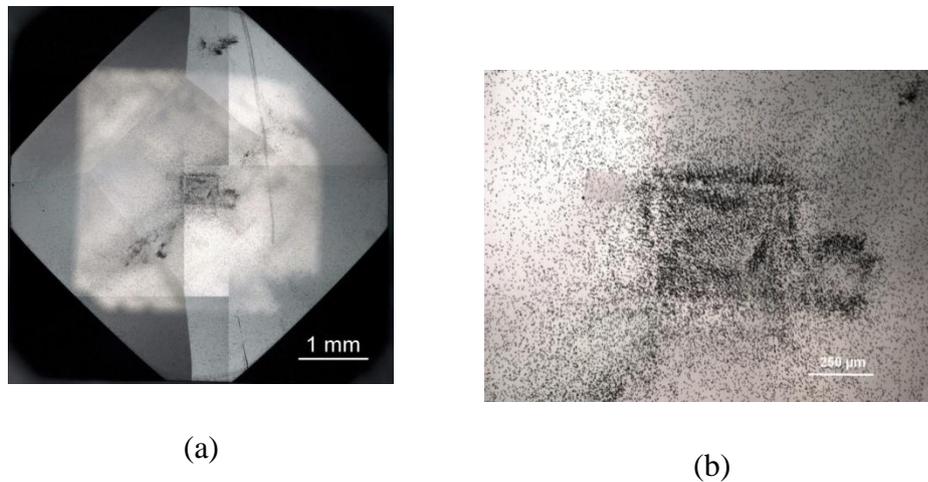


Figure V- 15 : images obtenues par microscopie à balayage laser du film CVD de 750 μm d'épaisseur provenant d'un substrat de type A (désorienté de 20°) après un plasma H_2/O_2 révélant les figures de gravure (a). Zone agrandie du centre de l'échantillon présentant la densité de FG la plus importante (b).

Afin d'obtenir une lame autosupportée, le film CVD a été isolé du substrat. La lame présente une grande transparence (Figure V- 16a). En photoluminescence, aucune preuve de centres liés à l'azote n'a été identifiée (conduisant normalement à une émission rouge) mais une luminescence bleue sombre autour de la zone centrale correspondant au sommet de la pyramide est observée (Figure V- 16b). L'analyse à l'aide de polariseurs croisés montre l'apparition d'une croix lumineuse (Figure V- 16c) induite par la forte contrainte présente dans cette région. La présence initiale de la pyramide a conduit à une distribution hétérogène des contraintes et des défauts dans le cristal final.

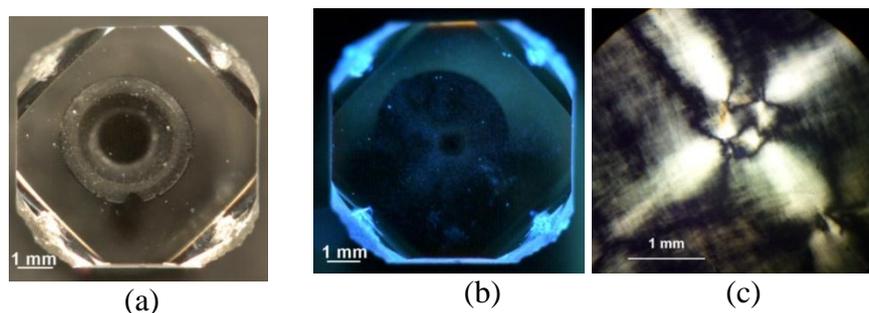


Figure V- 16 : images de la couche CVD autosupportée provenant d'un substrat pyramidal de type A avec une désorientation de 20° (a) (la figure circulaire au centre correspond au porte-substrat du Diamond ViewTM) ; image en fluorescence de la couche CVD (b) ; image du centre du cristal obtenue par biréfringence (c).

II.4 Impact de la désorientation

L'utilisation de substrats pyramidaux avec des angles de désorientation Δ supérieurs ou égaux à 20° a permis d'accroître l'inclinaison des dislocations vers les bords du cristal CVD épitaxié, cependant les observations réalisées par CL montrent les limites techniques de ce processus. En effet, les lignes de dislocations initialement inclinées, changent de direction lorsqu'elles rencontrent l'interface entre les 2 secteurs de croissance (le secteur incliné et le secteur plat). On observe sur la Figure V- 17b que bien que la structuration pyramidale ait permis la propagation des dislocations vers la direction $\langle 110 \rangle$, les lignes de dislocations tendent finalement à reprendre la direction de croissance ($\langle 100 \rangle$) comme ceci est illustré sur la Figure V- 17a. La force motrice de ce phénomène est la minimisation de l'énergie des dislocations.

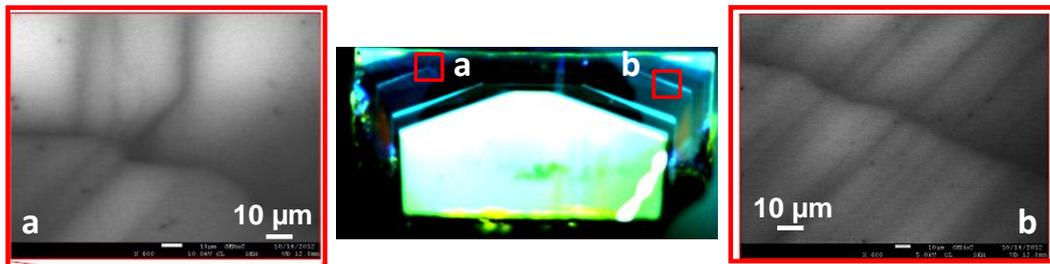


Figure V- 17 : images obtenues par Diamond ViewTM d'un substrat pyramidal de type A ($\Delta = 20^\circ$) présentant plusieurs interruptions de croissance (centre) ; image obtenue par CL du bord de l'échantillon montrant les lignes (noires) de dislocations changer de direction de propagation après avoir rencontré le front de croissance (gauche) et des lignes de dislocations inclinées traversant une interface CVD-CVD (droite).

En conclusion, afin d'obtenir un cristal final ayant la plus faible densité de défauts étendus, il est nécessaire de maintenir le plus longtemps possible les lignes de dislocations dirigées vers les coins du cristal (i.e vers la direction $\langle 110 \rangle$). Pour ce faire, l'angle θ du front de croissance (Figure V- 18) doit être au minimum supérieur à 45° (dans le cas précédemment présenté il était de 10° environ). Le temps limité de la durée de la thèse n'a pas permis de réaliser les expériences visant à maîtriser la variation de θ .

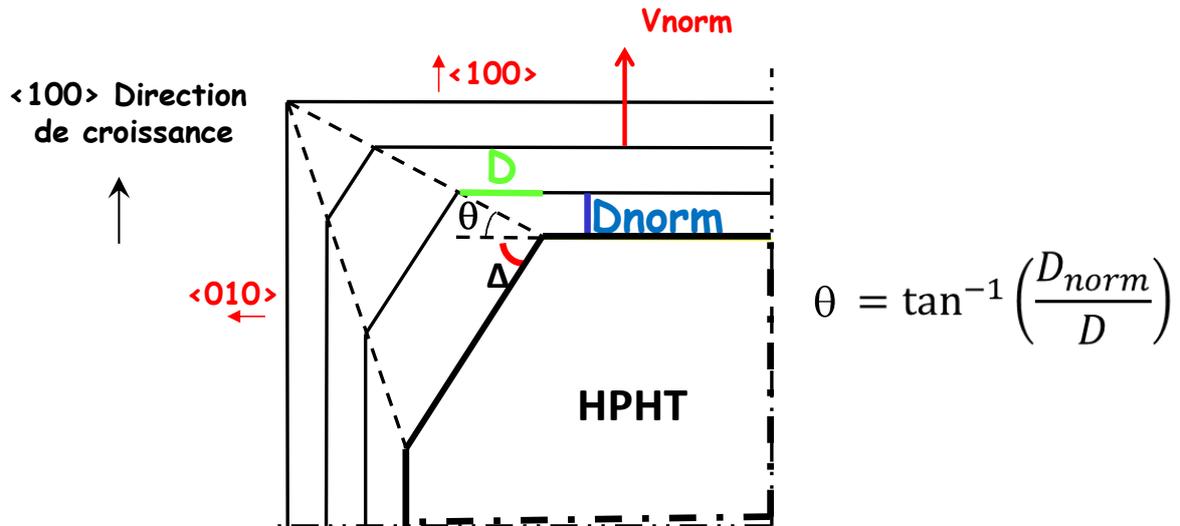


Figure V- 18: schéma présentant une vue latérale d'un substrat pyramidal après plusieurs reprises de croissance. θ correspond à l'angle du front de croissance et Δ à l'angle de désorientation. D_{norm} est l'épaisseur de la couche CVD après croissance et D l'expansion latérale après reprise d'épitaxie.

