

Université Paris 13, Sorbonne Paris Cité

Institut Galilée

**THÈSE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS 13**

Discipline Génie des Procédés

Soutenue publiquement par

**Lahcene MEHMEL**

Le 20 décembre 2019

Sujet

**Épaississement et dopage de films de diamant  
hétéroépitaxiés sur substrats multicouches  
Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100)**

Directeur de thèse :

M. Jocelyn ACHARD

Jury

Mme. Marie-Amandine PINAULT -THAURY	Chargée de recherche-GEMaC	Rapporteuse
M. Dominique PLANSON	Professeur-INSA-Ampère	Rapporteur
M. Jean-Charles ARNAULT	Directeur de recherche-CEA	Examinateur
M. Damien FAURIE	Professeur-Université Paris 13	Examinateur
M. Jocelyn ACHARD	Professeur- Université Paris 13	Directeur de thèse
M. Riadh ISSAOUI	Maître de conférences- Université Paris 13	Co-encadrant de thèse
M. Alexandre TALLAIRE	Directeur de recherche-CNRS	Co-directeur de thèse

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

LSPM-CNRS UPR 3407, Villetaneuse



# Sommaire

Acronymes et définitions .....	6
Introduction Générale.....	9
CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART .....	13
I.1. Le carbone et ses hybridations.....	16
I.2. Le diamant, synthèse et propriétés.....	17
I.2.1. Propriétés et applications du diamant .....	19
I.2.2. Classification des diamants .....	20
I.2.3. Techniques de synthèse de diamant .....	21
I.2.3.1. Synthèse HPHT .....	21
I.2.3.2. Diamant CVD .....	22
I.2.4. Les différentes approches pour la synthèse de films de diamant .....	24
I.2.4.1. Le diamant monocristallin homoépitaxié.....	24
I.2.4.1.1. Le diamant mosaïque .....	25
I.2.4.2. Les films de diamant polycristallin.....	26
I.2.4.3. Les films de diamant hétéroépitaxiés .....	29
I.2.5. Maîtrise de la croissance de monocristaux de diamant CVD au LSPM.....	30
I.2.5.1. Influence de la température .....	30
I.2.5.2. Influence de la concentration en méthane.....	31
I.2.5.3. Influence de la puissance micro-onde (DPMO).....	32
I.3. Hétéroépitaxie du diamant.....	33
I.3.1. Quel hétérosubstrat ? .....	33
I.3.2. Synthèse sur les hétérosubstrats .....	35
I.3.2.1. Le cas du YSZ/Si : .....	37
I.3.2.2. Le cas du SrTiO <sub>3</sub> /Si.....	38
I.3.3. Domaines d'application du diamant hétéroépitaxié. ....	41
I.3.3.1. Applications en détection.....	41
I.3.3.2. Applications dans le domaine des technologies quantiques .....	43
I.3.3.3. Applications en électronique .....	43
I.4. Ingénierie des défauts dans le diamant .....	46
I.4.1. Les dislocations.....	46
I.4.1.1. Types et origines des dislocations .....	46
I.4.1.2. Impact des dislocations sur les propriétés du diamant.....	48
I.4.1.3. Stratégies de réduction de la densité des dislocations dans le diamant, cas du diamant hétéroépitaxié.....	48

I.4.2.	Ingénierie des centres colorés dans le diamant. ....	57
I.4.2.1.	Le centre NV.....	58
I.4.2.2.	Le centre SiV.....	61
I.4.2.3.	Le centre GeV.....	62
	Conclusion.....	64
	CHAPITRE II : Dispositifs et méthodes expérimentales .....	65
	Introduction .....	67
I.	Système de croissance de diamant et gravure .....	67
I.1.	Description générale .....	67
I.2.	Mesure des épaisseurs et de la vitesse de croissance .....	69
II.	Masquage et gravure .....	70
II.1.	Spin coating.....	70
II.2.	Réacteur de gravure ICP .....	70
III.	Préparation des substrats.....	73
III.1.	Nettoyage de la surface des échantillons.....	73
III.2.	Choix de la face de dépôt des substrats de diamant monocristallin.....	73
III.3.	Traitement de surface des substrats de diamant monocristallin.....	74
IV.	Caractérisation des échantillons.....	75
IV.1.	Microscope confocal à balayage Laser.....	75
IV.2.	Microscope électronique à balayage.....	76
IV.5.	Diamond View <sup>TM</sup> .....	88
	Conclusion.....	90
	CHAPITRE III : Épaissement de films de diamant hétéroépitaxié intrinsèque et dopé bore .....	91
	Introduction .....	93
I.	Étude en microscopie électronique à transmission des templates de diamant hétéroépitaxié non-dopé.....	93
II.	Impact de la morphologie et de la qualité des domaines initiaux sur l'épaissement de templates hétéroépitaxiés non-dopés .....	98
III.	Amélioration de la qualité des films épaissis par détournage des templates .....	102
IV.	Optimisation de la croissance de films de diamants hétéroépitaxiés épais et autosupportés.....	105
V.	Élargissement des hétérosubstrats .....	109
VI.	Couches de diamant hétéroépitaxié dopées bore .....	115
	Conclusion.....	120

<b>CHAPITRE IV : Ingénierie des défauts étendus et ponctuels par structuration des surfaces de diamant.....</b>	<b>122</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>124</b>
<b>I. Nanostructuration de surface du diamant par masquage au moyen d'un autoassemblage de billes .....</b>	<b>126</b>
<b>I.1. La gravure du diamant .....</b>	<b>126</b>
<b>I.2. Masquage et dépôt des billes sur diamant.....</b>	<b>130</b>
<b>I.2.1. Drop coating.....</b>	<b>131</b>
<b>I.2.2. Trempage-retrait (dip coating) .....</b>	<b>132</b>
<b>I.2.3. Spin coating.....</b>	<b>134</b>
<b>I.3. Transfert des motifs et fabrication des structures .....</b>	<b>143</b>
<b>II. Influence de la nanostructuration sur la réduction de la densité des dislocations..</b>	<b>146</b>
<b>III. Centres colorés et structuration de surface du diamant .....</b>	<b>150</b>
<b>III.1. Les centres colorés dans le diamant et leur localisation spatiale.....</b>	<b>150</b>
<b>III.1.1. Centres NV par stratégie top down .....</b>	<b>151</b>
<b>III.1.2. Centres SiV dans des nanopiliers .....</b>	<b>154</b>
<b>III.1.3. Centres GeV .....</b>	<b>156</b>
<b>IV. Macrostructuration de la surface du diamant par perçage laser .....</b>	<b>159</b>
<b>IV.1. Principe et objectifs.....</b>	<b>160</b>
<b>IV.2. Évaluation de la qualité des substrats macrostructurés.....</b>	<b>162</b>
<b>IV.3. Croissance de diamant sur substrat macrostructurés .....</b>	<b>164</b>
<b>IV.4. Évaluation de l'effet de la macrostructuration sur la présence de défauts ..</b>	<b>166</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>172</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>175</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>188</b>

## Acronymes et définitions

**AE** : Auger Electrons (électrons d'Auger)

**AFM** : Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)

**ANR** : Agence Nationale de la Recherche

**$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : l'oxyde d'aluminium hexagonal

**BC** : Bande de Conduction

**[B]** : concentration en Bore

**BE** : Bound Exciton (exciton lié)

**BE** : Backscattered Electrons (électrons rétrodiffusés)

**BEN** : Bias Enhanced Nucleation (Nucléation Assistée par Polarisation)

**BJ** : Bell Jar (cloche)

**BOE** : Buffered Oxide Etching (gravure d'oxyde tamponnée)

**BV** : Bande de Valence

**CCD** : Charge Coupled Devices

**CCE** : Collection Charges Efficiency (efficacité de collecte de charges)

**CEA** : Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives

**CL** : Cathodoluminescence

**C(PN)2** : Centrale de Proximité de Nanotechnologies de Paris Nord

**CP2M** : Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse

**CVD** : Chemical Vapor Deposition (Français : Dépôt Chimique en Phase Vapeur)

**DGA** : Direction Générale de l'Armement

**DIADEME** : DIAMond DEvelopment for Micro-Electronics.

**DMC** : Diamant et Matériaux Carbonés

**DPMO** : Densité de Puissance Micro-onde

**DTC**: Diamond Trading Company

**EELS**: Electron Energy Loss Spectroscopy (spectroscopie électronique à perte d'énergie)

**ELOG**: Epitaxial Lateral OverGrowth

**ESR** : Electron Spin Resonance (résonance de spin électronique)

**ESRF** : European Synchrotron Radiation Facility

- EPD** : End Point Detection (système de fin d'attaque)
- FE** : Free Exciton (exciton libre)
- FIB** : Focused Ion Beam (faisceau d'électrons focalisés)
- FWHM**: Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)
- GEMac** : Groupe d'Étude de la Matière Condensée
- HFCVD** : Hot Filament CVD
- HPHT** : Haute Pression Haute température
- HSQ** : Hydrogen silsesquioxane
- IBE** : Ion Beam Etching (gravure par bombardement ionique)
- INL** : Institut des Nanotechnologies de Lyon
- LCD** : Laboratoire Capteurs Diamant
- LSPM** : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux
- LPA** : Laboratoire Pierre Aigrain
- MBE** : Molecular Beam Epitaxy (Épitaxie par jets Moléculaires)
- MCBL** : Microscope Confocale à Balayage Laser (ou Confocal Laser Scanning Microscope)
- MEB** : Microscopie Électronique à Balayage (ou Scanning Electronic Microscopy)
- MET** : Microscope Électronique à Transmission
- MET-HR** : Microscope Électronique à Transmission de Haute Résolution
- MISFET**: Metal Insulator Semiconductor Field Effect transistor
- MPACVD** : Microwave Plasma Assisted CVD (Français : Dépôt Chimique en Phase Vapeur Assisté par Plasma Micro-onde)
- MPQ** : laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques
- NCD** : NanoCrystalline Diamond (diamant nanocristallin)
- NV** : Nitrogen Vacancy (complexe azote-lacune)
- PCD** : PolyCrystalline Diamond (Français : diamant polycristallin)
- PMMA** : Poly (Methyl MethAcrylate) (polyméthacrylate de méthyle)
- PNG** : Patterned Nucleation Growth
- PLD** : Pulsed Laser Deposition (Dépôt assistée par Laser aussi appelé Dépôt par Ablation Laser)
- PVD** : Physical Vapor Deposition (Dépôt Physique en Phase Vapeur)
- RF** : Radiofréquence

**RIE-ICP** : Reactive Ion Etching- Inductive Coupled Plasma (gravure ionique réactive à couplage inductif)

**SCD** : Single Crystal Diamond (Français : diamant monocristallin)

**SE** : Secondary Electrons (électrons secondaires)

**SiV** : Silicon Vacancy (complexe silicium-lacune)

**UV** : Ultra-Violet

**YSZ** : Ytria-Stabilized Zirconia (la zircone - stabilisée à l'yttrium)

**ZPL** : Zero-Phonon Line (raie d'émission à zéro phonon)

# **Introduction Générale**

Depuis sa découverte il y a de cela plus de 3000 ans en Inde, le diamant n'a cessé de susciter toutes les convoitises. Sa brillance, sa transparence et sa dureté ont toujours fasciné les joailliers qui en ont fait une pierre précieuse d'exception. Cependant, au-delà de ces caractéristiques esthétiques, sa forme cristalline constituée d'un arrangement tétraédrique d'atomes de carbone lui confère des propriétés exceptionnelles faisant de lui un matériau privilégié pour de nombreuses applications. Sa dureté extrême et sa bonne conductivité thermique sont mises à profit dans la fabrication d'outils de coupes, le polissage de matériaux durs, le revêtement de surfaces et la dissipation de la chaleur. Dans sa forme pure, le diamant est transparent de l'UV profond (225nm) jusqu'au lointain infrarouge ce qui en fait un matériau idéal pour la réalisation de fenêtres optiques. Par ailleurs, grâce à son numéro atomique ( $Z=6$ ) proche du numéro atomique moyen des tissus humains ( $Z=6.4 - 7.5$ ), le diamant est également exploité dans le domaine biomédical. Enfin, le diamant est un semi-conducteur à très large bande interdite (5,5 eV) dont la forte mobilité des porteurs de charges et le fort champ de claquage sont exploités pour la réalisation de dispositifs en électronique de puissance, même si jusqu'à présent, ces dispositifs restent à l'échelle des laboratoires.

Du fait de sa rareté, de son coût prohibitif et de la variation des propriétés des pierres, l'utilisation du diamant naturel pour des applications industrielles ne peut pas être envisagée de manière raisonnable. Pour cette raison, la synthèse du diamant constitue un défi majeur pour la communauté scientifique. Les premières expériences menées dans le domaine de la synthèse l'ont été en essayant de reproduire les conditions de croissance du diamant dans la nature, c'est-à-dire sous Haute Pression et Haute Température. Les diamants synthétisés par ce procédé sont alors nommés « **diamant HPHT** ». Puis, dans les années 70, un procédé de synthèse du diamant dans des conditions métastables a été imaginé simultanément par Eversole aux Etats-Unis et par Deyarguin en URSS. Appelé **dépôt chimique en phase vapeur (CVD)**, ce procédé permet de synthétiser du diamant à basse pression (quelques dizaines ou quelques centaines de mbar). Depuis, une multitude de techniques de synthèse ont été développées. En particulier la synthèse CVD assistée par plasma micro-onde (**MPACVD**) qui est à l'heure actuelle la méthode la mieux adaptée pour l'obtention de films de diamant de qualité cristalline qui souvent surpasse celle des cristaux naturels. Ce procédé de synthèse offre un meilleur contrôle du niveau d'impuretés résiduelles dans les cristaux, du dopage si l'on souhaite moduler la conductivité électrique de ce matériau et permet d'atteindre des vitesses de croissance supérieures à la dizaine de micromètres par heure qui permet un développement industriel. C'est ce procédé de synthèse que j'ai utilisé durant mes travaux de thèse.

Selon la nature de substrat utilisé, le dépôt CVD permet d'obtenir différents types de films. Il est ainsi possible d'obtenir du diamant **monocristallin** si l'on part de substrats de diamant lui-même monocristallin (diamant naturel, diamant HPHT ou diamant CVD). C'est ce type de diamant qui présente les meilleures propriétés et qui trouve donc son domaine d'applications pour lequel une grande pureté et une faible densité de défauts est indispensable comme l'électronique et l'optique. Néanmoins, on est ici limité par la taille des substrats initiaux qui ne dépassent pas les quelques mm<sup>2</sup>. Une alternative pour déposer du diamant sur de grandes surfaces consiste à utiliser un substrat de nature différente (silicium, molybdène, saphir etc...), qui conduit alors à l'obtention de diamant **polycristallin** qui, du fait de la présence de joints de grains, possède de moins bonnes propriétés ce qui limite son utilisation dans le domaine de l'électronique ou des technologies quantiques.

Si l'on souhaite allier grande taille et faible densité de joints de grains, une alternative existe en réalisant de l'**hétéroépitaxie**. Le diamant est alors déposé sur un empilement de différentes couches dont la dernière est bien souvent métallique, l'objectif étant d'imposer une relation d'épitaxie entre l'hétérosubstrat et le diamant. C'est dans ce cadre que ce sont déroulés mes travaux thèse, durant lesquels j'ai optimisé l'étape d'épaississement de templates hétéroépitaxiés sur un empilement Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100). Cet empilement, suivi de l'épaississement est réalisé dans le cadre du projet DiamWafel financé par l'ANR et la DGA. Ce projet a pour finalité de fournir un wafer de diamant hétéroépitaxié de qualité électronique pour la fabrication de composants type diodes Schottky (verticales ou pseudo-verticales) présentant une taille supérieure au cm<sup>2</sup> de manière à montrer la potentialité d'un développement industriel.

Le consortium DiamWafel réunit cinq laboratoires de recherches français qui sont : (i) l'INL pour le dépôt de la couche de SrTiO<sub>3</sub> sur Si (100) par MBE, (ii) le CEA pour le dépôt de la couche d'iridium par PVD et l'hétéroépitaxie d'une fine couche diamant (quelques microns) sur le substrat par CVD, (iii) le LSPM pour l'épaississement intrinsèque et dopé bore des hétérosubstrats, (iv) le GEMaC pour la caractérisation fine du matériau et le dopage phosphore des films, (v) l'institut Néel pour la réalisation des composants de type diode Schottky et leur caractérisation électrique.

Ainsi, l'enjeu principal de mon travail consistait à optimiser et maîtriser les conditions de croissance permettant de synthétiser des films de diamant hétéroépitaxié épais intrinsèque et dopé au bore possédant une bonne qualité cristalline. Ma démarche a ainsi été d'adapter les conditions de croissance du diamant CVD monocristallin déjà bien maîtrisées au sein de l'équipe DMC du LSPM pour l'épaississement des hétérosubstrats. À l'issue de cette étape, le 2<sup>ème</sup> objectif de mon travail a été de travailler sur l'amélioration de la qualité des films, notamment en réduisant la densité de dislocations qui est connue pour être très élevée dans ce type de matériau, en développant des stratégies de croissance particulières. C'est l'ensemble de ces travaux de thèse qui est présenté dans ce manuscrit qui se décompose en 4 chapitres.

Le premier a été consacré à l'état de l'art de la croissance de diamant CVD de haute qualité cristalline. Je me suis plus particulièrement focalisé sur les procédés de synthèse par CVD assisté par plasma micro-onde pour la synthèse de diamant hétéroépitaxié, pour lequel je présente également les propriétés et les applications potentielles. Dans une dernière partie, je me suis également intéressé aux techniques d'ingénierie des défauts étendus et ponctuels dans le diamant CVD appliquées au diamant hétéroépitaxié.

Le deuxième chapitre décrit les dispositifs et les techniques expérimentales utilisées dans ma thèse. Après la description du réacteur de dépôt utilisé pour l'épaississement des couches diamant et du réacteur de gravure ICP-RIE utilisé dans la structuration du diamant, je décris également les principes théoriques des techniques de caractérisations qui ont servi à qualifier les films obtenus. Ces caractérisations ont été réalisées soit au LSPM soit par nos collaborateurs du projet DiamWafel.