III. Micro-structuration de surfaces

Après avoir réalisé des macro-structurations de surface par la préparation de substrats HPHT en forme de pyramide, nous avons procédé à la micro-structuration de certains substrats. L'objectif est de transposer l'étude précédente à une échelle microscopique par la création, la croissance et la coalescence de microstructures formées à la surface des substrats, pour *in fine* réduire le taux de dislocations dans les couches CVD homoépitaxiées comme cela est illustré sur la Figure V- 19.

Deux voies sont alors possibles : (i) la première consiste à annihiler la propagation des dislocations en les faisant se rencontrer lors de la coalescence réalisée sur ces microstructures, (ii) la deuxième, repose sur la création de vides (ou voids, en anglais) formés lors de la reprise de croissance sur les motifs micrométriques qui agiront comme un centre de relaxation des défauts étendus ([Bennett 2010], [Frajtag 2011], [Svensk 2013], [Jung 2013], [Suihkonen 2013]). A partir des indications données dans la littérature précitée, nous avons choisi de réaliser des micro-plots et des micro-pointes comme motifs.

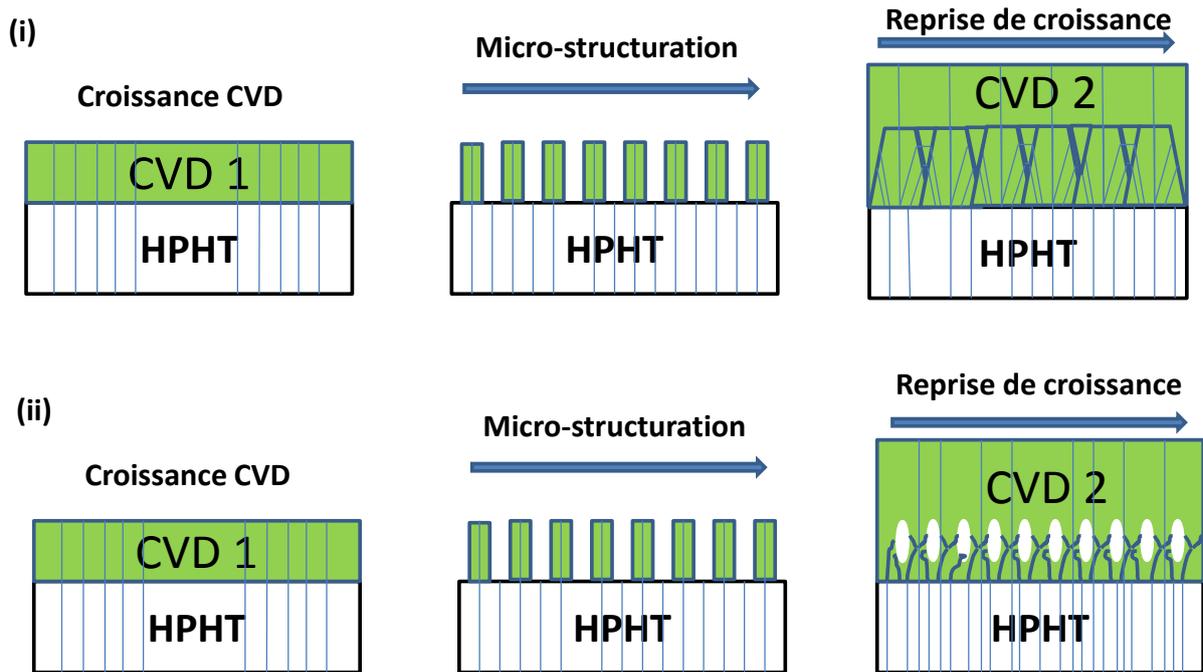
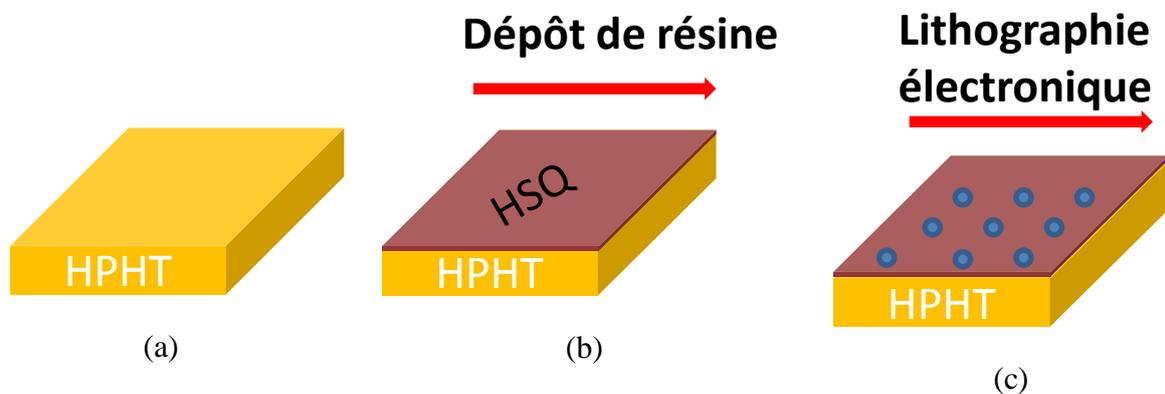


Figure V- 19 : schémas illustrant les différentes étapes de réduction du taux de dislocations par l’utilisation d’échantillons micro-structurés pour les deux voies possibles (i) et (ii). Les lignes bleues correspondent aux dislocations traversantes. Les vides créés entre les microstructures sont représentés par des ellipses blanches.

III.1 Microstructures de diamant monocristallin

Les microstructures de diamant monocristallin ont été réalisées à l’aide du réacteur ICP (présenté au chapitre II) et de la lithographie électronique avec la collaboration d’ H. Al-Mehedi (post-doctorant au LSPM) et de V. Mille (MCF au LSPM) au sein de la centrale de proximité en Nanotechnologie de Paris Nord – C(PN)₂. Les différentes étapes de création des microstructures sont présentées sur la Figure V- 20 ci-dessous.



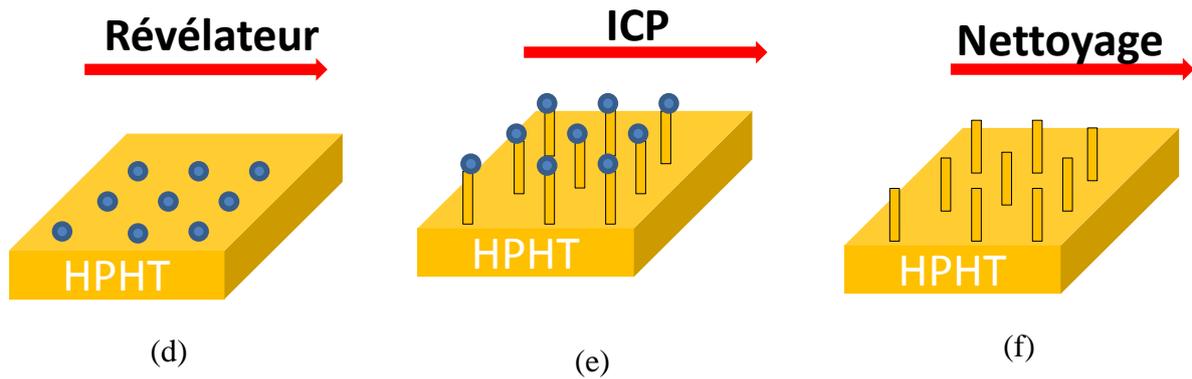


Figure V- 20 : schémas des différentes étapes de la création de microstructures (plot ou pointes) sur des substrats HPHT ou des couches CVD de diamant.

La première étape a consisté à déposer une résine habituellement utilisée en lithographie électronique (dans notre cas de la HSQ, pour Hydrogen SilsesQuioxane), ce qui est effectué par enduction centrifuge (ou spin coating en anglais) sur le substrat ou la couche CVD que nous souhaitons micro-structurer ([Tavakkoli 2011],[Grigorescu 2007]). Cette résine a la particularité d'être négative, i.e. que la partie exposée au faisceau d'électrons lors de la lithographie électronique deviendra insoluble au révélateur à contrario de la partie non exposée. Son épaisseur est typiquement de l'ordre d'une centaine de nanomètres (Figure V-20b).

Après cette première étape, le procédé de lithographie électronique est réalisé sur la surface du substrat HPHT ou de la couche CVD. A l'aide d'un logiciel dédié à cette technique, nous créons la matrice de motifs (points bleus sur la Figure V- 20c) que nous souhaitons voir se créer sur le substrat. Ainsi, la détermination du motif (dimension et forme), la fréquence de répétition et l'endroit de leur création sur la surface du cristal peuvent être aisément choisis.

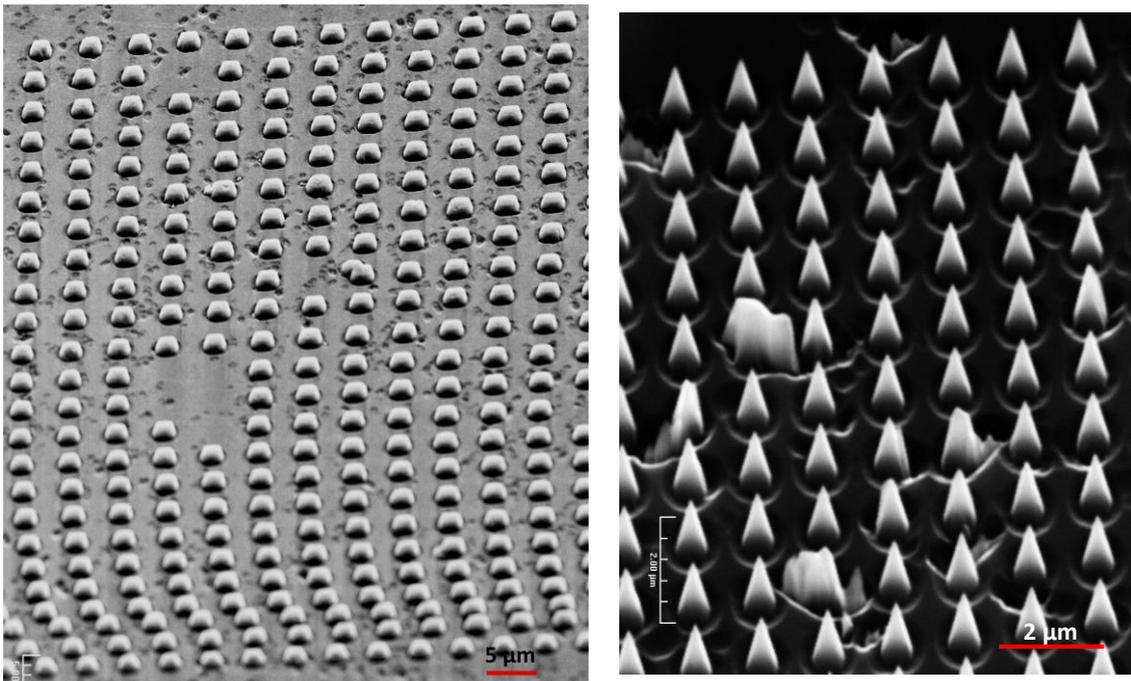
Une fois la matrice réalisée et le processus de lithographie électronique terminé, nous procédons à l'étape de révélation des motifs au moyen d'une solution à base d'hydroxyde de potassium (Figure V- 20d) qui nous permet de retirer la résine des régions non structurées. Les motifs créés sont alors « transposés » à l'échantillon de diamant par une dernière étape de gravure par ICP (Figure V- 20e). Dans nos conditions de gravure, la sélectivité (voir chapitre II) entre un substrat HPHT et les régions recouvertes de résine est égale à 4 tandis que pour le cas d'une couche CVD celle-ci est égale à 7. Cette différence provient du fait que les films CVD possèdent beaucoup plus de défauts (et donc de sites où la gravure du matériau est plus importante, [Sangwal 1987]) que les substrats HPHT. Les parties recouvertes par la HSQ sont dans les deux cas gravées beaucoup plus lentement que sur les autres régions du cristal, laissant ainsi apparaître les microstructures après quelques minutes de processus. Les conditions de gravure utilisées pour la formation de ces microstructures sont résumées dans le Tableau V- 3.

Puissance RF	Mélange Gazeux (sccm)	Pression de travail	Vitesse de gravure
ICP 500W RIE 200W	CHF ₃ / O ₂ (4:96)	3 mtorr	0.4 μm / min

Tableau V- 3 : conditions expérimentales du traitement par ICP.

Finalement, l'échantillon est nettoyé dans un bain d'acide afin de retirer les résidus de résine ou de contamination de surface (Figure V- 20f) consécutifs à ces différentes étapes.

Les micro-plots (Figure V- 21a) et micro-pointes (Figure V- 21b) gravés sur une surface de 100 x 100 μm² et composés de 20 x 20 motifs (plots ou pointes) ont été observés par microscopie électronique à balayage. Les micro-plots créés mesurent en moyenne 1 μm en hauteur et 2 μm en largeur à leurs bases et ils sont espacés de 3 μm. Leurs faces supérieures ont des côtés de l'ordre de 1.5 μm et sont orientées selon la face {100}. Les micro-pointes sont espacées approximativement de 0.8 μm et ont une hauteur égale à 1.2 μm. Leur largeur est de 0.8 μm à leurs bases et de 0.15 μm à leurs sommets (Figure V- 22).



(a)

(b)

Figure V- 21 : images obtenues par MEB de micro-plots (a) et micro-pointes (b) gravés à la surface d'un substrat HPHT de diamant incliné de 45° afin d'observer les microstructures.

III.2 Croissance CVD sur substrats microstructurés

Après avoir créé ces microstructures, les premiers essais de reprises de croissance ont été initiés. Avant de faire subir nos conditions de croissance à ces motifs, nous nous sommes

assurés que leur intégrité serait préservée. Pour cela, un plasma d'H₂ pur a d'abord été appliqué. Les différents paramètres expérimentaux sont reportés dans le Tableau V- 4 ci-dessous.

Couple Pression / Puissance	Température du substrat	Gaz utilisé	Durée du traitement
85 – 200 mbar 1,5 – 3 kW	475- 850°C	H ₂ (250 sccm)	5 - 60 min

Tableau V- 4 : conditions expérimentales des plasmas successifs effectués sur les échantillons microstructurés.

Le couple pression / puissance et la température du substrat ont été graduellement augmentés jusqu'à atteindre les conditions habituelles de croissance. Nous avons vérifié au microscope confocale à balayage laser et au MEB que les microstructures n'avaient pas été détériorées. Ainsi, nous avons pu noter que les conditions de croissance (en termes de densité de puissance et de température) sont compatibles avec ces substrats microstructurés (Figure V- 22).

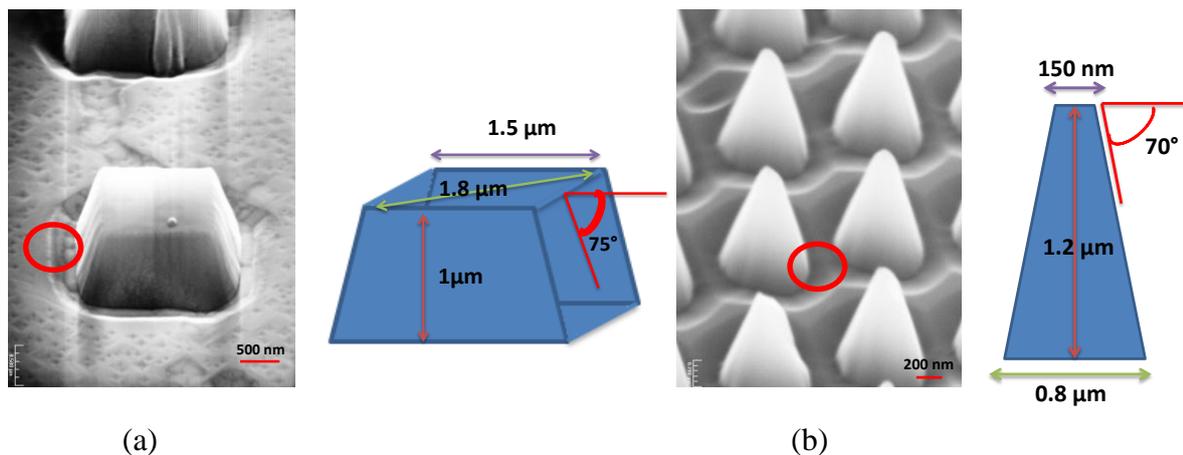


Figure V- 22 : images obtenues par MEB des microplots (a) et micropointes (b) structurés sur un substrat HPHT de diamant (inclinés à 45°) après un plasma H₂ (60 min). Leurs représentations schématiques accompagnées de leurs dimensions respectives sont également présentées.

Note Les figures de gravure observables à proximité des micro-plots (Figure V- 22a) étaient déjà présentes après la création de ces microstructures. Elles sont dues au traitement par ICP (Figure V- 20e). Quant aux tranchées que l'on voit autour des microstructures (voir ellipses rouges), il s'agit d'un défaut inhérent au procédé de lithographie électronique.

Avant d'optimiser la reprise d'épitaxie sur ces substrats microstructurés, l'évolution morphologique au cours d'une croissance homoépitaxiale a d'abord été étudiée à partir de

motifs volontairement espacés de plusieurs micromètres. Après chaque processus, les microstructures ont été caractérisées par microscopie confocale à balayage laser ainsi qu'au MEB. Les conditions expérimentales de croissance sont rapportées dans le Tableau V- 5 ci-dessous.

Pression / Puissance	Mélange gazeux	Température du substrat	Durée du dépôt
200 mbar / 3kW	H ₂ / (5%) CH ₄	850°C	15 minutes

Tableau V- 5 : conditions expérimentales de la croissance homoépitaxiale réalisé sur le substrat microstructuré.