Le troisième chapitre est centré sur l'optimisation des conditions de croissance du diamant CVD appliquées à l'épaississement des templates hétéroépitaxiés. Il contient également une présentation des techniques développées pour améliorer la qualité cristalline des films déposés adoptées pendant ma thèse, telles que la mise en forme des templates de manière à limiter leur délamination et la gestion thermique de l'arrêt des dépôts.

Le dernier chapitre est consacré aux techniques de structuration du diamant développées durant ma thèse, à savoir la microstructuration par un réseau de trous micrométriques réalisés par perçage laser et la nanostructuration par lithographie colloïdale. Ces deux techniques ont ensuite été mises en œuvre plus spécifiquement pour l'ingénierie des défauts étendus et ponctuels dans le diamant. En particulier, elles ont été utilisées pour réduire la densité de dislocations de films de diamant hétéroépitaxié. J'ai enfin montré en fin de manuscrit, que la méthode de nanostructuration était également très prometteuse pour la réalisation de structures dopées avec des centres colorés tels que les centres NV, SiV et GeV.

# **CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART**

# Sommaire

CHAPITRE I : ÉTAT DE L'ART.....	13
I.1. Le carbone et ses hybridations.....	16
I.2. Le diamant, synthèse et propriétés.....	17
I.2.1. Propriétés et applications du diamant .....	19
I.2.2. Classification des diamants.....	20
I.2.3. Techniques de synthèse de diamant .....	21
I.2.3.1. Synthèse HPHT .....	21
I.2.3.2. Diamant CVD.....	22
I.2.4. Les différentes approches pour la synthèse de films de diamant .....	24
I.2.4.1. Le diamant monocristallin homoépitaxié .....	24
I.2.4.1.1. Le diamant mosaïque.....	25
I.2.4.2. Les films de diamant polycristallin.....	26
I.2.4.3. Les films de diamant hétéroépitaxiés .....	29
I.2.5. Maitrise de la croissance de monocristaux de diamant CVD au LSPM.....	30
I.2.5.1. Influence de la température .....	30
I.2.5.2. Influence de la concentration en méthane .....	31
I.2.5.3. Influence de la puissance micro-onde (DPMO) .....	32
I.3. Hétéroépitaxie du diamant.....	33
I.3.1. Quel hétérosubstrat ? .....	33
I.3.2. Synthèse sur les hétérosubstrats .....	35
I.3.2.1. Le cas du YSZ/Si :.....	37
I.3.2.2. Le cas du SrTiO <sub>3</sub> /Si.....	38
I.3.3. Domaines d'application du diamant hétéroépitaxié.....	41
I.3.3.1. Applications en détection .....	41
I.3.3.2. Applications dans le domaine des technologies quantiques .....	43
I.3.3.3. Applications en électronique .....	43
I.4. Ingénierie des défauts dans le diamant .....	46
I.4.1. Les dislocations.....	46
I.4.1.1. Types et origines des dislocations .....	46
I.4.1.2. Impact des dislocations sur les propriétés du diamant .....	48
I.4.1.3. Stratégies de réduction de la densité des dislocations dans le diamant, cas du diamant hétéroépitaxié .....	48

<b>I.4.2. Ingénierie des centres colorés dans le diamant. ....</b>	<b>57</b>
<b>I.4.2.1. Le centre NV.....</b>	<b>58</b>
<b>I.4.2.2. Le centre SiV .....</b>	<b>61</b>
<b>I.4.2.3. Le centre GeV.....</b>	<b>62</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>64</b>

## Introduction

### I.1. Le carbone et ses hybridations

La répartition électronique du carbone à l'état fondamental et ses hybridations ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ) lui confèrent différentes formes cristallographiques : graphène, graphite, diamant, nanotubes de carbone, fullerènes ...etc.

À l'état fondamental, les électrons du carbone se répartissent selon la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Cependant, cette configuration ne correspond pas toujours à toutes les géométries des molécules carbonées. Par exemple, le méthane présente 4 liaisons carbonées identiques, ce qui n'est pas conforme à la configuration fondamentale. Pour pallier ce problème, les électrons de la couche de valence se déplacent dans les orbitales vacantes pour donner une nouvelle configuration. Ce phénomène est appelé hybridation.

Dans le cas du carbone il existe trois hybridations possibles :

#### Hybridation $sp$

Cette hybridation correspond à la combinaison d'une orbitale  $s$  et d'une orbitale  $2p$ , ce qui conduit à deux orbitales hybrides  $sp$ . On retrouve ce cas de figure dans la molécule de l'acétylène qui associe deux carbones hybridés  $sp$ .

#### Hybridation $sp^2$

L'hybridation  $sp^2$  résulte de la combinaison de l'orbitale  $2s$  et de deux orbitales  $2p$  formant ainsi trois orbitales hybridées  $sp^2$ . Le recouvrement de ces orbitales forment des liaisons  $\sigma$ , tandis que les deux orbitales non touchées par l'hybridation forment des liaisons  $\pi$ . Dans le cas de cette hybridation, les atomes de carbone forment des structures planes (ex : feuillets de graphène).

On trouve aussi cet exemple d'hybridation dans la molécule de l'éthylène, mais également dans le graphite qui représente la forme du carbone la plus abondante sur terre.

#### Hybridation $sp^3$

L'hybridation  $sp^3$  se forme suite au déplacement de l'un des électrons de l'orbitale  $2s$  dans l'orbitale vacante  $2p$ . Ce type d'hybridation nous intéresse particulièrement parce qu'elle correspond au diamant.

Les trois types d'hybridations du carbone sont résumés et illustrés dans le schéma de la **Figure I.1**.

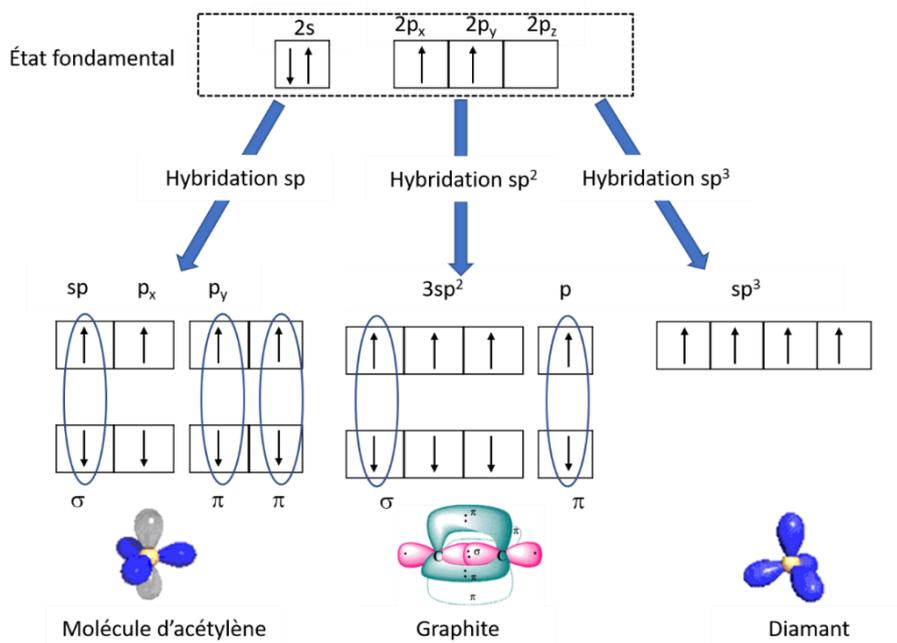


Figure I.1: schéma des différentes hybridations du carbone.

## I.2. Le diamant, synthèse et propriétés

Le diamant est la forme métastable du carbone aux conditions de température et de pression ambiantes. L'hybridation  $sp^3$  lui confère des propriétés extrêmes telles qu'une excellente résistance mécanique et une grande conductivité thermique, permettant ainsi son utilisation pour le polissage de matériaux durs ou pour évacuer les chaleurs importantes dans certaines applications. Sa structure cristalline lui permet également de résister à des environnements très agressifs (acides, rayonnements radioactifs...). Enfin, grâce à son numéro atomique ( $Z=6$ ) proche de celui des tissus humains ( $Z=6.4 - 7.5$ ), le diamant peut être exploité dans le domaine biomédical.

Dans sa forme pure, le diamant est complètement transparent depuis l'UV profond (225 nm) jusqu'au large infra-rouge. Par conséquent, il représente un excellent candidat pour la réalisation de fenêtres optiques. Enfin, le diamant est également connu pour sa large bande interdite (5.5 eV) et ses mobilités de porteurs élevées ce qui lui confère de bonnes propriétés pour développer des applications dans le domaine de l'électronique de puissance.

Les atomes de carbone sont organisés en réseau cubique faces centrées avec un paramètre de maille  $a = 3.56 \text{ \AA}$ . La structure cristalline du diamant peut être schématisée par deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés, décalés l'un de l'autre de  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}) \times a$ , avec une distance de  $1.54 \text{ \AA}$  entre deux atomes voisins (cf. **Figure I.2**).

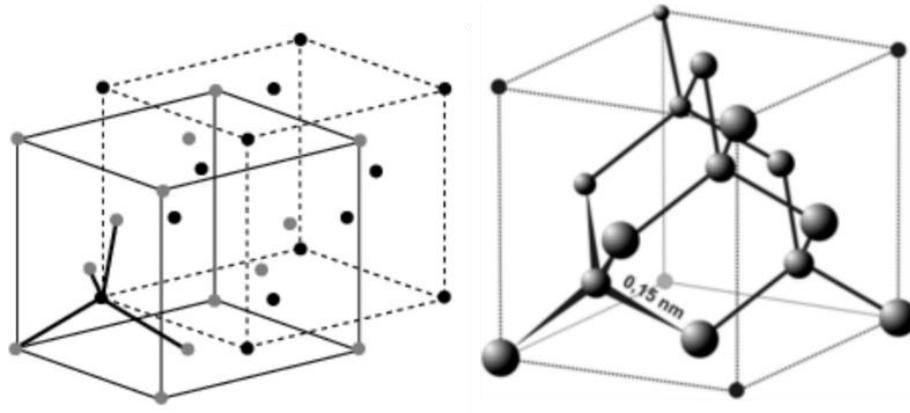


Figure 1.2: maille du diamant.

L'analyse du diagramme de phase de carbone (voir **Figure I.3**) montre qu'on peut synthétiser le diamant dans des conditions de pression et de température très différentes, conduisant ainsi au développement de deux procédés distincts. Le premier est un procédé Haute Pression Haute température (HPHT). Cette technique consiste à mettre le carbone dans des conditions thermodynamiques dites « les plus stables », à haute température et à haute pression. Elles correspondent à la zone orange et à la zone en vert foncé sur le diagramme. Pour la zone verte, l'utilisation d'un catalyseur métallique tel que le cobalt, le fer ou le nickel, permet d'abaisser la pression et la température permettant la formation du diamant. Le deuxième consiste à synthétiser le diamant à partir de réactions chimiques en phase vapeur (désigné par l'acronyme anglais CVD – Chemical Vapor Deposition) dans des conditions dites « métastables » (zone jaune) à une température plus modérée comparée au procédé précédant et à une pression réduite par rapport à l'atmosphère. Ces deux procédés seront décrits plus en détail dans la suite du manuscrit.

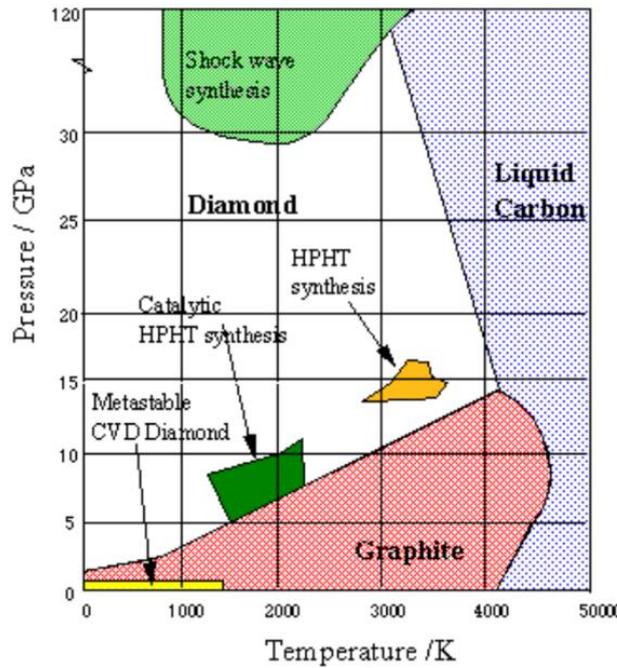


Figure I.3: diagramme de phase du carbone [1].

### I.2.1. Propriétés et applications du diamant

Avec une dureté knoop de l'ordre de  $10000 \text{ kg/mm}^2$  [2], le diamant est le matériau naturel le plus dur que l'on connaisse. Il est d'ailleurs utilisé pour produire des instruments de découpe et de polissage [3]. Pour ce type d'utilisation, la pureté du diamant n'est pas critique et la synthèse HPHT reste alors plus rapide et plus rentable.

L'exploitation des propriétés du diamant dans le domaine de l'optique [4] nécessite une grande pureté. Plus le cristal contient d'impuretés (principalement l'azote), plus il absorbe la lumière. À titre d'exemple, un monocristal de type *Ia* est transparent jusqu'à l'UV profond (225 nm) alors qu'un cristal *Ib* contenant de l'azote et absorbe la lumière jusque dans le visible [5].

L'électronique de puissance est un autre domaine d'application du diamant. En effet, compte-tenu de sa large bande interdite (5,5 eV) associée à la forte mobilité des porteurs de charge et de sa conductivité thermique très élevée (quatre fois supérieure à celle du cuivre à température ambiante), le diamant constitue un matériau de choix pour le développement de composants élémentaires tels que les diodes Schottky.

Enfin, son inertie chimique et sa grande résistance aux radiations sont des propriétés recherchées pour travailler dans les milieux agressifs.

D'autres propriétés sont explorées pour des applications dans bien des domaines et ces différentes propriétés sont présentées dans le **Tableau I.1**.

Matériaux	Diamant
Température de fusion (K)	3773
Coefficient de dilatation thermique ( $K^{-1}$ )	$1.10^{-6}$
Conductivité thermique ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )	2200
Densité à 300K ( $g.cm^{-3}$ )	3,51
Bande interdite (eV)	5,5
Mobilité des électrons à 300 K ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	4500
Mobilité des trous à 300K ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	3400
Energie d'ionisation (avec le bore comme donneur) (eV)	0.38

Tableau I.1: propriétés intrinsèques du diamant [6].

### I.2.2. Classification des diamants

Une classification des diamants a été établie à partir de la nature et de la quantité d'impuretés qu'ils contiennent. Les impuretés principales qui sont prises en compte pour cette classification sont le bore et l'azote. Les cristaux contenant des impuretés d'azote sont de classe I, alors que ceux qui n'en contiennent pas sont de classe II. En ajoutant le facteur quantité à ces deux classes on définit 4 types de diamant :

- ✓ Type *Ia* (98% des diamants naturels) : cristaux contenant des impuretés d'azote en agrégats qui leur confèrent une couleur jaune pâle.
- ✓ Type *Ib* : d'une couleur allant du jaune intense au brun, ils contiennent de grandes quantités d'azote (100 à 1000 ppm) en sites substitutionnels et constituent la majorité des diamants synthétiques HPHT. Du fait de leur large disponibilité à des coûts raisonnables, c'est ce type de substrats provenant de la société Sumitomo Electric Industries que nous avons utilisé durant ma thèse.
- ✓ Type *IIa* (très rares dans la nature) : d'une grande pureté, ils contiennent moins de 2ppm d'azote. Ils ont la plus forte conductivité thermique.
- ✓ Type *IIb* : ils contiennent très peu d'azote, mais ont incorporé du bore qui leur donne une coloration bleue et une conductivité électronique de type p.

Les différentes classes sont illustrées dans la **Figure I.4**.

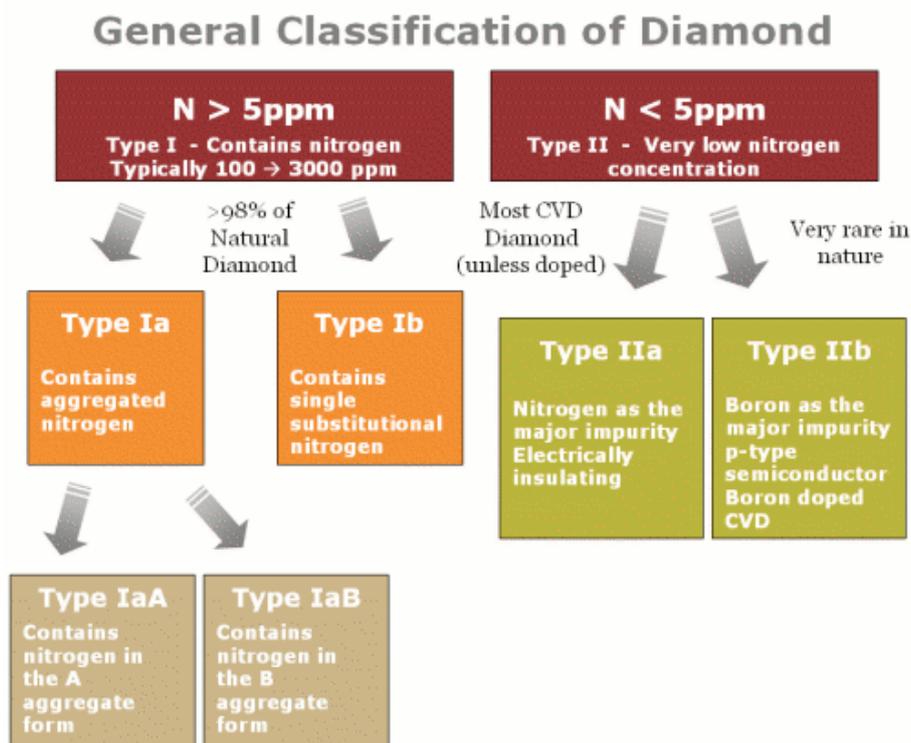


Figure I.4: différentes classes de diamant selon la concentration en azote [4].