Après une première croissance de 15 minutes, les micro-pointes et les micro-plots ont considérablement changé de morphologie. Les deux motifs se sont facettés comme cela est illustré sur la Figure V- 23, et les défauts de surface (figures de gravure et tranchée observables autour des motifs) ont totalement disparu. On peut également observer que les dimensions indiquées sur la Figure V- 23 ont toutes augmenté. De plus, on note une rotation de 45° des micro-plots et micro-pointes suivant la direction [0-10].

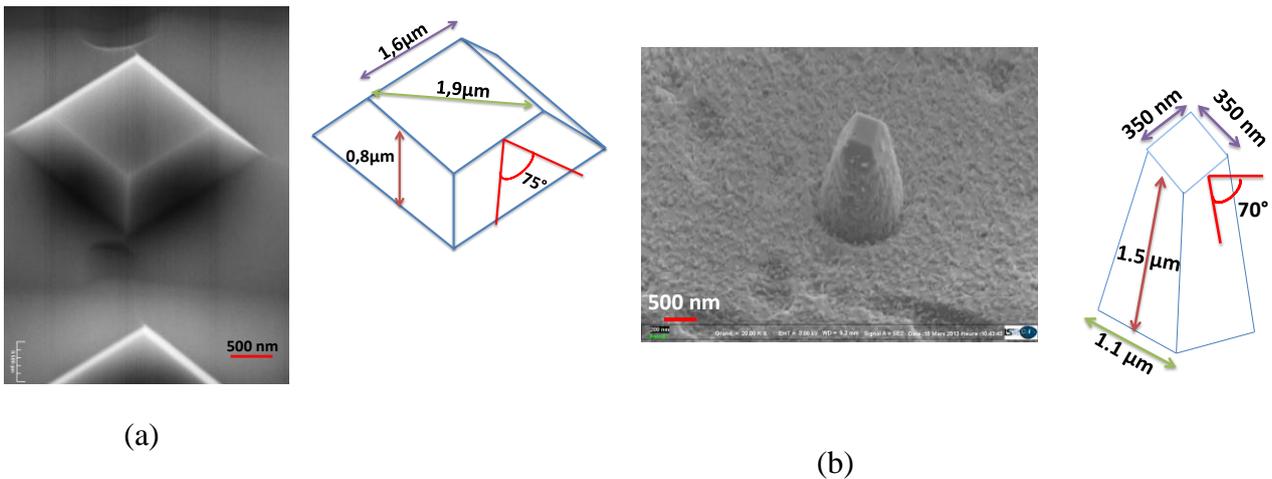


Figure V- 23 : images obtenues par MEB de micro-plots (a) et micro-pointes (b) usinés à la surface d'un substrat HPHT de diamant (inclinés à 45°) après croissance homoépitaxiale de 15 minutes. Leurs représentations schématiques accompagnées de leurs dimensions respectives sont également présentées.

Deux nouvelles croissances successives de 10 minutes ont ensuite été réalisées (Figure V- 24), la durée du dépôt ayant été réduite afin de pouvoir suivre plus précisément l'évolution morphologique de ces microstructures.

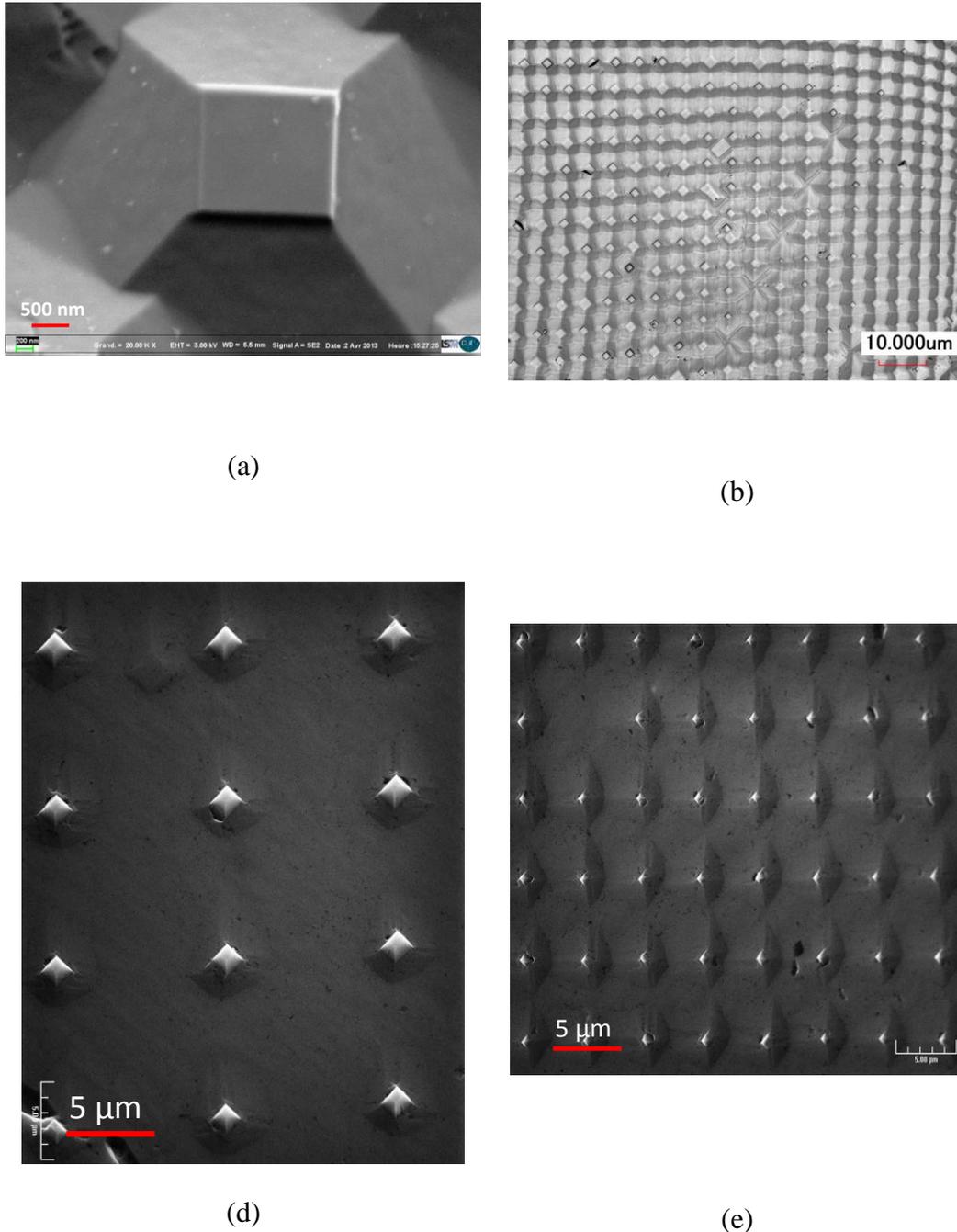


Figure V- 24 : images obtenues par MEB de micro-plots (a et b) et micro-pointes (d et e) usinés à la surface d'un substrat HPHT de diamant après 3 croissances successives de 10 minutes.

Pour les cas des micro-plots, on peut observer une croissance rapide des faces latérales (estimée à $2.0 \mu\text{m/h}$) qui conduit à une diminution de l'angle entre elles et la face supérieure du plot orientée $\{100\}$ (passant typiquement de 75° à 30°). L'expansion de la face supérieure est deux fois plus lente que celle des faces latérales des micro-plots. De plus, la vitesse de croissance sur les régions non microstructurées a été évalué à $1.0 \mu\text{m/h}$. Dans ces conditions de croissance, aucune interaction entre les microstructures n'est observée, et une croissance

supplémentaire de 25 minutes a recouvert l'ensemble des microstructures (sans qu'il y ait eu de coalescence entre elles).

Pour le cas des micro-pointes, la vitesse de croissance perpendiculaire aux faces latérales est également deux fois supérieure à celle de la face présente au sommet. De plus, la vitesse de croissance normale (i.e exempt de microstructures) est également plus importante que les autres vitesses de croissance ($2.0 \mu\text{m/h}$). Par conséquent, aucune coalescence entre ces microstructures n'est observée et celles-ci finissent par être entièrement enterrées après une nouvelle croissance.

L'évolution morphologique des microstructures est résumée sur la Figure V- 25. Il est clairement nécessaire d'adapter la micro-structuration (taille des motifs et périodicité) ainsi que les conditions de croissance pour créer des interactions entre ces motifs micrométriques.

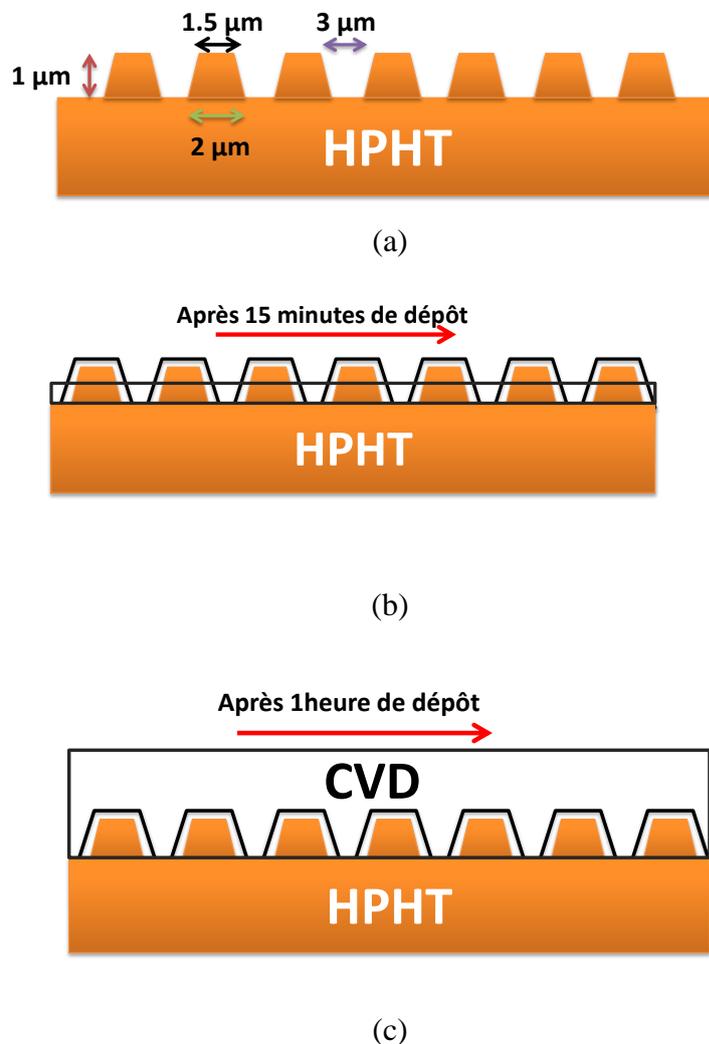


Figure V- 25 : évolution morphologique des microstructures au cours de la croissance homoépitaxiale de diamant : cas de la structuration initiale des micro-plots (a), après 15 minutes de croissance CVD (b) et après 1 heure de dépôt (c).

III.3 Optimisation du procédé

Après avoir étudié l'évolution morphologique des différents motifs structurés sur un substrat HPHT de diamant, la préparation de nouveaux paramètres de structuration a pu être mise en œuvre. Ainsi, trois couches CVD (MNH1, MNH2 et MNH3) de 50 μm d'épaisseur ont été déposées à la surface de substrats HPHT préalablement gravés. Nous avons ensuite suivi la description présentée sur la Figure V- 26 pour réaliser les microstructures, mais en utilisant de nouvelles conditions de structuration. Ainsi, la surface de chaque couche CVD a été divisée en 4 zones d'une superficie de 500 x 500 μm^2 comme cela est illustré sur la Figure V- 26.

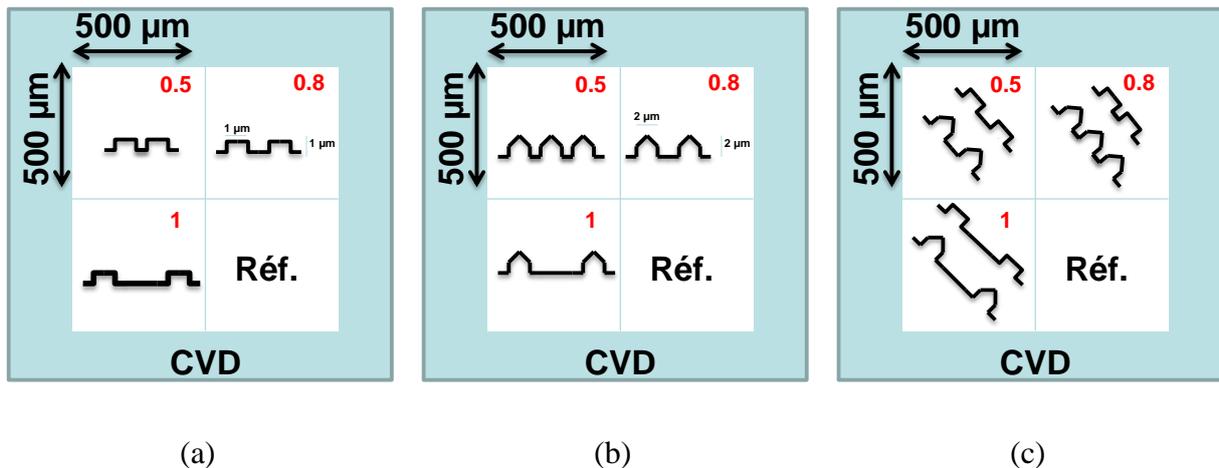
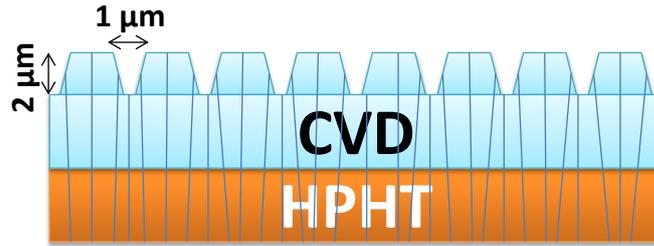


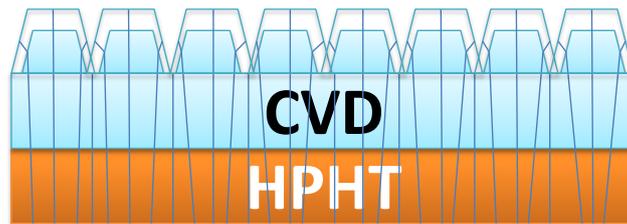
Figure V- 26 : schématisation de la structuration réalisés sur les échantillons MNH 1 (a), MNH 2 (b) et MNH 3 (c). L'espacement (en μm) entre chaque motif est indiqué en rouge. La région notée « Réf. » correspond à la zone témoin.

Dans chaque région, l'espacement des microstructures a été varié entre 0.5 et 1 μm et celles-ci mesurent désormais 2 μm (micro-pointes) et 1 μm (micro-plots) en hauteur. Avec ces paramètres de structuration, les motifs pourront interagir entre eux, comme ceci apparaît sur la Figure V- 27a. Les faces latérales vont rapidement entrer en contact et par conséquent l'angle entre la face supérieure et ces faces sera strictement supérieur à 45° (Figure V- 27b). Les dislocations qui se sont propagées en suivant la croissance de ces faces latérales devraient donc se rejoindre et devraient être annihilés (Figure V- 27c). Enfin, une des 4 régions est restée exempte de toutes microstructures (zone notée « Réf. »), elle représentera donc la zone témoin du substrat. Pour le cas du substrat MNH3, les motifs ont été délibérément orientés suivant la direction [110] afin d'observer l'impact de cette désorientation sur la reprise de croissance au niveau des microstructures (Figure V- 26c). Le choix du motif réalisé sur ce cristal a été effectué après l'obtention des résultats pour les échantillons MNH 1 et MNH 2.

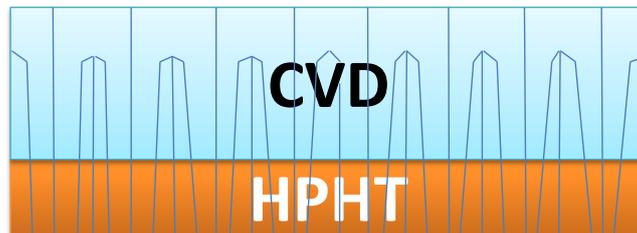
Malheureusement, en raison d'un problème avec le réacteur ICP-RIE, la gravure permettant de mettre à jour ces micro-structurations n'a pu être effectuée à l'heure actuelle. Cette étude est donc toujours en cours de finalisation et devrait être ajoutée à la version finale du manuscrit.



(a)



(b)



(c)

Figure V- 27 : illustration du mécanisme d'interaction entre microstructures mis en œuvre grâce aux nouveaux paramètres de structuration. La nouvelle micro-structuration (a), la reprise de croissance (b) et un dépôt long (c) sont ainsi schématisés. Les lignes bleues correspondent aux dislocations.