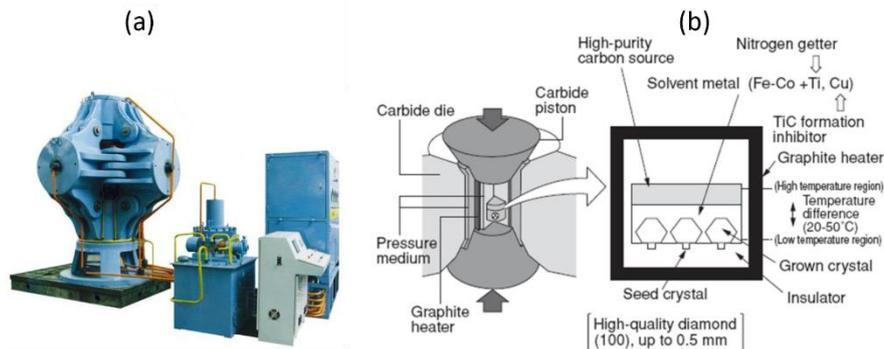
### I.2.3. Techniques de synthèse de diamant

Le domaine d'application du diamant dépend fortement de ses propriétés, de sa qualité mais aussi de sa disponibilité. La fabrication de dispositifs industriels nécessite, entre autres, l'utilisation de cristaux avec des propriétés reproductibles et une grande disponibilité à bas coût, ce qui n'est pas le cas des cristaux naturels du fait de leur variabilité. Pour répondre à ces exigences, les chercheurs ont développé différentes méthodes pour synthétiser le diamant. La synthèse peut être réalisée soit à haute pression et haute température pour reconstituer les conditions de formation sous le manteau terrestre (diamant HPHT), soit à basse pression dans des conditions hors équilibre thermodynamique pour la synthèse CVD.

#### I.2.3.1. Synthèse HPHT

Pour synthétiser le diamant, les scientifiques ont commencé par imiter la nature et reproduire le processus de croissance de diamant sous haute pression et haute température. Son développement a été attribué en 1955 à F. P. Bundy et à ses collaborateurs de la société *General Electric*. La technique HPHT consiste à dissoudre le carbone (graphite ou cristaux de diamant) dans un solvant (Co, Ni, Fe). Pour se faire, le carbone et le solvant sont chauffés à de très hautes températures (>1500 °C) et compressés à l'aide d'une pression hydraulique (50000 bars) [7].

Les diamants obtenus par ce procédé ont la particularité de présenter, dans la majorité des cas, une grande quantité d'impuretés en azote résultant de la porosité et grande surface spécifique des précurseurs de départ (en général des poudres), ce qui leur confère une coloration jaune. En plus de la contamination par l'azote, ces diamants peuvent contenir également des impuretés de Co et de Ni liées au catalyseur utilisé. Le dispositif expérimental utilisé en HPHT est illustré dans la **Figure I.5**. De ce fait, ce type de diamant est principalement utilisé dans l'élaboration d'outils de coupe et de polissage où seules les propriétés mécaniques extrêmes sont mises à profit. Ils sont également largement utilisés comme substrats de base pour la croissance de diamant monocristallin par CVD. Notons enfin que plus récemment, ces procédés de synthèse ont très largement été optimisés et permettent d'obtenir des cristaux de dimensions centimétriques de type *Ila* et ce, avec des densités de défauts étendus, proches de zéro [8-10]. Néanmoins, le prix de ces substrats, même s'ils sont d'excellente qualité, reste prohibitif, ce qui freine considérablement leur utilisation pour le développement d'application ou la synthèse de cristaux par procédé CVD.



**Figure I.5:** image d'un modèle d'une presse hydraulique utilisée pour la synthèse de diamant HPHT (a)[11]. Schéma d'une presse HPHT (b) [12].

### I.2.3.2. Diamant CVD

Apparu dans les années 50 et développé par Eversol et al. [13], le procédé CVD permet de synthétiser du diamant à des pressions inférieures à la pression atmosphérique et à des températures relativement basses ( $<1000^{\circ}\text{C}$ ) comparativement aux procédés HPHT. Cette méthode consiste à amener un mélange gazeux constitué d'espèces carbonées et d'une grande quantité d'hydrogène moléculaire dans une enceinte sous vide puis à l'activer pour le rendre chimiquement réactif, cette activation pouvant se faire de différentes manières. La plus classique est l'activation thermique qui peut être réalisée selon plusieurs moyens. Par exemple, en utilisant des filaments de tungstène chauffés à haute température ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ). On parle alors de HFCVD (Hot Filament CVD) [14]. Cette technique présente l'avantage de pouvoir revêtir de larges surfaces à bas coût mais souffre de vitesses de croissance réduites et d'une

contamination élevée par des résidus métalliques issus des filaments. Il est aussi possible d'utiliser une torche oxyacétylénique ( $C_2H_2 + O_2$ ) [15]. L'inconvénient de cette technique réside d'une part dans le contrôle de l'environnement gazeux (contamination par l'azote) et d'autre part dans la taille limitée des surfaces traitées. Un autre moyen de transférer de l'énergie à la phase gazeuse consiste à utiliser une source micro-onde. Dans ce cas, on parle alors de MPACVD (Microwave Plasma Assisted CVD) dans laquelle l'activation entraîne le transfert d'énergie vers le gaz par collisions élastiques ou inélastiques via les électrons.

L'activation du mélange gazeux conduit à la formation de radicaux méthyles  $CH_3^*$  et d'hydrogène atomique  $H^*$  nécessaires à la croissance du diamant [16]. Il est extrêmement important que le mélange gazeux contienne la plus grande quantité possible d'hydrogène atomique, cette espèce servant à graver les phases non-diamant et à former les liaisons  $sp^3$  du carbone. Environ 10000 atomes d'hydrogène sont nécessaires pour l'incorporation d'un seul atome de carbone dans le réseau diamant [17, 18]. C'est en partie pour cette raison que les procédés MPACVD sont préférentiellement utilisés pour la synthèse de diamant CVD. L'utilisation d'une source micro-onde pour activer le gaz permet d'obtenir des températures de gaz pouvant aller jusqu'à  $3500^\circ C$  [19] et de produire ainsi de manière très efficace de l'hydrogène atomique avec des pourcentages de dissociation voisins de 20-30 % lorsque la densité de puissance microonde atteint plusieurs dizaines de  $W.cm^{-3}$  [20]. Ainsi, des vitesses de croissance raisonnablement élevées peuvent être atteintes (jusqu'à  $22 \mu m/h$ ) et des films de diamant monocristallin avec des taux d'impuretés en azote inférieurs au ppb peuvent être obtenus [21, 22]. Par ailleurs, la possibilité d'un contrôle précis de la composition gazeuse permettant un dopage, en font une technique majeure pour la croissance de diamant dit de « qualité électronique » [23, 24]. Le schéma de principe de cette technique est illustré dans la **Figure I.6**.

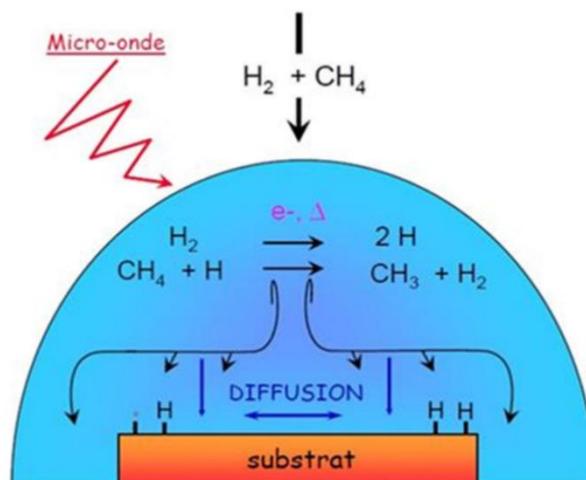


Figure I.6: schéma d'un plasma micro-onde  $H_2/CH_4$  avec une partie des réactions mises en jeu dans la synthèse de diamant par la méthode CVD [25].

## I.2.4. Les différentes approches pour la synthèse de films de diamant

Selon la nature du substrat utilisé lors de la croissance, la synthèse CVD permet d'obtenir différents types de films de diamant.

### I.2.4.1. Le diamant monocristallin homoépitaxié

Ce type de diamant est obtenu en utilisant un substrat de diamant monocristallin qui peut être soit un diamant naturel, soit un diamant préalablement synthétisé par la méthode HPHT ou par la méthode CVD. On parle alors d'homoépitaxie.

Un des inconvénients majeurs du diamant monocristallin, réside dans le prix des substrats qui peut s'avérer très élevé. Ce prix augmente exponentiellement avec l'augmentation de la taille des substrats, il faut compter environ 150 euros pour un substrat HPHT de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  et environ 1000 euros pour un substrat HPHT *Ib* de  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  multi-secteurs commercialisés par l'entreprise *Element six Ltd*.

À l'heure actuelle la surface classique disponible sur le marché varie entre  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  et  $8 \times 8 \text{ mm}^2$  même si des échantillons de l'ordre du  $\text{cm}^2$  ont déjà été obtenus [26, 27]. La **Figure I.7** montre un exemple d'un film CVD homoépitaxié synthétisé au LSPM à partir d'un substrat HPHT de dimension  $3 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^3$ , et à partir duquel un film de diamant autosupporté de  $500 \mu\text{m}$  d'épaisseur a pu être obtenu après séparation du substrat par découpe laser et polissage.

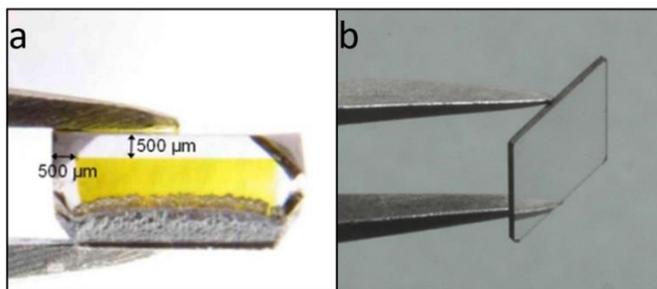


Figure I.7: film de diamant monocristallin d'épaisseur  $500 \mu\text{m}$  déposé sur un substrat d'épaisseur  $1.5 \text{ mm}$  et d'une surface de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  (a). Film autosupporté d'épaisseur  $500 \mu\text{m}$  obtenu après enlèvement du substrat par découpe laser et polissage (b).

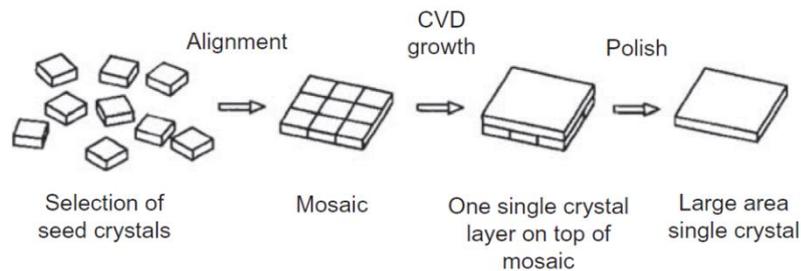
Des études existantes dans la littérature montrent la possibilité d'élargir la surface des dépôts homoépitaxiés en modifiant les conditions de croissance et en particulier la concentration en méthane et/ou la puissance micro-onde. Récemment, une étude effectuée dans notre laboratoire a mis en évidence la possibilité du dépôt d'une couche CVD monocristalline dopé bore sur une surface de  $18 \text{ mm}^2$  en partant de substrat HPHT de  $9 \text{ mm}^2$  de surface [27]. Néanmoins cette voie d'élargissement nécessite le dépôt de couches très épaisses et par

conséquence des temps de dépôt augmentés. Une alternative existe dans le diamant mosaïque décrit dans le paragraphe suivant.

#### 1.2.4.1.1. Le diamant mosaïque

Le principe de cette technique, développée au début des années 1990 [28-30], consiste à faire croître du diamant sur deux ou plusieurs substrats déposés les uns à côté des autres et préalablement polis et orientés cristallographiquement, de manière à obtenir un ensemble appelé mosaïque.

Les substrats peuvent être soit positionnés et maintenus en place avant dépôt à l'aide d'un liquide tensio-actif qui s'évapore par la suite pendant la croissance CVD [31, 32], soit rapprochés et collés sur des wafers silicium par des dépôts de couches de nickel ou d'or sur les faces latérales des substrats [33]. À la fin du dépôt, le film CVD est séparé des substrats puis poli pour obtenir une couche de diamant monocristallin autosupportée. Le schéma du dépôt mosaïque est illustré dans la **Figure I.8**.



*Figure I.8: schéma du procédé de croissance de diamant mosaïque. Les étapes sont dans l'ordre : sélection des substrats, alignement des substrats, dépôt CVD, séparation du film CVD des substrats et polissage de la couche CVD. Le schéma a été adapté à partir de la publication référencée [34].*

L'une des limitations majeures du diamant mosaïque concerne les discontinuités qui se forment aux interfaces entre les substrats. Ces discontinuités engendrent des dislocations et des contraintes dans la couche finale, réduisant ainsi la qualité de ces films. L'alignement, la hauteur et la préparation des faces latérales des substrats sont aussi des paramètres importants à prendre en compte pour l'obtention de films monocristallins continus. L'effet de cet ensemble des paramètres a été étudié par Findeling-Dufour et al. [32]. Il a ainsi été montré qu'un espacement des substrats supérieur à 20  $\mu\text{m}$  engendre des discontinuités dans le film et qu'un désalignement supérieur à 2 degrés des faces latérales peut avoir des effets drastiques sur la qualité du film.

Un deuxième inconvénient des dépôts mosaïques réside dans la création de contraintes dans les films au moment de la séparation de la couche CVD des substrats par découpe laser

et/ou polissage. Le stress ainsi généré peut entraîner la cassure des films. Pour pallier ce problème, une des solutions utilisées est le « lift-off ». L'idée est de créer dans les substrats initiaux, une couche de graphite sous la surface par bombardement ionique. Après dépôt et formation de la mosaïque, les substrats sont séparés par gravure électrochimique de la couche de graphite [35]. Des surfaces allant jusqu'à  $4 \times 6 \text{ cm}^2$  de diamant mosaïque ont été obtenues par Yamada et al. [36]. Le dépôt a été effectué sur 24 substrats CVD de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  alignés. L'épaisseur du film déposé était de  $1.8 \text{ }\mu\text{m}$ .

Notons enfin que le coût de production augmente très fortement avec l'augmentation en taille des films qui demande un plus grand nombre de substrats et multiplie les étapes intermédiaires. Notamment les étapes de séparations des couches et le polissage associé.

#### I.2.4.2. Les films de diamant polycristallin

Pour pouvoir déposer du diamant sur de plus grandes surfaces, il est possible d'utiliser des substrats de nature différente à celle du diamant tels que le Si ou le molybdène...etc. Les films de diamant ainsi synthétisés sont alors polycristallins. Chaque grain de diamant présente une orientation aléatoire et croît de façon colonnaire selon le modèle de croissance d'évolution sélective de Van Der Drift [37] (cf. **Figure I.9**).

Afin de minimiser les contraintes à l'interface (film-substrat), le substrat doit avoir un facteur d'expansion thermique le plus proche possible de celui du diamant ( $1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Le silicium est majoritairement utilisé pour ce type de croissance, ce matériau présentant le meilleur compromis en termes de prix.

Le diamant polycristallin est généralement utilisé dans diverses applications telles que la production de fenêtres optiques pour les lasers de grande puissance, pour la détection de rayonnements et pour le revêtement des outils de coupe. Néanmoins, compte tenu de la rugosité de surface importante liée au mode de croissance sélectif, des étapes de polissage sont indispensables pour le développement de ces applications et renforcent le prix des dispositifs obtenus.

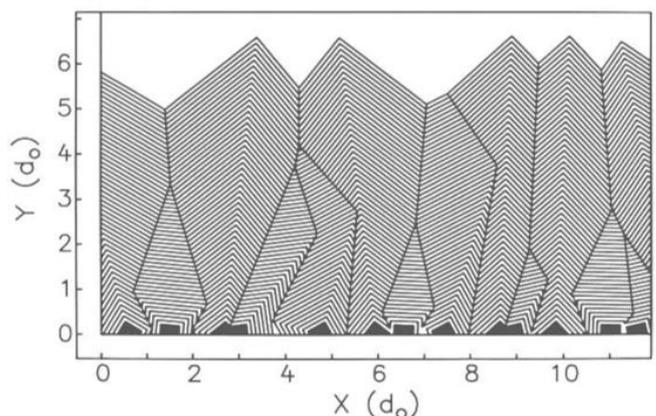


Figure 1.9: coupe d'un film de diamant polycristallin [38].

Un comparatif des propriétés mécaniques, optiques, thermiques et électroniques entre le diamant monocristallin et polycristallin est donné dans le **Tableau I.2**:

Propriétés		Diamant Polycristallin	Diamant Monocristallin
<b>Taille</b>	Usuelle	2 à 4 pouces	4×4 mm <sup>2</sup>
<b>Mécaniques</b>	Dureté (GPa)	81 [4]	95 – 131 [39]
	Résistance à la compression (GPa)	1 - 1.4	2.8 [4]
	Module élastique (GPa)	900-980 [40]	1050 [4]
<b>Optiques</b>	Transparence (nm)	225 - 500 à 2500	225 - 500 à 2500
<b>Thermiques</b>	Conductivité thermique à 300K W.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	2200 [41]	2500 [42]
	Coefficient de dilatation à 300K	1×10 <sup>-6</sup>	1×10 <sup>-6</sup>
<b>Électroniques</b>	Résistivité électrique Ω.cm	10 <sup>15</sup> [43]	10 <sup>15</sup> -10 <sup>16</sup> [42]
	Champ de claquage MV.cm <sup>-1</sup>	1.5- 4 [44]	10 [45]
	Mobilité des électrons cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> . S <sup>-1</sup>	10 – 30 [46]	4500 [47]
	Mobilité des trous cm <sup>2</sup> .V <sup>-1</sup> . S <sup>-1</sup>	30 – 40 [48]	3400 [47]

Tableau I.2: comparaisons des propriétés physiques du diamant polycristallin et diamant monocristallin.