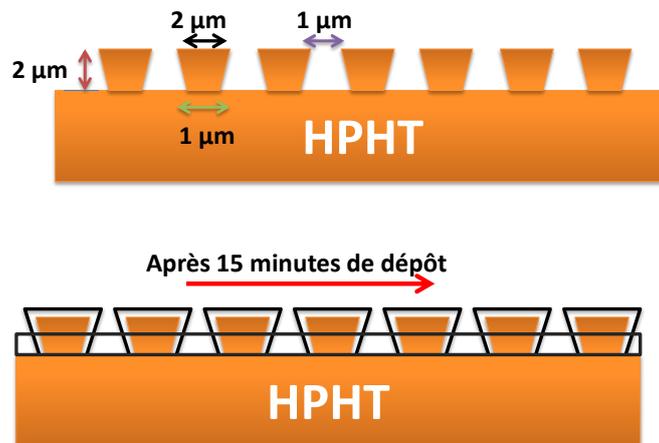
IV Problèmes rencontrés et perspectives

Lors de la réalisation des macro- et micro-structures, nous avons été confrontés à de nombreux problèmes qui n'ont pas tous pu être résolus dans le cadre de cette thèse mais pour lesquels nous proposons de nouvelles pistes d'étude.

Tout d'abord, dans le cas des substrats pyramidaux, la difficulté majeure était de maintenir l'angle θ entre les secteurs latéraux et normaux supérieur à 45° afin d'obliger les dislocations à se diriger vers les coins du cristal. Dans nos conditions de dépôt, i.e avec des vitesses de croissance élevées, nous ne pouvons pas satisfaire cette condition. Une solution possible fait l'objet d'études en cours dans le cadre de la thèse d'A. Boussadi (doctorant au sein de notre équipe) sur l'incorporation intentionnelle de bore (typiquement entre 300 et 1200 ppm) dans la phase gazeuse permettant le maintien de l'angle θ (compris entre la face inclinée de la pyramide et la face supérieure) au-delà des 45° requis. La prochaine étape sera donc d'être capable de diriger les dislocations vers les coins du cristal le plus longtemps possible afin d'obtenir une aire importante sans dislocation.

Ensuite, l'utilisation de microstructures dans le but de réduire le taux de dislocations au sein de nos cristaux a nécessité l'emploi de nombreux procédés présentés dans la partie II de ce chapitre. Chaque technique employée a donc dû être optimisée, du dépôt de résine HSQ en passant par l'intensité du faisceau d'électrons utilisée pour la lithographie et les paramètres du traitement final réalisé par ICP. Puis, il a fallu adapter la reprise d'épitaxie sur ces microstructures, pour que l'on puisse avoir une interaction entre les différents motifs micrométriques. Malheureusement le réacteur ICP-RIE étant actuellement en réparation, la rencontre entre les faces latérales n'a pu être réalisée à l'heure actuelle.

De plus, la création de microstructures sur la surface du diamant devait également permettre la création de vides, qui agiraient comme un centre de relaxation des dislocations. Mais cela était techniquement difficile et par manque de temps nous n'avons pas pu créer ces vides qui auraient nécessité une configuration particulière illustrée sur la Figure V- 28.



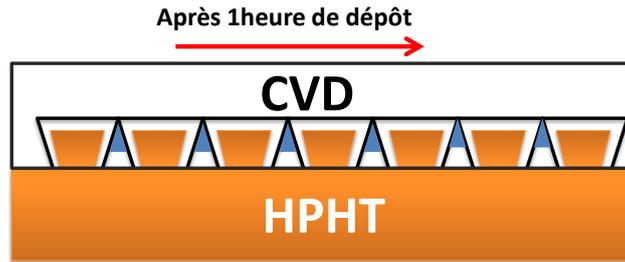


Figure V- 28 : illustration du mécanisme d'interaction entre microstructures mis en œuvre grâce une configuration particulière.

Une seconde possibilité aurait été de modifier nos conditions de croissance, pour ainsi passer d'une croissance 1D (par écoulement de marches) à une croissance 2D [Findeling-Dufour 1997]. La croissance orthogonale aux faces supérieures des motifs aurait été accrue, permettant ainsi la création de vides. On pouvait également imaginer de réaliser ces microstructures sur des substrats intentionnellement désorientés.

Enfin, l'utilisation de ces deux structurations (macro et micro) peut également donner l'idée de continuer le travail initié lors de la thèse de Corinne Findeling-Dufour au LSPM (ex-LIMHP) sur la réalisation de mosaïques en diamant ([Findeling Dufour 1997], [Findeling Dufour 1998]). Cette fois-ci elle serait composée de substrats pyramidaux (inversés ou non) permettant ainsi d'obtenir après croissance de larges surfaces de diamant CVD dépourvu de défauts.

Conclusion

L'objectif de ce dernier chapitre était d'étudier l'influence de la structuration (macro et micro) des substrats HPHT de diamant sur la propagation des dislocations au sein des couches CVD homoépitaxiées.

Dans la première partie de ce chapitre, notre attention s'est portée sur l'impact de fortes désorientation (de $3,5^\circ$ à 20°) suivant la direction [100] et [110] sur la morphologie finale des cristaux et leurs densités de défauts respectives après croissance. L'emploi des substrats biseautés de 10° suivant les directions [100] et [110] a finalement permis de vérifier l'impact de cette désorientation sur un seul et même substrat. Ainsi, le substrat biseauté de 10° suivant la direction [110] a confirmé qu'il était possible d'influencer la propagation des dislocations par désorientation. De plus, cette étude a montré qu'il était possible d'obtenir des surfaces désorientées à faible rugosité après traitement par plasma H_2/O_2 pour une désorientation suivant la direction [110]. Enfin, un modèle de croissance a également été utilisé et nous a permis de prédire l'évolution de la face désorientée. Il nous a alors montré les limites de l'utilisation de ces substrats désorientés avec l'augmentation de l'épaisseur nécessaire à déposer pour la faire disparaître.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'utilisation de substrats pyramidaux. Cette étude a clairement montré qu'il était possible de dévier les dislocations de la direction de croissance $\langle 100 \rangle$ vers les coins du cristal, i.e. selon la direction $\langle 110 \rangle$. L'utilisation de substrats de forme pyramidale permet ainsi d'obtenir des couches CVD homoépitaxiées avec de larges superficies à densité de défauts réduites. Néanmoins, cette technique est limitée par l'impact du front de croissance sur la propagation des dislocations au sein du matériau. Ainsi, celui-ci ramènera inexorablement les dislocations vers la direction de croissance si l'angle θ (angle entre le secteur plat et le secteur incliné) devient inférieur à 45° comme cela a été montré par observation en cathodoluminescence.

Dans un second temps, des microstructures (micro-plots et micro-pointes) sur la surface de substrats HPHT et de couches CVD par ICP ont été réalisées. Après avoir discuté du mécanisme de croissance de ces microstructures et leurs conditions de coalescence, nous allons procéder à des reprises de croissance pour tenter de forcer les dislocations présentes au sein des microstructures à se rencontrer.

Finalement, la réduction du taux de dislocations au sein de couches CVD homoépitaxiées sera obtenue : (i) soit en imposant une propagation des dislocations vers les coins du cristal dans le cas de la macro-structuration, (ii) soit à contrario en les faisant se rencontrer dans le but de les annihiler grâce des motifs microstructurés sur la surface.

Ces deux moyens d'investigation constituent, à ce jour, des techniques innovantes visant à réduire la densité de dislocations au sein de monocristaux de diamant. Un approfondissement et des améliorations sont toutefois nécessaires pour l'obtention de plus larges superficies sans défaut. Pour cela, plusieurs pistes de recherche ont été proposées à la fin de ce chapitre.

Références du chapitre V

- [Arima 2007] Arima, Miyatake, Teraji and Ito, *Journal of Crystal Growth*, 309, 2, 145-152, 2007
- [Bennett 2010] Bennett, *Materials Science and Technology*, 26, 9, 1017-1028, 2010
- [Davies 2011] Davies, *Journal of Physics : Conference Series*, 281, 2011
- [de Theije 2000] de Theije, Roy, van der Laag and van Enkevort, *Diamond and Related Materials*, 9, 3-6, 929-934, 2000
- [Findeling-Dufour 1997] Findeling-Dufour and Gicquel, *Thin Solid Films*, 308-309, 178-185, 1997
- [Findeling Dufour 1997] Findeling Dufour, *De la mosaïque au monocristal centimétrique de diamant : étude d'un procédé de croissance homoépitaxiale par plasma micro-onde*, 1997, paris 13
- [Findeling Dufour 1998] Findeling Dufour, Gicquel and Chiron, *Diamond and Related Materials*, 7, 7, 986-98, 1998
- [Frajtag 2011] Frajtag, Samberg, El-Masry, Nepal and Bedair, *Journal of Crystal Growth*, 322, 1, 27-32, 2011
- [Giling 1985] Giling and Van Enkevort, *Surface Science*, 161, 2-3, 567-583, 1985
- [Grigorescu 2007] Grigorescu, Krogt, Hagen and Kruit, *Microelectron. Eng.*, 84, 5-8, 822-824, 2007
- [Jung 2013] Jung, Jang, Hwang, Jeong, Kim, Lee and Nam, *Journal of Crystal Growth*, 370, 0, 26-29, 2013
- [Naamoun 2013] Naamoun, Tallaire, Achard, Silva, William, Doppelt and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 2013

- [Sangwal 1987] Sangwal, Etching of Crystals, Theory, Experiment, and Application, Amsterdam: North-holland, 1987
- [Secroun 2007] Secroun, Brinza, Tardieu, Achard, Silva, Bonnin, De Corte, Anthonis, Newton, Ristein, Geithner and Gicquel, *physica status solidi (a)*, 204, 12, 4298-4304, 2007
- [Silva 2008a] Silva, Achard, Bonnin, Brinza, Michau, Secroun, De Corte, Felton, Newton and Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 17, 1067-1075, 2008a
- [Silva 2008b] Silva, Bonnin, Achard, Brinza, Michau and Gicquel, *Journal of Crystal Growth*, 310, 187-203, 2008b
- [Suihkonen 2013] Suihkonen, Ali, Pekka, Sintonen, Svensk, Sopianen, Lipsanen, Nevedomsky and Bert, *Jap. J. appl. Phys.*, 52, 01AF01, 2013
- [Svensk 2013] Svensk, Ali, Riuttanen, Törmä, Sintonen, Suihkonen, Sopianen and Lipsanen, *Journal of Crystal Growth*, 370, 0, 42-45, 2013
- [Tavakkoli 2011] Tavakkoli, Piramanayagam, Ranjbar, Sbiaa and Chong, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 29, 1, 011035-7, 2011

Conclusion générale

L'un des freins principaux au développement des applications en électronique de puissance à base de diamant monocristallin est la présence de nombreuses dislocations au sein des films épitaxiés à partir de substrats HPHT par procédé CVD. En effet, certains de ces défauts agissent comme des centres de recombinaison de porteurs de charges et réduisent considérablement la tension de claquage du matériau. Aussi, afin de réduire de manière significative la quantité de défauts au sein des cristaux élaborés, nous nous sommes fixés d'étudier leur mécanisme de formation et de propagation lors de la synthèse de monocristaux de diamant. L'enjeu de cette thèse a été de développer des stratégies permettant de limiter la présence de ces défauts et en conséquence d'être en mesure de synthétiser un film de diamant monocristallin à densité de défauts fortement réduite.

L'objet du chapitre I a tout d'abord consisté à présenter les défauts étendus (dislocations et défauts d'empilement) rencontrés dans le diamant en particulier ceux observables au sein du système de glissement $\{111\} \langle 110 \rangle$. Les types de dislocations susceptibles d'être rencontrés dans le diamant naturel ont été répertoriés. Nous avons cependant montré que pour les cas du diamant HPHT et du diamant CVD, les dislocations présentes ne se situent pas dans le plan de glissement. Cette particularité trouve son origine dans le mode de croissance de ces cristaux, dans le taux différent d'impuretés (essentiellement l'azote). En effet, lors du procédé de croissance (HPHT ou CVD) les dislocations suivent la direction de croissance afin de minimiser l'énergie nécessaire à leur propagation, alors que les dislocations liées au diamant naturel proviennent en grande partie des sollicitations mécaniques que ces cristaux subissent lorsqu'ils remontent à la surface de la Terre. De plus, nous avons noté que la présence de nombreux défauts d'empilements au sein des substrats HPHT induit une dissociation des dislocations.

Une attention toute particulière a été portée à l'origine de ces dislocations au sein des monocristaux de diamant CVD et nous a permis de dégager deux sources principales: (i) les dislocations de cœur du substrat germe (diamant naturel ou HPHT) qui se propagent à travers la couche CVD épitaxiée, (ii) et les dislocations se formant à l'interface HPHT – CVD, provenant en grande partie des étapes de polissage que l'on fait subir à ces monocristaux.

A l'interface, les types de dislocations observées correspondent généralement à des faisceaux de dislocations « coin » provenant d'un même défaut ponctuel présent à la surface du substrat HPHT et à des dislocations mixtes 45° avec la composante du vecteur de Burgers parallèle à la direction de polissage. Ainsi, au sein des monocristaux de diamant CVD épitaxiées coexistent les dislocations provenant de l'interface HPHT – couche CVD et celles présentes au cœur des substrats HPHT (présentés au Tableau I- 2), ceci explique le taux élevé de défauts étendus au sein des couches de diamant CVD.

Enfin, l'inspection des nombreuses études entreprises pour les cas du SiC et du GaN pour réduire le taux de dislocations, nous ont permis d'identifier deux techniques potentiellement applicables au cas du diamant : (i) la croissance latérale (ELOG) réalisée par masquage partiel de la surface du matériau à faire croître et (ii) l'utilisation de nano-vides obtenus par micro-structuration de la surface dont les efficacités ont été démontrées.

Dans le chapitre II, les réacteurs de dépôt de diamant (réacteur CVD de type Bell Jar), de dépôt de platine (réacteur MOCVD à injection liquide) et de gravure (ICP-RIE) ont été exposés. Les différentes techniques de caractérisation disponibles au laboratoire (DICM, MCBL, MEB, modèle de croissance) et mises en œuvre à travers des collaborations (CL, MET et biréfringence) ont été présentées.

Le chapitre III avait pour objectifs principaux la réalisation de surfaces épi-ready pour améliorer la reprise de croissance ainsi que l'étude des défauts à l'interface substrat HPHT – couche CVD. L'ensemble de ce travail a permis de lever et/ou relever plusieurs verrous scientifiques et technologiques pour obtenir des couches CVD de diamant à densité de défauts réduite.

Dans cette optique, différents traitements de surface tels que la gravure par plasma H_2/O_2 et par plasma ICP-RIE ou encore par un traitement par polissage mécano-chimique ont été étudiés.

Tout d'abord, l'optimisation du traitement par plasma H_2/O_2 a permis de définir les conditions optimales de la gravure (puissance microonde, pression et 2% d' O_2 dans le mélange gazeux H_2/O_2) et un compromis du temps de gravure de 90 minutes afin de conserver une rugosité de surface $\leq 1 \mu m$ a été défini.

Ensuite, l'utilisation des procédés par plasma ICP-RIE, nous ont permis d'améliorer l'état de surface (avec une rugosité comprise entre 20 et 50 nm) et de réduire la durée de traitements (20 à 25 minutes) comparativement à la technique par plasma H_2/O_2 . De plus, il a été démontré que la diminution de la rugosité de surface du substrat HPHT (avant croissance) associé à l'élimination totale de la couche écrouie et des rayures de polissage apporté par ce procédé ICP-RIE, permet d'obtenir des couches de diamant CVD à densité de dislocations réduite (passant typiquement de l'ordre de 10^6 à $10^4 /cm^2$). Ainsi, sans ambiguïté, une faible rugosité de surface du substrat HPHT et l'élimination complète de la couche écrouie apparaissent comme les conditions *sine qua non* à l'obtention de films de diamant monocristallins à faible quantité de défauts.

Néanmoins, ce procédé ICP n'agit pas sur les faces latérales des substrats HPHT, rendant impossible la synthèse de couches épaisses ($> 300 \mu m$) en raison du risque de rupture du cristal très élevé. Ainsi, un traitement combinant le procédé ICP-RIE (réalisé sur la face supérieure) et une gravure par plasma H_2/O_2 (sur la face arrière de l'échantillon et les faces latérales) a été proposé. Cette méthodologie s'est avérée concluante puisque des monocristaux CVD épais présentant une densité de défauts réduite (de l'ordre de 10^4 par cm^2) ont ainsi été synthétisés.

En outre, cette étude ouvre une nouvelle piste d'amélioration du procédé de traitement de surface avec la maîtrise nécessaire du polissage du diamant, que nous avons récemment entrepris avec l'achat d'une polisseuse diamant (« scaife ») et au travers d'une collaboration avec l'entreprise *Novasic* (polissage CMP).

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la morphologie des figures de gravure que nous observons habituellement sur les substrats HPHT et les couches CVD après un traitement par plasma H_2/O_2 . Le mécanisme de formation de ces défauts, à l'aide des différentes vitesses de gravure mises en jeu a ainsi été présenté. L'étude de l'évolution morphologique de deux types particuliers de figures de gravure : la FG profonde d (type a) et la FG à fond plat s (type c), a permis de relier respectivement ces défauts à des dislocations de cœur (FG d) et à des défauts ponctuels (FG s).

Une relation entre les différentes figures de gravure rencontrées dans les substrats HPHT et les couches de diamant CVD révélées après traitement par plasma H_2/O_2 et les défauts cristallins a été établie pour la première fois pour le cas du diamant. Nous pouvons ainsi répartir les FG en trois groupes distincts : (i) les FG de type a, b, e, e', f et f' appartenant à la famille des FG profondes (ou *deep*) que nous relierons à des dislocations de cœur, (ii) les FG de type c, g et g' traduisant la présence sous-jacente d'une dislocation née d'un défaut ponctuel dans la maille et (iii) enfin les FG de type d, h et h' appartenant à la famille des FG à fond plat (*shallow*) qui correspondent à l'expression de défauts ponctuels dans la maille.