Avant l'étape de croissance, les substrats doivent néanmoins être prétraités afin de créer des sites de germination qui peuvent être réalisés de plusieurs manières :

#### i. Prétraitement mécanique : germination par abrasion

Cette méthode était utilisée dans les premières synthèses de diamant CVD dans les années 1980 [49, 50]. Le principe de cette technique consiste à rayer les substrats pour créer des défauts

de surface servant par la suite de sites de germination. La rayure peut être effectuée en utilisant un disque abrasif ou par l'immersion du substrat dans une solution de poudre abrasives. Dans ce dernier cas, l'ensemble solution de poudre-substrat est plongé dans un bain ultrasonique. En contact avec la surface des substrats, les particules abrasives génèrent une topographie propice à la germination du diamant. Cette technique permet d'obtenir des densités de nucléation de  $10^7$  à  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [51].

Les particules abrasives utilisées sont généralement : le nitrure de bore, le carbure de silicium, le carbure de bore ou l'alumine. Mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec des poudres diamant [52]. En effet, en plus de créer des sites de germinations par rayure, des nanograins de diamant résiduel restent accrochés à la surface des substrats et forment par conséquence des sites de germination supplémentaires. Lorsque l'abrasif utilisé est une poudre de diamant, on parle alors de phénomène d'ensemencement (seeding en anglais) [53]. Efficace et facile à mettre en œuvre, la technique de seeding par poudre de diamant est utilisée dans notre laboratoire pour la croissance de diamant CVD nanocristallin et polycristallin.

#### **ii. Ensemencement par dispersion de poudres nanométriques**

L'ensemencement par dispersion de poudre consiste à enduire des grains de diamant à la surface des substrats par dispersion d'une solution colloïdale de particules de diamant de tailles nanométriques ( $>10\text{nm}$ ). Cette méthode permet d'atteindre des densités de nucléation supérieures à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [54-56].

La dispersion de la suspension peut se faire soit par étalement-évaporation par centrifugation (spin coating), soit par dépôt d'une goutte de la solution suivie de son évaporation (drop coating), soit par trempage-retrait du substrat dans la solution (dip coating). Au LSPM nous utilisons la méthode d'ensemencement par spin coating. Cette technique a l'avantage d'assurer une homogénéité de dispersion des particules diamant sur de larges substrats plats (jusqu'à 15 cm de diamètre) même si elle souffre malgré tout de certains problèmes tels que les effets de bords lorsque les substrats ne sont pas circulaires.

#### **iii. La nucléation assistée par polarisation (BEN pour Bias Enhanced Nucleation en anglais)**

Contrairement à la germination par abrasion et l'ensemencement par dispersion de poudre, la nucléation assistée par polarisation est appliquée *in situ*, juste avant la croissance CVD. Le principe du BEN consiste à appliquer une différence de potentiel entre le porte substrat et une contre-électrode qui permet d'accélérer les ions du plasma et bombarder la surface du substrat, créant ainsi des sites de nucléation.

Découverte en 1990 par Yugo et al.[57], cette technique permet, en appliquant un potentiel négatif de quelques centaines de volts sur le porte-substrat pendant une durée de 2 à 15 minutes, d'obtenir des densités de nucléation de  $10^{10}$  à  $10^{11}$   $\text{cm}^{-2}$  sur des substrats de silicium. Schreck et al. [58] ont démontré que lors de la polarisation, une double décharge se forme au-dessus de l'échantillon et que c'est une partie de cette double décharge, appelée gaine cathodique, qui engendre l'accélération des espèces carbonées positives du plasma vers la surface de l'échantillon. Le principe de la méthode est illustré dans **Figure I.10**.

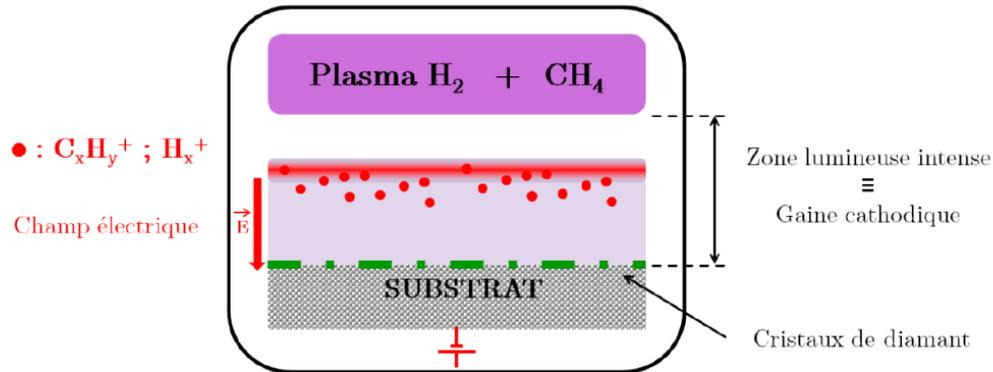


Figure I.10: principe de la nucléation assistée par polarisation développée par Yugo [59].

Le principal avantage du BEN est que c'est la seule technique d'ensemencement qui permet de créer une relation d'épitaxie entre les cristaux du diamant et la surface du substrat [60, 61]. On parle alors d'hétéroépitaxie. Cette technique est utilisée par nos partenaires du CEA dans le projet DiamWafel pour créer les premiers nucléi de diamant sur les hétérosubstrats Ir/SrTiO<sub>3</sub> avant la croissance CVD.

#### I.2.4.3. Les films de diamant hétéroépitaxiés

Malgré ses propriétés exceptionnelles, en l'absence d'un substrat large, la taille des échantillons de diamant monocristallin reste un verrou technologique fort pour son utilisation à plus large échelle. Le diamant polycristallin ne connaît pas cette limitation mais la présence des joints de grains limite ses propriétés. Pour allier bonne qualité cristalline et grande surface de dépôt, la technique d'hétéroépitaxie est maintenant explorée et étudiée depuis plusieurs années. Tout comme dans le cas du diamant polycristallin, cette technique consiste à créer à la surface du substrat, appelé dans ce cas un hétérosubstrat, des germes de carbone qui vont ensuite croître jusqu'à se rencontrer et former un film de diamant. L'enjeu de l'hétéroépitaxie consiste à contrôler l'orientation de ces germes de manière à ce qu'elle soit identique pour chacun d'entre eux. La production de ces germes de carbone ne peut se faire dans ce cas-là, que par

BEN et nécessite l'utilisation d'hétérosubstrats spécifiques qui seront décrits plus loin dans ce chapitre.

### **I.2.5. Maitrise de la croissance de monocristaux de diamant CVD au LSPM**

De par son expérience sur le dépôt de diamant CVD, l'équipe DMC (Diamant et Matériaux Carbonés) du LSPM a développé un panel de paramètres permettant le contrôle et l'obtention de films de diamant CVD jusqu'à des épaisseurs millimétriques avec des vitesses de croissance adaptées pour un développement industriel (typiquement supérieures à 5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ). Dans cette partie du chapitre, nous allons présenter l'influence des différents paramètres de dépôt (température, concentration en méthane et puissance micro-onde) sur la qualité des films et les vitesses de croissance. La majorité de ces résultats a été obtenue à travers les différents travaux de thèse menés au laboratoire [62-65] .

#### **I.2.5.1. Influence de la température**

Paramètre clé dans le dépôt CVD, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la mobilité des espèces à la surface et par conséquent à celle de la vitesse de croissance (6 à 7  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour  $T=1000^\circ\text{C}$ ). Cependant à fortes températures ( $>950^\circ$ ), des défauts pyramidaux sont généralement observés à la surface des films. Ces défauts sont souvent le siège d'incorporation de phases non diamant conduisant à l'apparition de cristallites non épitaxiées.

Aux très faibles températures ( $<750^\circ\text{C}$ ), la mobilité des espèces est très faible, ce qui réduit fortement la vitesse de croissance (environ 2  $\mu\text{m}/\text{h}$  pour  $T=750^\circ\text{C}$ ). De plus, la surface des films présente une grande rugosité et une grande concentration de défauts.

Il est alors, nécessaire de trouver un compromis entre vitesse de croissance et bonne qualité cristalline. Dans le cadre des travaux de thèse de C. Findeling-Dufour [63] et de A. Tallaire [62], une température optimale de dépôt voisine de  $850^\circ\text{C}$  a été déterminée. Cette température permet de déposer des films de diamant monocristallins exempts de défauts de surface avec des vitesses de croissance proches de 4 à 5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . La **Figure I.11** montre des images de la morphologie de surface typique de 3 échantillons synthétisés à des températures de  $1000^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$ .

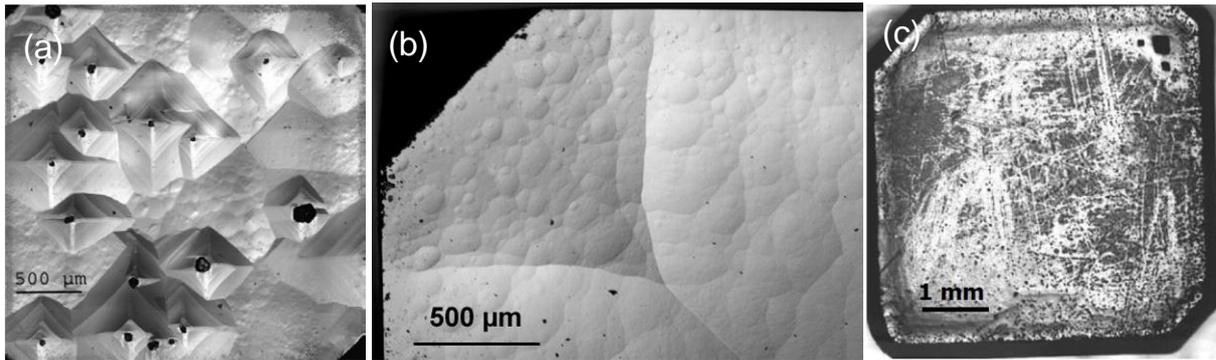


Figure I.11: morphologie de surface de films diamant homoépitaxiaux CVD synthétisés pour une densité de puissance de  $95 \text{ W cm}^{-3}$  et 4% en méthane à  $1000^\circ\text{C}$  (a), à  $850^\circ\text{C}$  (b) et à  $750^\circ\text{C}$  (c) [62] .

### I.2.5.2. Influence de la concentration en méthane

Pour augmenter les vitesses de croissance, il est également possible d'augmenter la concentration en méthane. Cette concentration détermine la quantité de précurseurs carbonés présents dans la phase gazeuse et joue un rôle important sur la sursaturation en espèces carbonées ( $\text{CH}_3$ ). Ainsi, comme montré sur le graphe de la **Figure I.12**, pour des conditions de croissance en pression, puissance injectée et température ( $200 \text{ mbar}$ ,  $3 \text{ kW}$  et  $850^\circ\text{C}$ ) constantes, la vitesse de dépôt passe de  $2 \mu\text{m/h}$  pour une concentration de 2% en méthane à  $16 \mu\text{m/h}$  pour une concentration de 7%. La morphologie des films quant à elle est similaire dans cette gamme de concentration. Cependant, au-delà de 8% de méthane, la saturation en espèces carbonées conduit à la formation de suies qui déstabilisent la décharge et limite la durée des dépôts.

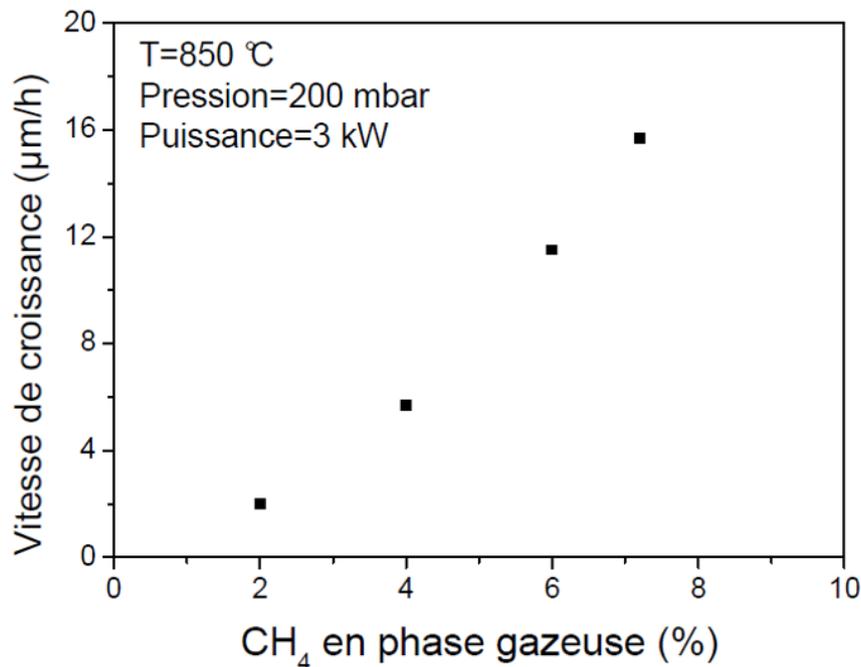


Figure I.12 : évolution de la vitesse de croissance en fonction de la concentration en méthane. Conditions: pression =  $200 \text{ mbar}$ , puissance =  $3 \text{ kW}$  et température =  $850^\circ\text{C}$  [62].

### I.2.5.3. Influence de la puissance micro-onde (DPMO)

Comme évoqué précédemment, la dissociation des gaz et la production des espèces (radicaux, méthyles et hydrogène atomique) sont régies par la densité de puissance couplée au plasma. Une augmentation simultanée de la pression et de la puissance micro-onde permet de conserver un volume plasma constant tout en conduisant à une augmentation de la vitesse de croissance des films (cf. **Figure I.13**). Néanmoins, une forte densité de puissance induit des difficultés technologiques, en particulier pour assurer le refroidissement des éléments du réacteur, en raison de forts transferts thermiques. Un échauffement prononcé des guides d'onde, de l'antenne et de l'enceinte de dépôt survient généralement. L'incorporation d'impuretés indésirables telles que le silicium provenant de la gravure de la cloche en quartz est également observé.

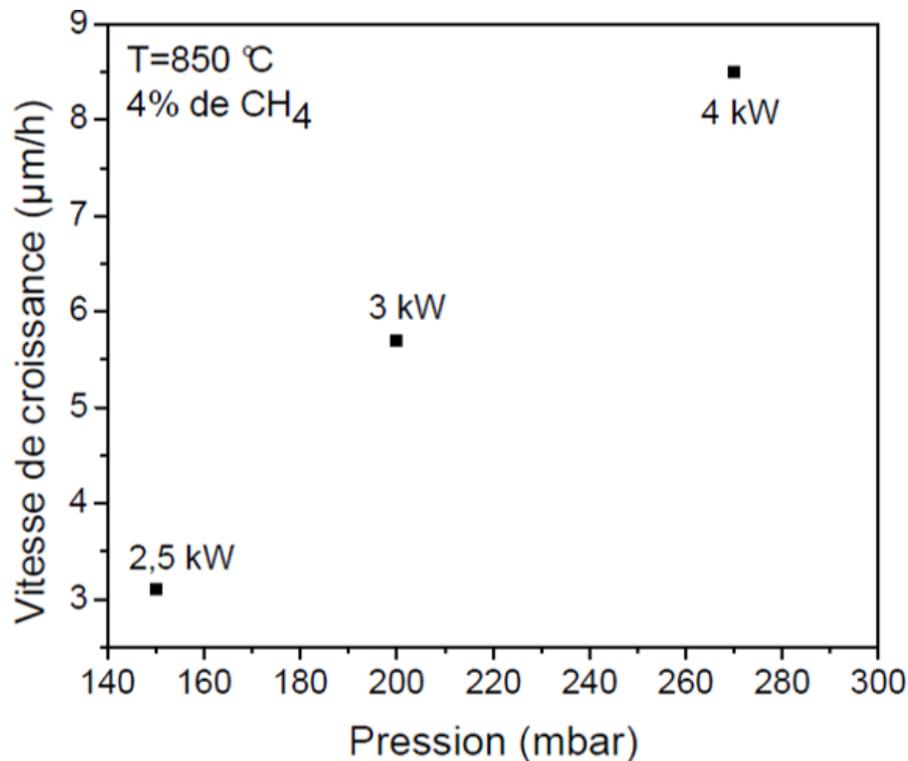


Figure I.13: évolution de la Vitesse de croissance en fonction de la densité de puissance injectée [65].

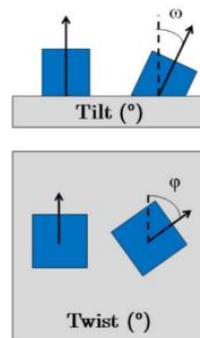
Sauf dans certains cas particuliers (optimisation de la vitesse de croissance de certaines faces, dopage ou autres), l'ensemble des dépôts effectués pendant ma thèse ont été réalisés avec les conditions optimales citées précédemment, c-à-d : 4-5% de méthane, une température de 850°C, une pression de 200 mbar et une puissance micro-onde de 3 kW, ces 2 derniers paramètres permettant de conserver un plasma présentant un diamètre de 5 cm.

### I.3. Hétéroépitaxie du diamant

#### I.3.1. Quel hétérosubstrat ?

Afin d'obtenir une qualité cristalline proche du diamant monocristallin, différents paramètres sont à prendre en compte dans le choix de l'hétérosubstrat dont les plus importants sont les suivants :

- ✓ Le désaccord de maille entre le substrat et le diamant qui doit être le plus faible possible, afin d'éviter la formation de défauts tels que les dislocations lors de la relaxation de la maille diamant ;
- ✓ Le taux d'épitaxie qui représente la proportion de grains de diamant épitaxiés par rapport au substrat. Il s'agit du nombre de grains de diamant ayant la même orientation que celle du substrat sur le nombre total de grains ;
- ✓ La désorientation angulaire des cristaux épitaxiés : cette donnée caractérise la désorientation des cristaux épitaxiés par rapport à la normale et au plan du substrat. Il existe donc deux désorientations angulaires : l'une par rapport au plan appelée désorientation azimutale ou twist ( $\varphi$ ) et l'autre par rapport à la normale appelée désorientation polaire ou tilt ( $\omega$ ). Le principe des deux désorientations est illustré dans le schéma de la **Figure I.14**.



*Figure I.14: schéma illustrant les deux désorientations angulaires : azimutale et polaire.*

D'autres paramètres de l'hétérosubstrat sont à prendre en compte notamment son coefficient de dilatation thermique. Pour éviter les fissurations des couches lors des phénomènes de chauffage et de refroidissement, ce coefficient doit être le plus proche possible de celui du diamant. Le prix et la disponibilité du substrat sont aussi des paramètres importants particulièrement dans le cadre d'un développement industriel.

En se basant sur ces paramètres, différents types de substrats tels que le carbure de silicium cubique (3C-SiC) [66], le Platine (Pt) [67], le rhénium [68], le nitrure de bore [69] et l'iridium [70] ont été envisagés. Le **Tableau I.3** résume les résultats des nucléations obtenus par la méthode BEN sur ces différents hétérosubstrats.

Substrat	Taux d'épitaxie	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	Désorientation polaire ( $\omega$ ) ( $^\circ$ )
Si (001)	30%	15	4,6 [71]
3C-SiC (001)	<50%	300	0.62 [72]
Pt (111)	-	1.5	1.1 [67]
Re (111)	-	-	4.8 [68]
Ir (001)	>90%	38	0.17 [73]
Ir (111)	>90%	1.5	0.95 [74]

Tableau I.3: résultats de nucléation de films diamant obtenus par la méthode BEN sur différents types de substrat.

Les images de la **Figure I.15** illustrent les résultats de nucléation de diamant obtenus sur ces différents substrats.

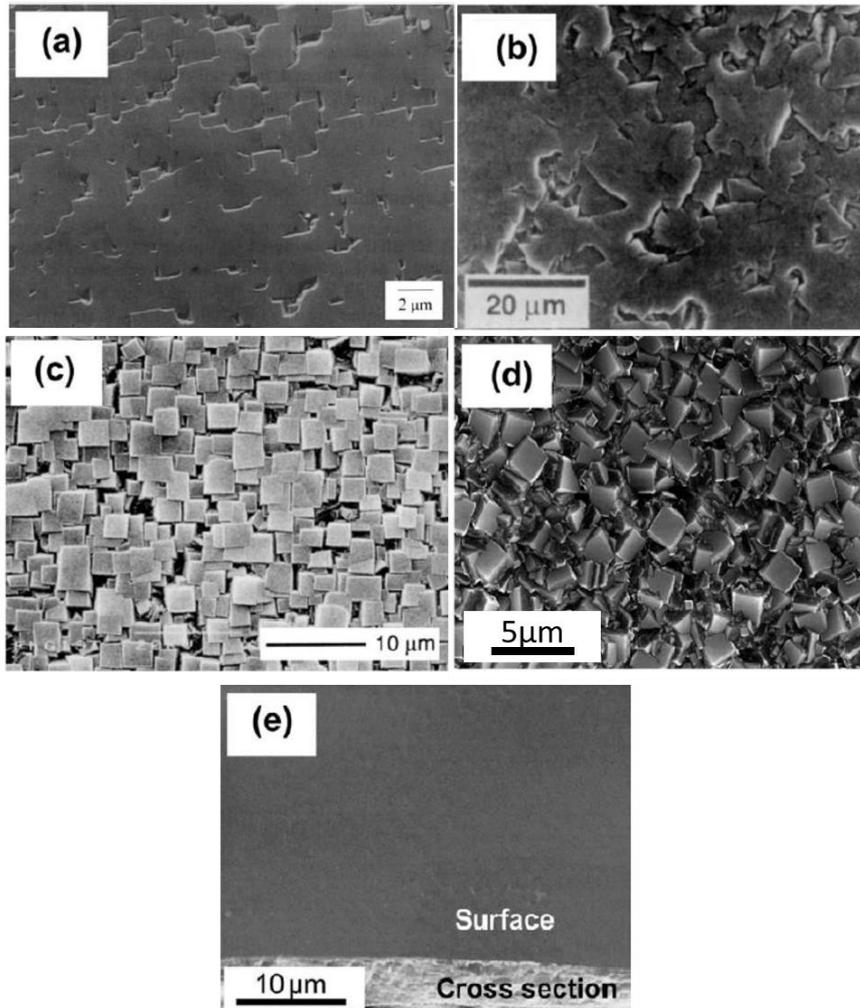


Figure I.15: résultats des nucléations diamant réalisées sur différents types de substrat: C-BN(001) (a); Pt(111) (b); Si(001) (c); 4H SiC(001) (d); ; Ir(001) (e) [73, 75, 76].

Parmi les matériaux utilisés comme substrat pour l'hétéroépitaxie, l'iridium (001) est le plus prometteur (cf. **Figure I.15**). En effet, les taux d'épitaxie obtenus sur ce matériau sont trois fois supérieurs à ceux obtenus sur le silicium, et presque deux fois supérieurs à ceux obtenus sur le carbure de silicium. Les valeurs des désorientations polaires quant à elle sont divisées par un facteur supérieur à 5 quand on passe des substrats de platine aux substrats d'iridium. Ce facteur peut aller jusqu'à 27 quand on compare les valeurs obtenues pour le silicium, le carbure de silicium et le rhénium.

De plus grâce à son inertie chimique, l'iridium présente l'avantage de ne pas former de carbure lors de son exposition au plasma hydrogène et méthane [77], comme c'est le cas lors de l'utilisation d'autres types d'hétérosubstrats tel que le silicium [78]. Grâce à sa forte densité ( $22,5 \text{ g.cm}^{-3}$ ), l'iridium permet de minimiser la solubilisation du carbone ( $1,4 \times 10^{-4}$  atomes de carbone par atome d'iridium à  $T=650^\circ\text{C}$  [79]). Dans ses travaux de thèse, Anthony Chavanne avait estimé à 0.1 nm l'épaisseur de la couche de carbone dissoute pour une couche d'iridium de 200 nm d'épaisseur [80].

Il est important de souligner que le nitrure de bore cubique (c-BN) est également un très bon candidat pour l'hétéroépitaxie du diamant du fait de sa structure cristallographique semblable à celle de diamant et de son faible désaccord de maille (1.7%). Néanmoins la difficulté de fabrication de ce matériau limite son utilisation au stade d'études fondamentales.

### I.3.2. Synthèse sur les hétérosubstrats

Les résultats des taux d'épitaxie et des désorientations polaires obtenues lors de la nucléation du diamant sur différents matériaux, positionnent l'iridium en candidat idéal pour la réalisation de diamant hétéroépitaxié. Néanmoins, l'iridium est coûteux et n'est pas disponible sous forme de matériau massif de grande taille, ce qui oblige à le déposer sur un autre matériau porteur. Ce matériau doit répondre aux critères suivants :

- Paramètre de maille proche de celui de l'iridium qui est égal à  $3,8394 \text{ \AA}$  ;
- Coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'iridium qui est de  $6.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;
- Disponibilité en grande taille et coût modéré ;
- Bonne conductivité thermique ;
- Bonne conductivité électrique, indispensable à l'étape de BEN.

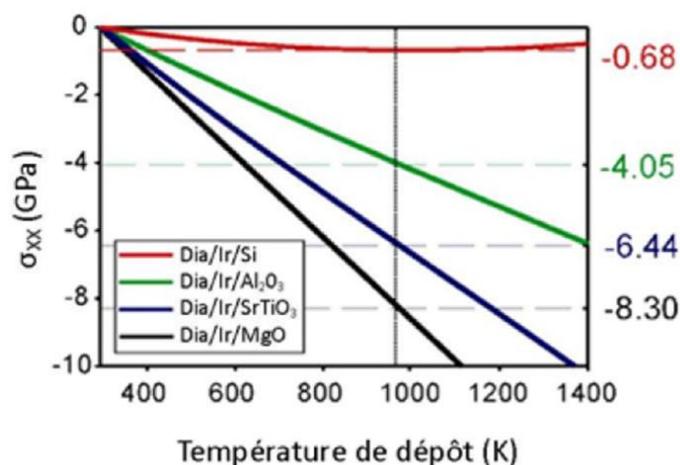
En se basant sur ces critères, 5 choix de substrats porteurs ont été utilisés : l'oxyde de magnésium (MgO), le Titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ) massif ou en couche mince, la zirconie stabilisée à l'yttrium désignée par l'acronyme anglais Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) et

l'oxyde d'aluminium hexagonal ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dont les principales caractéristiques sont reportées dans le **Tableau I.4**.

Substrat	MgO	SrTiO <sub>3</sub>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	YSZ/Si	SrTiO <sub>3</sub> /Si
Structure cristalline	Cubique	Cubique	Hexagonal	Cubique	Cubique
Désaccord de maille avec l'iridium %	9,6	1,7	23,9 <11 $\bar{2}$ 0>	25,4	1,7
Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )	12,4	7,4	3,7	2,6	2,6
Constante diélectrique	9.6	300	11.5	-	-
Conductivité thermique à 300K (w. $\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	59	12	42	140	140

*Tableau I.4: caractéristiques des substrats utilisés pour l'hétéroépitaxie de diamant sur iridium [81].*

Les premiers tests d'épitaxie d'iridium ont été réalisés sur des oxydes métalliques massifs tels que le MgO, le SrTiO<sub>3</sub> ou l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'avantage de ce type de substrats réside dans leur grande disponibilité commerciale avec des tailles pouvant atteindre 4 pouces. Leur inconvénient est lié à leur fort coefficient de dilatation thermique qui, pendant le dépôt, engendre des contraintes dans les couches diamant qui par ailleurs augmentent avec la température comme le montre la **Figure I.16**.



*Figure I.16: évolution des contraintes dans les couches diamant hétéroépitaxiées sur iridium pour différents substrats [81].*

Les résultats d'hétéroépitaxie de diamant sur différentes hétérostructures sont présentés dans le **Tableau I.5**.

Substrat de base	Hétérostructure	Épaisseur	Désorientation	Référence

Oxyde métallique	MgO (100) /Ir (100) /diamant (100)	50 $\mu\text{m}$	Tilt 0.16°	[82, 83]
	SrTiO <sub>3</sub> (100) /Ir (100) / diamant (100)	34 $\mu\text{m}$	Tilt 0.17° Twist 0.38°	[84]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) /Ir (100) /diamant (100)	38 $\mu\text{m}$	Tilt~0.30°	[57]
Si	Si (100) / MgO (100) / Ir (100) /diamant (100)	8 $\mu\text{m}$	Tilt 0.88° Twist 4.13°	[85]
	Si (100) / YSZ (100) / Ir (100) / diamant (100)	1.60 mm	Tilt 0.18° Twist 0.29°	[58, 86]
	Si (100) / SrTiO <sub>3</sub> (100) / Ir (100) / diamant (100)	350 $\mu\text{m}$	Tilt 0.38° Twist 0.98°	[87]

*Tableau I.5: qualité du diamant hétéroépitaxié sur différentes hétérostructures.*

L'analyse de ces résultats montre que de plus faibles valeurs de contraintes sont obtenues lorsque l'Ir est déposé sur silicium. Cet intérêt est renforcé par sa grande disponibilité commerciale, son faible coût et sa bonne conductivité électrique. Néanmoins, le dépôt de l'Ir directement sur silicium conduit à la formation d'Ir polycristallin lié au grand désaccord entre les deux matériaux (-29.3%). Pour pallier ce problème, le dépôt d'une couche intermédiaire appelée aussi couche tampon est indispensable et actuellement, les systèmes les plus utilisés et étudiés sont l'YSZ/Si et le SrTiO<sub>3</sub>/Si.

### **I.3.2.1. Le cas du YSZ/Si :**

Ces hétérosubstrats sont fabriqués par épitaxie du YSZ sur silicium par ablation laser pulsé (Pulsed Laser Deposition, PLD) [88]. Des couches de 20 à 40 nm de bonne qualité sont déposées sur des surfaces de Si pouvant aller jusqu'à 4 pouces avec des désorientations polaires et azimutales respectives de 1.2° et 1.7°. La source laser utilisée est un laser excimère fonctionnant avec du KrF (fluorure de krypton) dans une atmosphère oxygénée de  $5 \times 10^{-4}$  mbar et une température de 825°C. La cible est composée de (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,09</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,91</sub> [74, 89]. Une fois cette épitaxie réalisée, l'Ir est alors déposé par PVD avant l'étape de BEN conduisant à la croissance des premiers nucléi de diamant. L'ensemble de cette structure est présenté sur la **Figure I.17**.

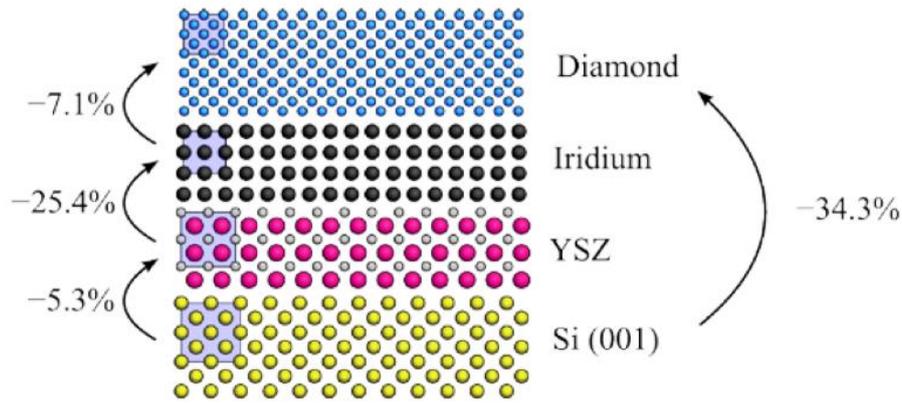


Figure I.17: Schéma de l'empilement Ir/YSZ/Si(001) utilisé par le groupe de M.Schreck pour la croissance de diamant hétéroépitaxié [88].

### I.3.2.2. Le cas du SrTiO<sub>3</sub>/Si

Dans le cadre de la thèse de Kee Han Lee [81] et du projet ANR HIRIS (2014-2017), le CEA, en collaboration avec l'INL (Institut des Nanotechnologies de Lyon), a utilisé un empilement de couches Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (001), le choix du titanate de strontium ayant été fait sur la base de son faible désaccord de maille avec l'iridium (le plus faible des substrats cités dans le **Tableau I.4**).

Comme dans le cas du YSZ/Si, le plan (001) a été choisi pour l'hétéroépitaxie du diamant car c'est celui sur lequel la croissance de diamant est le mieux maîtrisée.

Les étapes technologiques permettant d'obtenir cet empilement sont présentées dans les paragraphes suivants.

#### a) Épitaxie du SrTiO<sub>3</sub> sur Si (INL) :

Ce dépôt se fait par Épitaxie par jet Moléculaires (en anglais MBE pour Molecular Beam Epitaxy)[90]. Le SrTiO<sub>3</sub> est déposé sur des substrats de silicium (001) de 500 μm d'épaisseur en utilisant des cellules de Knudsen pour évaporer le Sr et le Ti. Le dépôt se déroule en trois étapes :

- Les substrats Si sont d'abord nettoyés *ex situ* avec un rayonnement UV-O<sub>3</sub> et une solution de gravure d'oxyde tamponnée (en anglais BOE pour Buffered Oxide Etching) afin d'éliminer la couche de SiO<sub>2</sub> présente en surface et en reformer une propre et bien contrôlée. Cette couche sera ensuite éliminée définitivement dans la chambre de dépôt par un recuit sous ultraviolette à 770°C. Au cours de ce recuit un tiers de la surface du silicium sera recouvert avec une monocouche de Sr [91].

- Après cela d'autres recuits sont réalisés à 500 °C pour déposer des monocouches de Sr. Suit une baisse de la température des substrats à 360 °C et une exposition d'une minute à une pression partielle d'O<sub>2</sub> de 6,7 10<sup>-8</sup> mbar pour déposer 10 monocouches de SrTiO<sub>3</sub>.
- Pour finir, les échantillons sont recuits à 420 °C pendant 20 min afin de cristalliser le SrTiO<sub>3</sub> [90]. En ajustant les paramètres du procédé, des couches de SrTiO<sub>3</sub> de 20 à 40 nm d'épaisseur sont déposées sur des substrats de 2 pouces à partir desquels, des échantillons de 5×5 mm<sup>2</sup>, 7×7 mm<sup>2</sup> et 10×10 mm<sup>2</sup> sont découpés par laser pour les études développées dans le cadre de mon travail.

#### *b) Dépôt d'iridium sur SrTiO<sub>3</sub> (CEA)*

Dans le cadre de la thèse de N. Vaissière réalisée au Laboratoire Capteurs Diamant (LCD) du CEA et intitulée « synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie » [59], un système de synthèse d'Ir de haute qualité cristalline sur SrTiO<sub>3</sub> (100) massif a été développé. Pour déposer l'Ir sur le titanate de strontium, un cylindre d'Ir pur à 99.9 % est introduit dans un évaporateur à faisceaux d'électrons. Lorsqu'un vide proche de 10<sup>-7</sup> mbar est atteint, il est chauffé à 900°C puis refroidi à une vitesse de 25°C/min, pour que l'Ir se dépose à la surface du SrTiO<sub>3</sub>. Avant chaque dépôt, les substrats sont chauffés à 400°C pour permettre un dégazage. Des films d'iridium de 100 à 200 nm sont ainsi déposés à des vitesses de l'ordre de 1nm/min [92]. Appelé HURACAN, ce système permet de déposer des couches d'iridium avec des désorientations polaire et azimutale respectives de 0.13° et 0.16°.

#### *c) Hétéroépitaxie du diamant sur iridium (CEA)*

La première étape de la croissance hétéroépitaxiée consiste à faire croître des nucléi de diamant en épitaxie avec le substrat. Pour cela une étape de BEN est réalisée au LCD dans un réacteur MPACVD appelé DIADEME (DIAMond DEVELOPMENT for Micro-Electronics). Équipé d'un système de polarisation, ce bâti permet d'effectuer le BEN *in situ* sur des surfaces d'échantillons pouvant aller jusqu'à deux pouces. Les paramètres utilisés par le LCD pour la nucléation des premiers germes de diamant sont présentés dans le **Tableau I.6**. Notons toutefois que certains paramètres tels que la puissance microonde et la pression peuvent varier selon la taille des substrats.