Finalement, nous avons démontré en comparant la densité de figures de gravure à la densité de défauts étendus mesurés par biréfringence que la densité réelle de dislocations au sein des monocristaux de diamant homoépitaxiés est bien inférieure à la densité de FG obtenue après traitement par plasma H_2/O_2 . Aujourd'hui, les couches de diamant CVD synthétisées au LSPM atteignent une valeur proche du minimum requis pour une utilisation de ce matériau dans l'électronique de puissance (de l'ordre de 10^4 par cm^2 au lieu des 10^3 par cm^2 requis).

Pour aller plus loin, nous entreprenons l'utilisation de substrat de type IIa sur lesquels nous appliquerons les procédés mis au point dans cette thèse.

Le chapitre IV traite d'un procédé de masquage et blocage des dislocations que nous avons développé au cours de cette thèse, et qui constitue une technique nouvellement appliquée au cas du diamant. Elle vise à l'obtention de films de diamant monocristallin à faible quantité de défauts.

Dans un premier temps, la nano-métallisation des films de diamant par procédé MOCVD, et les différents paramètres de dépôt (choix du métal, épaisseur déposée) ont été présentés, puis le mécanisme de dépôt de platine à la surface des monocristaux de diamant a été exposé.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée au travail d'optimisation du recuit thermique réalisé sous plasma H_2 pour lequel nous avons démontré que la taille des nanoparticules métalliques obtenues après recuit dépendait directement de l'épaisseur initiale de dépôt ainsi que de la durée du recuit (pour une température de substrat fixée). De plus, l'utilisation d'un échantillon préalablement gravé a permis de montrer la possibilité, grâce à ce traitement de faire concorder îlots de platine et figures de gravure, en estimant préalablement la dimension moyenne des FG révélées sur la surface après traitement par

plasma H_2/O_2 . Ce procédé est rendu possible grâce au mécanisme de dépôt par MOCVD thermique (diffusion des particules métalliques vers des points de fixation) et à la plus grande adhésion du film de platine sur les défauts de surface.

Dans la troisième section, les résultats des premiers essais de reprises de croissance effectués sur ces cristaux ainsi ajourés et au moyen d'un substrat à demi-masqué ont prouvé que le film métallique discontinu ne perturbait pas la croissance homoépitaxiale du diamant.

En fin de chapitre, nous nous sommes attachés à évaluer plus précisément l'effet du masquage sélectif sur la densité de dislocations. Cette étude nous a alors permis de prouver qu'il est possible de réduire le taux élevé de défauts au moyen du procédé que nous avons développé. Les différentes observations réalisées par CL, Diamond View TM et microscopie à balayage laser ont confirmé l'impact de ce traitement sur l'inhibition de la propagation des défauts étendus au travers des couches CVD homoépitaxiées. Enfin, en se référant aux observations faites au cours du chapitre III sur les différents types de figures de gravure, nous avons montré que ce procédé est plus efficace pour réduire les FG de type a (qui sont reliés à un défaut de cœur) et pour lesquels nous observons une diminution de leur nombre d'un ordre de grandeur. Ainsi, par ce procédé, la propagation des dislocations a pu être fortement annihilée et/ou inhibée (par dissociation de la ligne de défaut ou modification de leur direction de propagation).

Le chapitre V a été consacré à l'étude de l'influence de la structuration (macro et micro) des substrats HPHT de diamant sur la propagation des dislocations au sein des couches CVD homoépitaxiées.

Dans la première partie de ce chapitre, notre attention s'est portée sur l'impact de fortes désorientation (de $3,5^\circ$ à 20°) suivant les directions [100] et [110] sur la morphologie finale des cristaux et leurs densités de défauts respectives après croissance. L'emploi des substrats biseautés de 10° suivant les directions [100] et [110] a finalement permis de vérifier l'impact de cette désorientation sur un seul et même substrat. Ainsi, le substrat biseauté de 10° suivant la direction [110] a confirmé qu'il était possible d'influencer la propagation des dislocations par désorientation. De plus, cette étude a montré qu'il était possible d'obtenir des surfaces désorientées à faible rugosité après traitement par plasma H_2/O_2 pour une désorientation suivant la direction [110]. Enfin, un modèle de croissance a également été utilisé et nous a permis de prédire l'évolution de la face désorientée. Il nous a alors montré les limites de l'utilisation de ces substrats désorientés avec l'augmentation de l'épaisseur nécessaire à déposer pour la faire disparaître.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à l'utilisation de substrats pyramidaux. Cette étude a clairement montré qu'il était possible de dévier les dislocations de la direction de croissance $\langle 100 \rangle$ vers les coins du cristal, i.e. selon la direction $\langle 110 \rangle$. L'utilisation de substrats de forme pyramidale permet ainsi d'obtenir des couches CVD homoépitaxiées avec de larges superficies à densité de défauts réduites. Néanmoins, cette technique est limitée par l'impact du front de croissance sur la propagation des dislocations au sein du matériau. Ainsi, celui-ci ramènera inexorablement les dislocations vers la direction de

croissance si l'angle θ (angle entre le secteur plat et le secteur incliné) devient inférieur à 45° comme cela a été montré par observation en cathodoluminescence.

Dans un second temps, des microstructures (micro-plots et micro-pointes) sur la surface de substrats HPHT et de couches CVD par ICP ont été réalisées. Après avoir discuté du mécanisme de croissance de ces microstructures et de leurs conditions de coalescence, nous avons procédé à des reprises de croissance pour tenter de forcer les dislocations présentes au sein des microstructures à se rencontrer.

Finalement, la réduction du taux de dislocations au sein de couches CVD homoépitaxiés a été obtenue : (i) soit en imposant une propagation des dislocations vers les coins du cristal dans le cas de la macro-structuration, (ii) soit à contrario en les faisant se rencontrer dans le but de les annihiler grâce des motifs microstructurés sur la surface.

Ces deux moyens d'investigations constituent, à ce jour, des techniques innovantes visant à réduire la densité de dislocations au sein de monocristaux de diamant. Un approfondissement et des améliorations sont toutefois nécessaires pour l'obtention de plus larges superficies sans défaut. Pour cela, plusieurs pistes de recherche ont été proposées à la fin de ce chapitre.

Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse est l'obtention de films de diamant monocristallin à faible densité de dislocations, condition sine qua non à leur utilisation dans le domaine de l'électronique de puissance. Dans un premier temps, la formation et la propagation de ces défauts étendus au sein des monocristaux de diamant ont été étudiées. Deux sources principales de dislocations ont été mises en évidence : (i) les dislocations provenant du cœur du substrat germe (diamant naturel ou HPHT) qui se propagent à travers la couche CVD épitaxiée, (ii) les dislocations provenant de l'interface HPHT-CVD. Pour éliminer les défauts de la seconde origine, un traitement de surface combinant le procédé ICP-RIE (réalisée sur la face supérieure) et une gravure par plasma H_2/O_2 (sur les faces latérales de l'échantillon) a été proposé. Des monocristaux CVD épais ($> 300 \mu m$) présentant une densité de défauts réduite (de l'ordre de 10^4 par cm^2) ont ainsi été obtenus. Afin d'éliminer les défauts de cœur, des techniques innovantes fondées d'une part sur le masquage sélectif des défauts par des particules métalliques et d'autre part sur la macro et sur la micro-structuration de surface, ont été développées. La macro-structuration de surface a démontré la possibilité de modifier la direction de propagation des dislocations vers les bords du cristal. La technique de micro-structuration ainsi que le masquage sélectif (développée et brevetée lors de cette thèse) ont montré la possibilité de faire se rencontrer les dislocations et de les annihiler, conduisant à l'inhibition de leur progression au sein du cristal CVD épitaxié.

Mots clés: diamant, dislocations, MOCVD, PECVD, traitements de surface, masquage sélectif, macro-structuration, micro-structuration

Abstract

The main objective of this PhD thesis is to obtain single crystal diamond films with low dislocation density, prerequisite to their use in the field of power electronics. At first, the formation and propagation of these extended defects into single crystal diamond were studied. Two main sources of dislocations have been identified: (i) dislocations directly originating from the substrate (natural or HPHT diamond) that thread through the CVD layer, (ii) and dislocations formed at the HPHT-CVD interface. To eliminate defects of the second origin, surface treatments combining the ICP-RIE process (carried on the upper side) and H_2/O_2 plasma etching (on the back side and on the lateral faces of the sample) were proposed. Thus, thick CVD layers ($> 300 \mu m$) with a reduced defect density (around 10^4 per cm^2) were obtained. To eliminate dislocations directly originating from the substrate, innovative techniques based on the one hand on selective masking of defects by metal particles and on the other hand by the macro and micro-structuration, were developed. Surface macro-structuration demonstrated the ability to change the direction of dislocation's propagation towards the crystal edges. Selective masking (developed and patented during this PhD thesis) and micro-structuration techniques have shown the ability to reduce dislocation density by preventing them from propagating through the CVD crystal.

Keywords: diamond, dislocations, MOCVD, PECVD, surface treatments, selective masking, macro-structuration, micro-structuration