	<b>Nettoyage de la surface</b>	<b>Stabilisation thermique</b>	<b>Étape de BEN</b>
--	--------------------------------	--------------------------------	---------------------

$\tau$ CH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub> (%)	0	4	4
Débit gaz (sccm)	250	250	250
Pression (mbar)	20	20	20
Puissance (W)	500	500	500
Tension de polarisation (V)	0	0	-290
Temps (min)	10	10	40

Tableau I.6: paramètres optimisés pour le procédé BEN sur Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100) 5×5mm<sup>2</sup> [81].

Comme décrit précédemment, le BEN permet de favoriser la nucléation du diamant sur des substrats de système cristallin différent de celui du diamant. À l'issue de cette étape, des nucléi de diamant regroupés sous forme de structures 2D appelées « domaines » se forment à la surface de l'iridium (cf. **Figure I.18**).

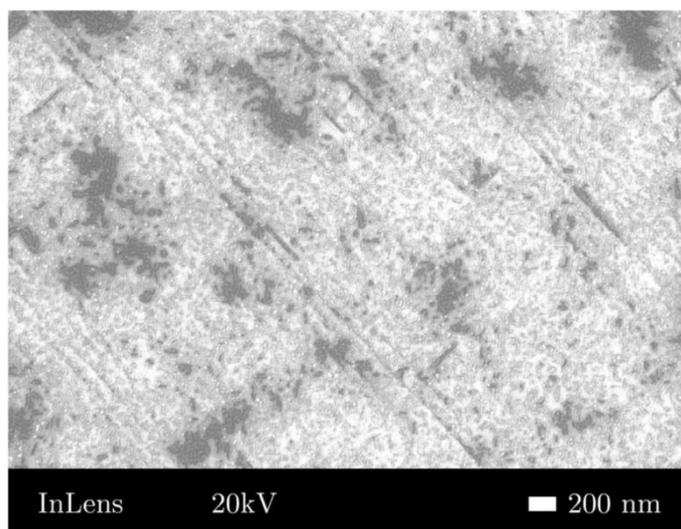


Figure I.18: image MEB de la surface d'un substrat d'iridium après l'étape de BEN. Les domaines de diamant sont contrastés sous le faisceau MEB et apparaissent sous forme de zones blanches [81].

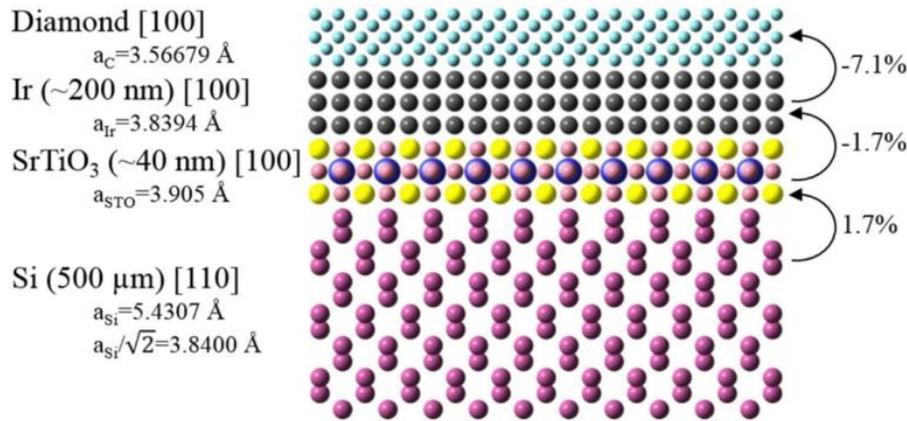
Dans un deuxième temps, une fine couche (quelques microns d'épaisseur) de diamant CVD est déposée dans le réacteur DIADEME. Les paramètres de dépôts CVD utilisés au LCD sont donnés dans le **Tableau I.7**.

Puissance micro-onde (W)	Pression (mbar)	$\tau$ CH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub> (%)	Flux (sccm)	Temps (min)	Épaisseur (μm)
1200	40	0,5	300	900	6

Tableau I.7: Conditions expérimentales utilisées au LCD pour l'hétéroépitaxie de diamant sur les substrats Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (001) [81].

À l'issue de ces différentes étapes (dépôt de SrTiO<sub>3</sub> sur Si, épitaxie d'Ir, BEN et croissance de diamant) est obtenu un empilement de couches, appelé « template » et présenté

dans la **Figure I.19**. Ce sont ces templates qui sont, par la suite, épaissis au LSPM, cette étape faisant l'objet plus spécifique de mon travail de thèse.



*Figure I.19: schéma de l'empilement hétéroépitaxié Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) avec les différents paramètres de chaque couches [81].*

L'ensemble des templates utilisés pendant ma thèse ont été élaboré par J. Delchevalerie, dans le cadre de sa thèse effectuée au LCD et financée par le projet DiamWafel.

### I.3.3. Domaines d'application du diamant hétéroépitaxié.

La détermination du domaine d'application d'un matériau dépend de ses propriétés physiques et/ou chimiques. Ainsi, compte-tenu des bonnes propriétés du diamant énoncées en ce début de chapitre, le diamant hétéroépitaxié se présente comme un candidat idéal pour bon nombre d'applications dont les plus connues sont explicitées ci-dessous.

#### I.3.3.1. Applications en détection

Le diamant a depuis longtemps été privilégié pour les applications de détection. Semi-conducteur à large bande interdite (5,5 eV), transparent jusqu'à l'UV profond (225 nm), le diamant présente le meilleur facteur de mérite pour ce type d'applications. Par ailleurs, comparé aux semi-conducteurs traditionnels, le diamant offre plusieurs avantages :

- Possibilité de travailler à de hautes températures ;
- Sa structure cristalline lui confère une excellente résistance aux acides et aux rayonnements très ionisants et permet donc de travailler en milieu agressif. Il est ainsi capable de résister à des doses très élevées de rayonnements [93] ;
- Sous sa forme intrinsèque, le diamant possède une très faible densité de porteurs libres à température ambiante, ce qui permet de limiter le courant de fuite ;
- Sa forte mobilité des électrons et des trous permet d'obtenir des temps de réponse rapides (<100 ps) ;

- De faibles limites de détection grâce à un bruit thermique quasiment nul lié à sa grande bande interdite ;
- Son numéro atomique ( $Z=6$ ) proche de celui des tissus humains ( $Z=6.4 - 7.5$ ) permet d'exploiter ce matériau pour des applications en dosimétrie médicale [94].

Le potentiel d'un diamant pour la fabrication d'un détecteur est estimé à partir de son « efficacité de collection de charges » (CCE pour l'acronyme anglais de Collection Charge Efficiency). Ce paramètre correspond au rapport de la charge collectée  $Q_{col}$  aux électrodes sur la charge générée  $Q_0$  par la particule ionisante. Dans le cas d'un diamant pur et sans défauts ce paramètre est égal à 100 %.

La CCE est fortement sensible à la concentration d'impuretés présente dans les films de diamant utilisés. Dans le cadre de sa thèse, N. Tranchant [95] a mesuré cette grandeur sur différents échantillons de diamant. Ces valeurs sont reportées dans le **Tableau I.8**.

	Concentration en azote	CCE (%)
Diamant naturel	> 100 ppm	6.8 [95]
Diamant CVD commercial (001)	< 1 ppm	100 [95]
Diamant polycristallin texturé	> 100 ppm	0.6 [95]
Diamant polycristallin texturé commercial	< 1 ppm	36 [4]

*Tableau I.8: efficacité de collection de charges mesurée sur différents films de diamant.*

Ainsi, la présence d'azote réduit drastiquement la CCE. Cette tendance est aussi également observée lorsque le matériau est polycristallin et présente donc des joints de grains.

Pour ces raisons, les diamants utilisés classiquement dans le cadre de cette application sont issus de croissances CVD haute pureté réalisées sur des substrats HPHT. De ce fait, la taille des détecteurs reste limitée à celle des substrats qui sont de faibles dimensions. Ainsi, l'utilisation de diamant hétéroépitaxié devrait permettre de développer des détecteurs de tailles plus importantes.

Des premiers dispositifs de détection à base de diamant hétéroépitaxié ont été réalisés en 2006. L'équipe de Stolz et al. [96] a rapporté des mesures de valeurs de résolution en temps de réponse de 21 ps et avec de faibles pertes d'énergie de signal ( $\Delta E/E = 18\%$ ). Ce résultat en termes de pertes d'énergie est significativement meilleur que celui mesuré sur le diamant polycristallin commercial, mais reste loin de celui mesuré sur le diamant monocristallin.

Un peu plus tard, dans le cadre d'une collaboration entre des chercheurs d'universités allemandes (Université de Karlsruhe et Université d'Augsbourg) et des chercheurs de l'ESRF

(European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France), une étude comparative des performances de détecteurs de particules chargées à base de différents types de diamant (monocristallin, polycristallin et hétéroépitaxié) a été publiée [97]. Elle met en avant les performances du diamant hétéroépitaxié, même si les résultats restent bien en-dessous de ceux obtenus avec le diamant monocristallin.

Plus récemment, dans une étude publiée en 2013, *Stehl et al.* [98] ont rapporté l'obtention de CCE de 93.6% sur des détecteurs de particules à base de diamant hétéroépitaxié sur des empilements de couches Ir/YSZ/Si (100), montrant ainsi toute la potentialité de ces films.

### **I.3.3.2. Applications dans le domaine des technologies quantiques**

En raison de la possibilité d'y introduire une grande variété de centres colorés dont les propriétés physiques et optiques sont remarquables, le diamant est un matériau très étudié pour des applications en photonique ou pour les technologies quantiques. En effet certains défauts tels que le centre NV présentent la particularité d'être manipulables optiquement à température ambiante, ouvrant la porte à la réalisation de capteurs ou de dispositifs de stockage et calcul quantique. La possibilité d'avoir une plus grande surface de travail en utilisant du diamant hétéroépitaxié permettrait de faciliter la fabrication de tels dispositifs. Dès 2011, une équipe de l'université de Saarlandes a rapporté l'incorporation de centres SiV dans des échantillons de diamant hétéroépitaxiés par le groupe de M. Schreck [99-101]. Les centres SiV ont été formés *in situ* pendant la croissance CVD grâce à la présence du substrat de silicium sur lequel l'empilement de l'hétérosubstrat est réalisé. Plus récemment, le développement de nano/microstructures implantées avec du Si et conduisant à la formation de SiV dans des films de diamant hétéroépitaxié a également été rapporté [102].

Néanmoins, la création et le contrôle de ces centres ne sont pas aisés et nécessitent le recours à une combinaison de techniques de gravure, de structuration du matériau et de dopage qui feront parties d'un volet d'études parallèles menées au cours ma thèse et exposés à la fin du chapitre IV.

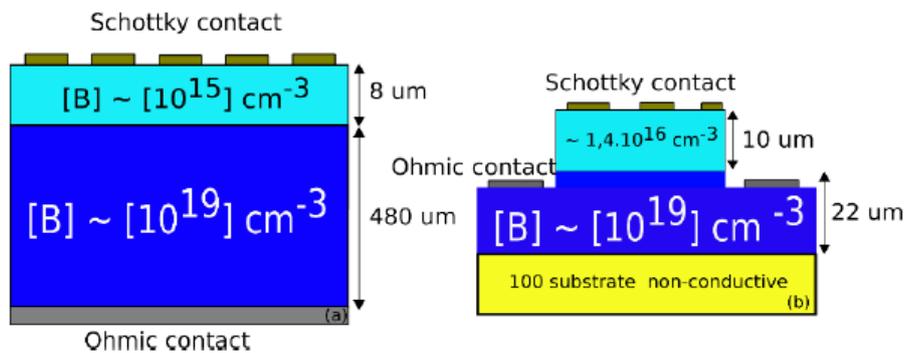
### **I.3.3.3. Applications en électronique**

La croissance de la demande mondiale en énergie électrique nécessite l'utilisation de dispositifs de commutation de plus en plus efficaces pour minimiser les pertes. Dans ce contexte, les matériaux semi-conducteurs traditionnels tels que le silicium commencent à se heurter à leurs limites physiques et il devient important de développer des composants à base de semi-conducteurs à grand gap.

Comme on l'a exposé précédemment dans ce chapitre, les propriétés exceptionnelles du diamant le laissent apparaître comme le semi-conducteur idéal pour le développement de composants de forte puissance. Néanmoins, la taille des substrats de diamant monocristallin (HPHT ou CVD) disponibles demeure un obstacle qui freine le développement de ces composants, et l'obtention de films de diamant hétéroépitaxié de bonne qualité devrait permettre d'accélérer ces développements. Des travaux encourageants ont déjà été menés pour développer des diodes Schottky ainsi que des composants plus complexes tels que des transistors à effet de champ.

### *Diode Schottky*

Une diode Schottky utilise une jonction métal-semiconducteur (au lieu d'une jonction PN). Ce composant peut être réalisé avec une géométrie verticale ou pseudo-verticale (cf. **Figure I.20**).



*Figure I.20: coupes schématiques de deux configurations de diodes Schottky, verticale (a) et pseudo-verticale (b) [103].*

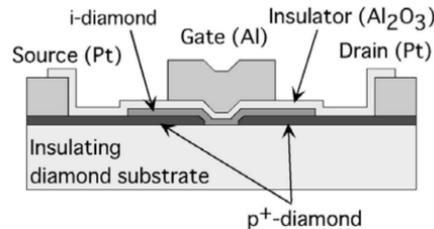
Un bon comportement à haute température et une forte tenue en tension étant primordiales pour ces composants, particulièrement dans le domaine de la puissance, le diamant offre un très fort potentiel. Dans cette optique, de nombreuses études ont été réalisées sur la fabrication de diodes Schottky à base de diamant [104, 105] et sur l'optimisation de leurs performances à haute température [106-109]. Ces études ont été menées pour l'essentiel sur du diamant monocristallin mais, en 2015, l'équipe de S. Yamasaki (AIST, Japan) a réalisé une diode Schottky sur un échantillon de diamant dopé bore de 30 μm d'épaisseur hétéroépitaxié sur iridium, l'ensemble étant déposé sur un substrat de silicium [110]. Un facteur de redressement de  $10^{12}$  à  $\pm 4$  V associé à un champ de claquage d'environ  $1 \text{ MV/cm}^{-1}$  ont été obtenus. Cette étude confirme ainsi la possibilité de réaliser des dispositifs électroniques de puissance avec de bonnes performances sur du diamant hétéroépitaxié dopé au bore.

### *Transistors à effet de champs*

Composant important dans les applications électroniques, les transistors à effet de champ ont un fonctionnement basé sur la modulation de la conductance entre deux contacts ohmiques

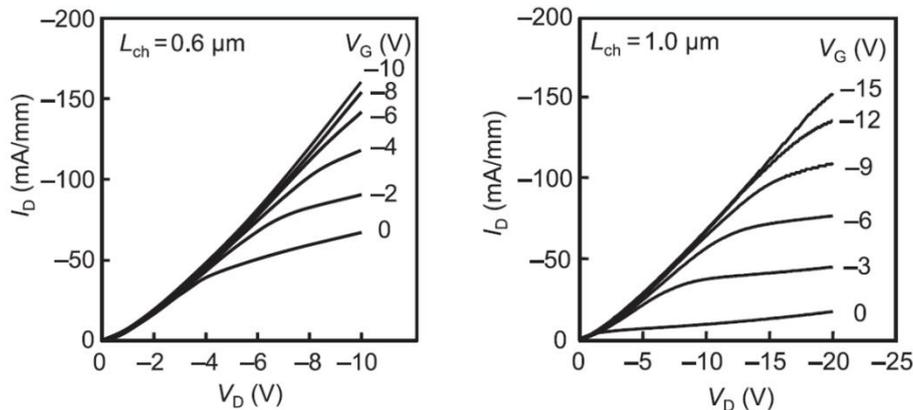
appelés "Source" et "Drain", par l'action électrostatique d'une électrode de commande dénommée "Grille".

En 2007, le groupe de Sawabe a rapporté la fabrication d'un MISFET (Metal Insulator Semiconductor Field Effect transistor) sur un diamant hétéroépitaxié en partant d'un hétérosubstrat Ir/MgO [111]. Le schéma du dispositif est présenté dans la **Figure I.21**.



*Figure I.21: schéma du MISFET fabriqué par le groupe de Sawabe [111].*

Dans cette étude, les performances du MISFET réalisé étaient très proches de celles obtenues avec du diamant monocristallin. Des valeurs de transconductance maximale (rapport entre la variation du courant de sortie et la variation de la tension d'entrée) de 14,6 mS/mm ont été obtenues. Les résultats des mesures sont présentés dans la **Figure I.22**.



*Figure I.22: performances des MISFET réalisés sur du diamant hétéroépitaxié (à gauche) et sur du diamant monocristallin (à droite) [111].*

Dans le même travail, les propriétés des MISFETs réalisés sur du diamant monocristallin, polycristallin et hétéroépitaxié ont été comparées. La mesure de la variation du courant de drain ( $I_D$ ) en fonction de la température a montré que les performances obtenues sur le diamant hétéroépitaxié sont largement meilleures que celles obtenues sur du diamant polycristallin et se rapprochent de celles du diamant monocristallin (voir la **Figure I.23**) renforçant ainsi l'intérêt du développement de ce type de matériau.

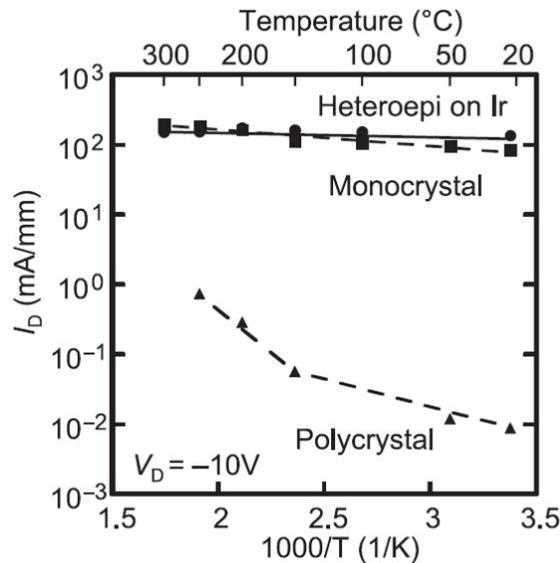


Figure I.23: évolution du courant de drain de MISFET à base de diamant monocristallin, polycristallin et hétéroépitaxié [111].

## I.4. Ingénierie des défauts dans le diamant

Les défauts contenus dans la maille d'un diamant (naturel ou synthétique) peuvent être :

- ponctuels (lacunes, défauts interstitiels, défauts de substitution etc...);
- linéaires (dislocations);
- surfaiques (joints de grains, défauts d'empilement...etc.);
- volumiques (impuretés, inclusions, macles).

Dans ma thèse je me suis plus particulièrement intéressé à deux types de défauts qui sont d'une part les dislocations et d'autre part les impuretés, introduites sous forme de complexes impuretés-lacunes ou sous forme substitutionnelle comme simple dopant.

### I.4.1. Les dislocations

#### I.4.1.1. Types et origines des dislocations

Les dislocations sont des défauts linéaires résultants de la distorsion de la maille cristalline. Elles sont causées par l'introduction d'un demi-plan cristallin supplémentaire ( $b \perp l$ ) (dislocations coin) ou par un cisaillement de la maille ( $b // l$ ) (dislocations vis). Une dislocation est caractérisée par :

- Un vecteur de Burgers ( $b$ ) qui quantifie le déplacement de la maille distordue par rapport à une maille élémentaire parfaite ;
- Une ligne ( $l$ ) qui désigne la direction dans laquelle s'étend la déformation induite par le déplacement.

Les deux types de dislocations sont illustrés dans la **Figure I.24**. En pratique, une dislocation peut présenter à la fois un caractère vis et coin. Dans ce cas la dislocation est dite mixte et (b) et (l) formeront un angle quelconque [112].

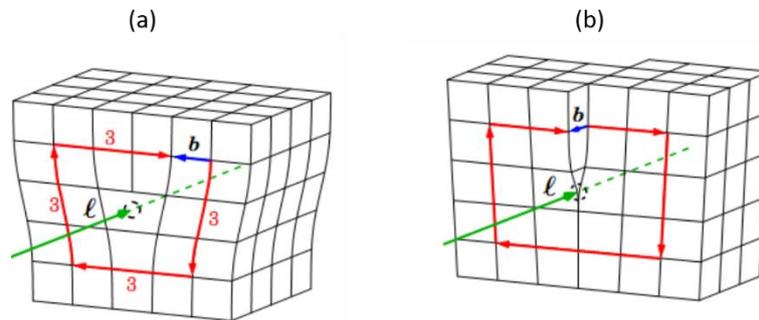


Figure I.24: illustration des deux types de dislocations : dislocation coin (a), dislocation vis (b).

Dans le diamant, les plans et les directions denses sont les plans (111) et les directions  $\langle 110 \rangle$ . Il est donc attendu que le glissement s'effectue dans le système (111)  $\langle 110 \rangle$ . Néanmoins, dans le cas particulier du diamant CVD, les dislocations se propagent perpendiculairement à la surface et suivent donc une orientation cristallographique préférentielle (ligne et plan de glissement selon  $\langle 100 \rangle$ ,  $b = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ ). Kato *et al.* [113, 114] ont observé en topographie des rayons X sur des couches de diamant CVD, la présence prépondérante de 2 types de dislocations : des dislocations purement coin et des dislocations mixte 45 .

Les dislocations sont présentes dans tous les types de diamant qu'il soit naturel ou synthétique. Dans le cas particulier de films homoépitaxiés, les dislocations sont d'une part, issues du substrat utilisé pour la croissance (elles se propagent alors dans la couche CVD et on parle de dislocations **primaires**) et d'autre part, formées à l'interface avec le substrat lors de la reprise d'épitaxie (on parle de **dislocations secondaires**).

Les dislocations secondaires peuvent avoir plusieurs origines :

- **Les défauts de polissage** (rayures, endommagement mécanique de la surface, trous etc...) qui perturbent l'empilement atomique de la surface sur des épaisseurs relativement importantes (jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$ ) ;
- **Les contaminations et inclusions** qui peuvent se trouver à la surface du substrat si elles résistent aux procédés de pré-traitement de surface avant la croissance ;
- **Les secteurs de croissance des substrats HPHT** conduisant en particulier à la présence de fortes contraintes entre secteurs adjacents ;
- **La présence d'une forte rugosité ;**

- **L'augmentation du paramètre de maille** lié à la présence d'impuretés en quantités importantes. Par exemple la présence d'azote (dans les substrats *Ib*) est susceptible de mettre en tension l'interface HPHT/CVD [115].

Les densités de dislocations classiquement observées dans le diamant CVD monocristallin sont de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$   $\text{cm}^{-2}$  [116], mais peuvent être abaissées à des valeurs voisines de  $10^2$  à  $10^3$   $\text{cm}^{-2}$  lorsque des stratégies de préparation de la surface du diamant et de croissance sont utilisées [117]. En particulier, une densité de dislocations de  $400$   $\text{cm}^{-2}$  a été démontrée en partant d'un substrat HPHT *Ila* sans dislocations [118]. Dans le cas de l'hétéroépitaxie, en raison de la nature du processus de croissance et de la désorientation des grains formés lors de la nucléation BEN, la densité de dislocation est beaucoup plus élevée et atteint des valeurs allant jusqu'à  $10^9$   $\text{cm}^{-2}$  [98].

#### **I.4.1.2. Impact des dislocations sur les propriétés du diamant**

La présence de dislocations dans la maille du cristal peut avoir une forte influence sur les propriétés des cristaux. Ainsi, les dislocations sont souvent à l'origine de l'apparition de courants de fuite importants dans les diodes de puissance en diamant comme démontré par *Umezwa et al.* [119].

Les dislocations dans le diamant peuvent également créer une biréfringence non désirée qui peut fortement compromettre l'utilisation du matériau pour la fabrication de fenêtres optiques.

#### **I.4.1.3. Stratégies de réduction de la densité des dislocations dans le diamant, cas du diamant hétéroépitaxié**

Afin d'optimiser la qualité cristalline du diamant CVD et réduire la densité de dislocations, il est nécessaire de travailler à la fois sur les dislocations primaires et les dislocations secondaires. Une préparation de surface visant à éliminer les défauts résiduels liés au polissage associé à des stratégies de croissance permettant de stopper ou tout au moins limiter leur propagation sont donc nécessaires.

Depuis quelques années, une partie des travaux menés par notre équipe concerne le développement de différentes techniques de traitement de surface.

- Gravure  $\text{H}_2/\text{O}_2$  : réalisée *in situ* dans le réacteur CVD, ce traitement est utilisé lors de tous les dépôts CVD. Il vise à éliminer les endommagements de surface causés par l'étape de polissage, mais également à préparer les faces latérales du substrat qui, du fait de la découpe laser, sont généralement d'assez mauvaise qualité. En effet, lors de précédents travaux de thèse, il a été montré que les croissances réalisées sur des substrats avec des faces latérales non

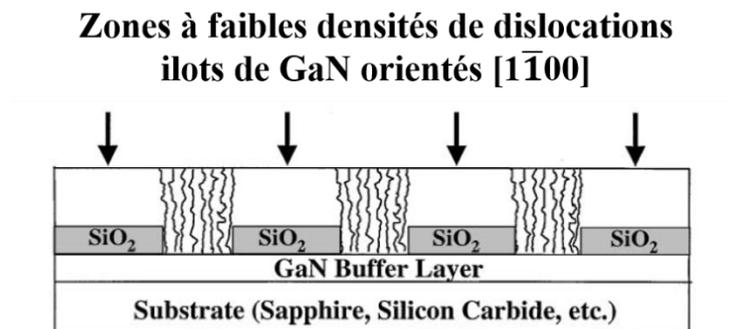
préparées induisaient l'apparition de contraintes conduisant à la rupture du cristal lorsque les épaisseurs dépassent la centaine de micromètre [64] ;

- Traitement par gravure RIE-ICP (Reactive Ion Etching – Inductively Coupled Plasma) : comme dans le cas de la gravure  $H_2/O_2$ , la gravure ICP est réalisée avant la croissance et permet de préparer la surface des substrats en éliminant la couche écrouie par le polissage. L'avantage de ce traitement est lié au fait qu'il est beaucoup moins agressif que le précédent et permet d'obtenir des rugosités de surface avant dépôt beaucoup plus faibles. Des études ont ainsi rapporté une amélioration de la qualité cristalline avec ce type de gravure au préalable [116, 120, 121].

Dans le cas des dislocations primaires, les stratégies de croissance développées sont basées sur un processus de blocage ou de déviation des dislocations. Dans ce qui suit, je vais plus particulièrement décrire les différentes techniques utilisées actuellement et qui seraient potentiellement applicables au diamant hétéroépitaxié.

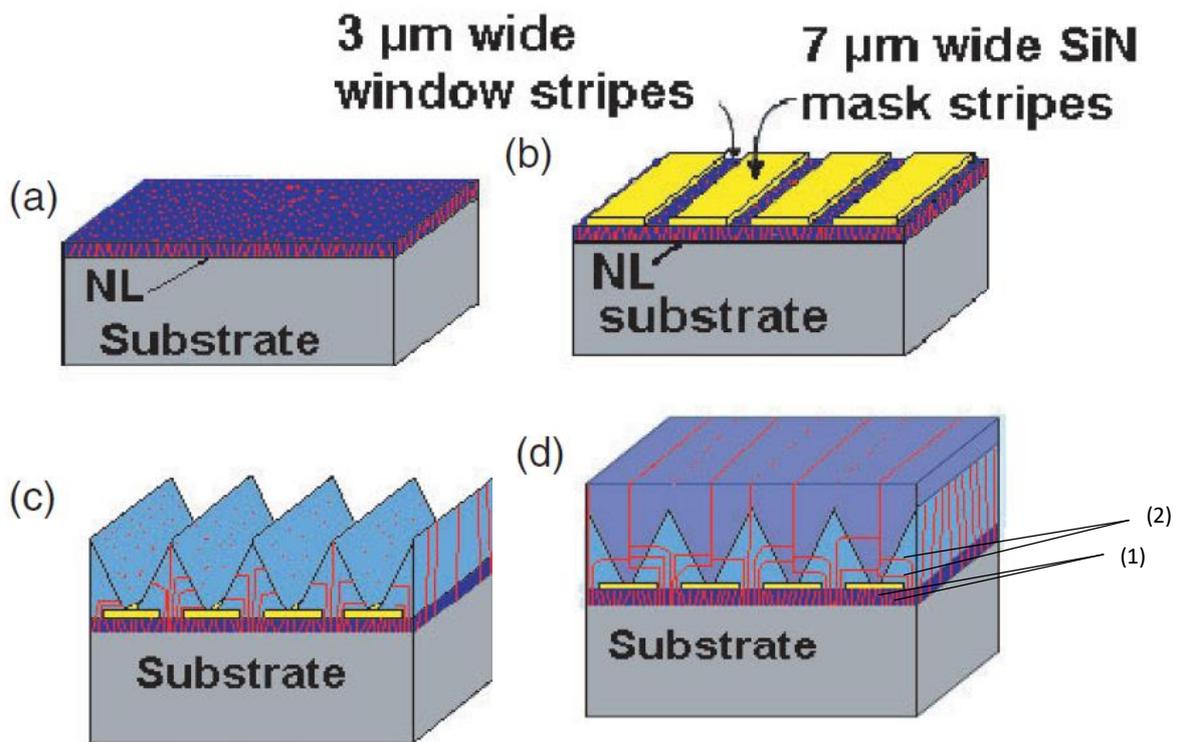
#### a) La croissance ELOG

Inspirée des techniques utilisées sur les nitrures (GaN et AlN), la croissance ELOG (acronyme anglais de Epitaxial Lateral OverGrowth) consiste à faire croître de larges îlots de faible densité de dislocations, puis les faire coalescer en appliquant des conditions de croissance spécifiques [122-124]. Dans le cas du GaN par exemple, une première couche de nitrure de gallium est tout d'abord épaissie sur un substrat approprié (Si ou Saphir). Un masque diélectrique est alors déposé par des techniques CVD puis structuré en îlots ayant des orientations cristallographiques particulières par des techniques de lithographie, avant qu'une reprise de croissance CVD soit effectuée. Lors de cette reprise, les conditions de croissance sont adaptées de manière à avoir une croissance latérale du GaN qui vient alors recouvrir les zones masquées. Les dislocations provenant du substrat se trouvent alors confinées dans un espace réduit [122, 125, 126]. Le principe de la méthode est illustré dans la **Figure I.25**.



*Figure I.25: schéma du principe de la méthode de croissance ELOG appliquée à la réduction de la densité des dislocations dans les couches de GaN, schéma adapté de la référence [122].*

Dans certains cas, un espace d'air (voids en anglais) [124, 127] sur lequel les dislocations peuvent se terminer est créé. On parle alors de « pendéo-épitaxie ». L'annihilation des dislocations s'opère de deux manières possibles : (i) la présence d'un masque assure le blocage des dislocations qui ne peuvent plus se propager dans la couche, (ii) la croissance latérale permet une propagation des dislocations avec un angle de  $90^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon et elles peuvent alors éventuellement s'annihiler sur le front de coalescence. Les deux moyens d'annihilation sont représentés dans le schéma de la **Figure I.26**. Cette approche peut être réalisée avec une, deux ou même plusieurs étapes de gravure (one step ou multi step Epitaxial OverGrowth) [123].



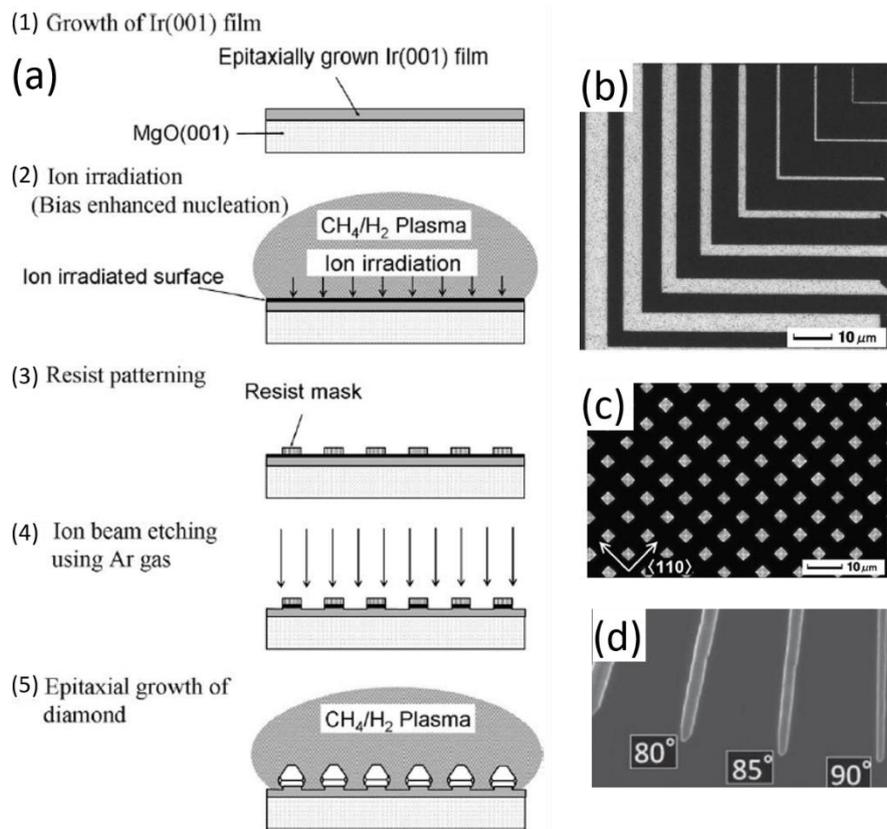
**Figure I.26** : schéma de la méthode de croissance ELOG pour la réduction de la densité des dislocations dans le GaN. Dépôt d'une couche de GaN (a), masquage à l'aide d'un dépôt en SiN (b), première reprise de croissance pour la formation de formes triangulaires (c), reprise de croissance de GaN sur les pyramides formés précédemment (d). Les dislocations sont représentées en traits rouges. Les flèches indexées par le chiffre 1 indiquent les dislocations qui sont bloquées par le masque métallique, et celles indexées par le chiffre 2 les dislocations qui s'annihilent sur les fronts de croissance. La figure est issue de la référence [123].

Cette approche est particulièrement bien adaptée pour les matériaux à fortes densités de dislocations telle que le GaN ( $10^9 \text{ cm}^{-2}$ ), d'où l'intérêt de son développement dans le cas du diamant hétéroépitaxié qui comporte des densités de dislocations similaires. Dans ce cas, cette approche peut être appliquée à deux niveaux du procédé :

- i. Aux tous premiers instants de la croissance qui correspondent à la nucléation des domaines. Cette technique est appelée PNG (acronyme anglais de Patterned Nucleation Growth) [128-130] ;
- ii. Après épaisseur d'une couche de diamant CVD. Celle-ci est structurée avant qu'une reprise de croissance soit effectuée dessus [131-133].

**i. Croissance sur substrat patterné**

La méthode PNG peut être vue comme une modification de l'organisation des domaines. Elle a été appliquée avec succès sur des hétérosubstrats Ir/MgO structurés en réseau [130]. Le schéma de la méthode est donné dans la **Figure I.27**.



*Figure I.27: schéma représentant les différentes étapes nécessaires à la mise en œuvre de la méthode ELOG-PNG (a), différentes géométries de motifs développées par le groupe de Sawabe : ligne (b), pyramides (c) et bandes régulières (d), les images (a, b, c, d) sont issues des références [130, 134, 135].*

Cette technique implique la succession de plusieurs étapes qui sont les suivantes :

1. Dépôt de l'iridium sur MgO ;
2. Irradiation de la couche d'Ir à l'aide d'un faisceau d'électrons ;
3. Dépôt par lithographie électronique d'un réseau de plots d'un masque diélectrique ;

4. Gravure de la couche irradiée par un plasma d'argon. Lors de cette étape, la couche irradiée est gravée seulement dans les zones non couvertes par le masque diélectrique ;
5. Dépôt de la couche diamant par CVD. En raison de la faible solubilité du carbone dans l'Ir, le diamant se dépose seulement dans les régions irradiées, puis s'élargit sur les autres régions.

Différentes géométries et orientations de motifs [130] ont été évaluées et il a été montré qu'une meilleure qualité cristalline est obtenue sur des motifs désorientés de  $15^\circ$  et  $60^\circ$  par rapport à la direction (100) [135]. Après des croissances CVD d'environ  $45 \mu\text{m}$ , des valeurs de largeurs à mi-hauteur du pic Raman du diamant inférieures à  $2.8 \text{ cm}^{-1}$  ont été obtenues et il a été montré que les dislocations ne se propagent pas dans les zones de croissance latérale. Permettant ainsi la réduction de la densité des dislocations.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la faible adhésion des motifs à la surface de l'iridium. En effet, des problèmes d'exfoliation des motifs ont été rapportés particulièrement pour ceux en formes de lignes [130] ce qui conduit alors à l'apparition de fortes contraintes.

Plus récemment, cette technique a été optimisée en réalisant un réseau de lignes de  $3 \mu\text{m}$  de largeur espacées de  $100 \mu\text{m}$  (voir la **Figure I.28**) [128]. Un dépôt CVD de  $60 \mu\text{m}$  d'épaisseur a été effectué permettant d'obtenir une couche de diamant de qualité cristalline proche de celle du diamant monocristallin avec une densité de dislocations de  $9 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  au-dessus des lignes et  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  dans les zones de croissance latérale. Ce sont, à notre connaissance, les valeurs les plus faibles jamais rapportées sur un film de diamant hétéroépitaxié.

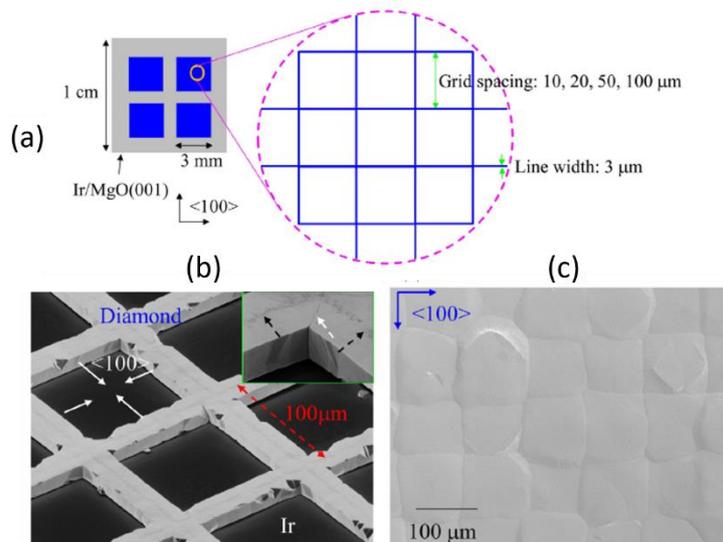


Figure I.28: schéma du réseau de motifs en forme de grille (a), images du réseau de lignes après 2h (b) et après 12h (c) de croissance CVD [128].

## ii. Réduction des dislocations par microstructuration d'une surface de diamant hétéroépitaxié

Après épaisseur du film, les approches développées consistent à stopper la propagation des dislocations par une reprise de croissance sur une couche mince de diamant dans laquelle soit des microaiguilles ont été formées [132, 133], soit des bandes métalliques ont été déposées [136, 137]. La **Figure I.29** illustre le principe de ces deux méthodes.

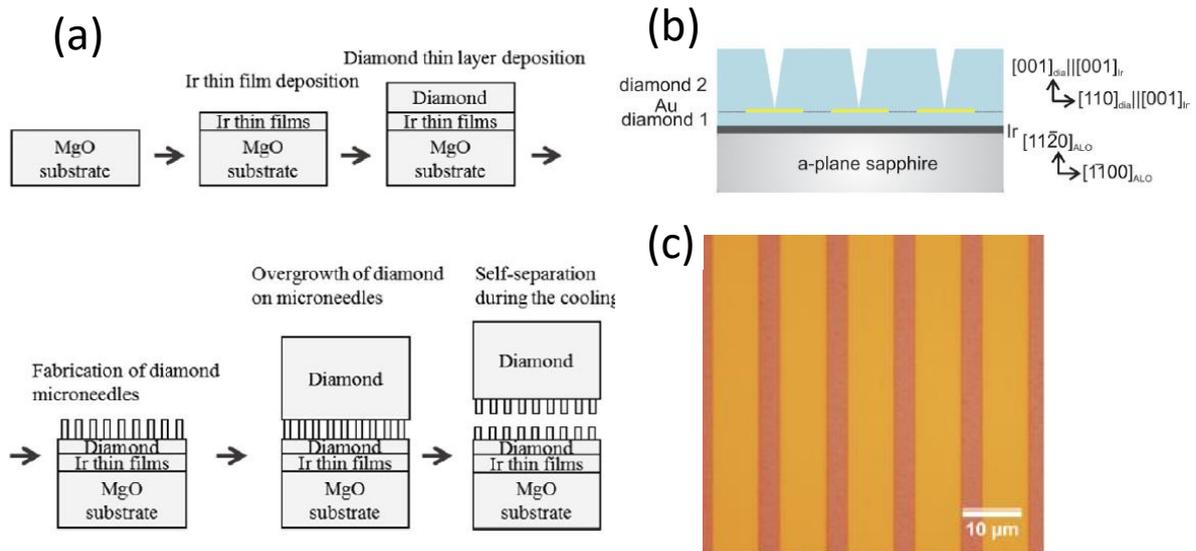


Figure I.29: principe de la méthode de microaiguilles (a). Principe de la méthode de structuration par bandes (b) et image au microscope optique des bandes d'or utilisées comme masque (c) [131, 136].

Dans le cas des microaiguilles dont le diamètre, la hauteur des aiguilles et la distance entre elles sont respectivement 2  $\mu\text{m}$ , 100 nm et 10  $\mu\text{m}$ , une reprise de croissance utilisant des conditions favorisant la croissance latérale est réalisée. Lors de cette reprise de croissance, les dislocations provenant du substrat et débouchant sur des espaces vides entre les microaiguilles (voids) ne sont plus censées se propager. Il a ainsi été possible d'obtenir des films de diamant autosupportés de 1mm d'épaisseur [131], même si l'efficacité de cette méthode dans la réduction des dislocations n'a pas été démontrée puisqu'aucune valeur de la densité de dislocation n'a été rapportée. Cependant, les mesures Raman indiquent une bonne qualité de la couche obtenue avec une largeur à mi-hauteur du pic diamant de 3.7  $\text{cm}^{-1}$ .

Un avantage supplémentaire de la méthode réside dans la facilité de séparation du film du substrat à la fin du dépôt du fait de la présence de ces voids. Néanmoins, il existe une réelle difficulté de fabrication des motifs qui nécessite une étape de structuration par lithographie électronique et des étapes de gravure très profonde (plusieurs dizaines de microns).

Dans la deuxième méthode, les bandes métalliques sont des bandes d'or de  $8\mu\text{m}$  de largeur et espacées de  $4\mu\text{m}$ . Lors de la reprise de croissance, le diamant se dépose d'abord sur les parties non couvertes puis ensuite latéralement sur les bandes, ces dernières ayant pour rôle de bloquer les dislocations présentes initialement réduisant ainsi leurs densité de 2 ordres de grandeur sur des films de  $75\mu\text{m}$  d'épaisseur pour atteindre une valeur finale de  $7\times 10^7\text{ cm}^{-2}$  [137].

Dans le cadre de ma thèse, j'ai travaillé sur le développement d'une méthode utilisant des nanosphères de silice comme masque à la gravure ICP pour la structuration du diamant. Les nanostructures réalisées ont été utilisées en particulier pour réduire la densité de dislocations dans les films de diamant hétéroépitaxié. Le principe de la méthode et les résultats obtenus seront exposés dans le chapitre IV de ce mémoire.

#### *b) Croissance sur des surfaces désorientées*

Le principe de cette méthode repose sur la déflexion des dislocations lors la croissance sur des surfaces inclinées. Cette technique a tout d'abord été utilisée sur des films de diamant monocristallin et a été initiée suite à deux études publiées par des chercheurs de la DTC (Diamond Trading Company). Ces derniers ont montré que les dislocations dans le diamant CVD pouvaient changer brutalement de direction [138, 139]. Dans le cas d'une croissance en présence d'azote qui donne lieu à la formation de macro-marches, les dislocations qui rencontrent la face inclinée des contre-marches tendent ainsi à s'orienter selon une direction  $\langle 110 \rangle$  avant de revenir selon la direction  $\langle 100 \rangle$  lorsqu'elles rencontrent à nouveau un front de croissance horizontal. Ce type de croissance donne alors lieu à une succession de segments de dislocations droits et inclinés comme l'illustre le schéma de la **Figure I.30**.

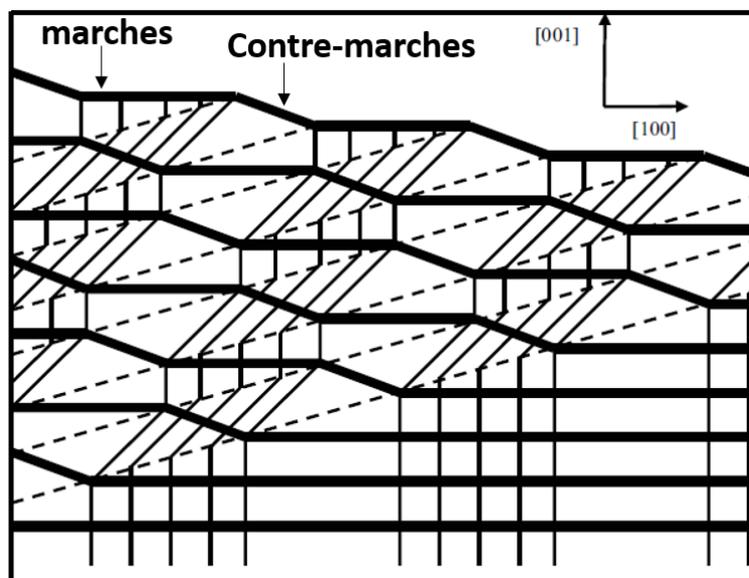


Figure I.30 : schéma du principe de déflexion des dislocations par la création de marches et contres marches. Les lignes en gras représentent les régions de croissance, les lignes continues représentent les dislocations et les lignes en pointillés représentent les délimitations entre les régions de croissances (marches et contre-marches) [140].

Martineau *et al.*, dans une étude publiée en 2009 [140], ont rapporté qu'il existait un angle critique d'inclinaison des marches à partir duquel les dislocations changeaient de trajectoire, cet angle étant calculé à partir des énergies des dislocations. Par exemple, pour une inclinaison de la surface de plus de  $10^\circ$ , une dislocation coin (direction  $\langle 100 \rangle$ ) peut se transformer en une dislocation mixte  $60^\circ$  de plus faible énergie (direction  $\langle 110 \rangle$ ), et donc se propager avec un angle de  $45^\circ$  par rapport à sa direction initiale. Il en est de même pour une dislocation mixte de  $45^\circ$  qui peut se transformer en une dislocation coin lorsque l'angle d'inclinaison est de  $20^\circ$ .

Cette approche a été appliquée au diamant hétéroépitaxié. Des marches et des contre-marches macroscopiques de différents angles d'inclinaison ont été créées par ajout d'azote pendant la croissance CVD [98] en utilisant des substrats désorientés de  $4^\circ$  à  $8^\circ$  par rapport au plan (100). Une première étape de croissance, avec un mélange de 10% de  $\text{CH}_4$  dans l'hydrogène et un débit de 50-250 ppm d'azote dans la phase gazeuse, a ainsi été réalisée. Elle a été suivie par une deuxième étape sans ajout d'azote [98]. La déviation des dislocations par la création de marches et de contre-marches combinée à la croissance de film très épais ( $>1\text{mm}$ ), a ainsi permis de réduire la densité des dislocations de  $10^{10}\text{ cm}^{-2}$  à  $10^7\text{ cm}^{-2}$ . Cette étude a mis en particulier en évidence l'effet de l'augmentation de l'épaisseur des films sur la réduction de la densité de dislocations comme l'illustre la **Figure I.31**.

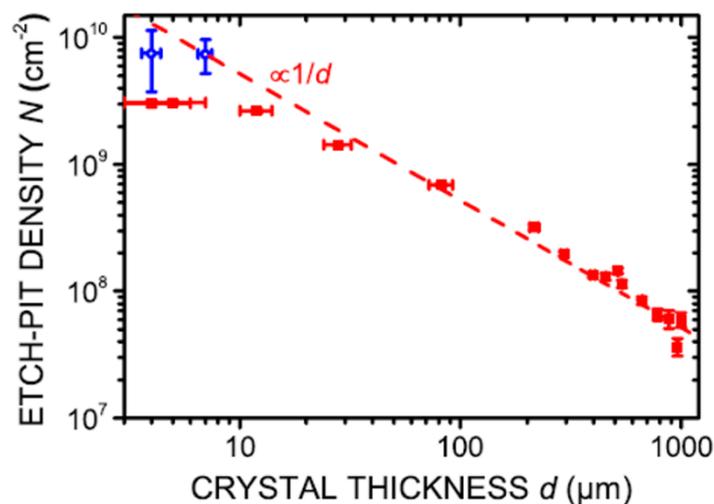


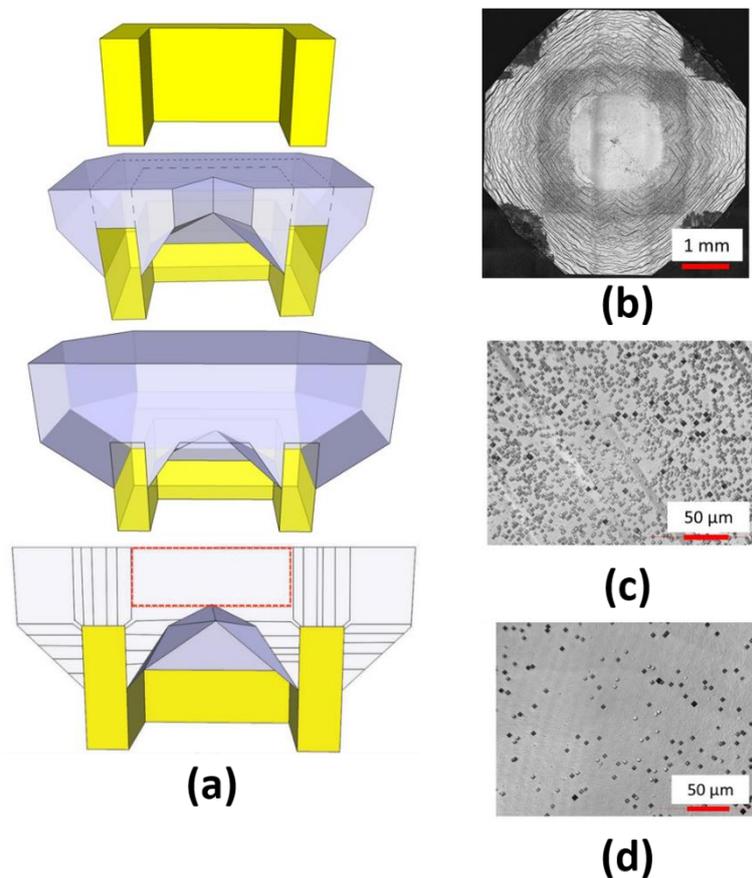
Figure I.31: évolution de la densité des etch-pits ( $\propto$  densité des dislocations) dans un film de diamant hétéroépitaxié en fonction de son épaisseur [98].

L'ensemble des méthodes présentées précédemment ont prouvé leur efficacité pour la réduction de dislocations dans le diamant monocristallin et le diamant hétéroépitaxié. Cependant, ces techniques présentent l'inconvénient de nécessiter des étapes de structuration

et de gravure qui peuvent limiter leur utilisation. Dans ce qui suit, nous allons présenter une méthode développée au laboratoire sur des films de diamant monocristallin et qui présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre.

### c) Croissance sur un substrat ajouré

Cette méthode a été développée par notre équipe et appliquée pour des films de diamant monocristallin [117, 141]. Le principe de la méthode est présenté dans la **Figure I.32**. Le substrat de diamant orienté (100) est ajouré par découpe laser. Une croissance de diamant CVD est ensuite réalisée en utilisant des conditions de croissance qui permettent d'avoir une vitesse de croissance latérale bien supérieure à celle de la face supérieure. Ces conditions permettent d'infléchir une partie des dislocations qui se propagent alors parallèlement à la surface supérieure finissent par s'arrêter lorsqu'elles débouchent au centre de l'échantillon.



**Figure I.32** : schéma de la méthode de reprise de croissance sur substrat ajouré développée par Tallaire et al. (a) [117]. Images au microscope optique laser de la surface de la couche CVD après croissance sur substrat ajouré et traitement de gravure pour révéler les dislocations : (b) vue d'ensemble, (c) région au-dessus du substrat, (d) région centrale où la croissance latérale a eu lieu.

La densité de dislocations a été estimée à partir des motifs de gravure par plasma  $H_2/O_2$  (98/2) obtenus après 10 min en utilisant une puissance de 2 kW pour une pression de 150 mbar

[142]. Des valeurs de densité de dislocations de  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  dans la zone au-dessus du substrat (zone de croissance normale) et de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  au-dessus de la partie ajourée ont été obtenues. Ce résultat montre l'efficacité de cette méthode pour des films de diamant CVD monocristallin. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle nécessite un temps de dépôt important pour le rebouchage complet du trou et l'obtention d'une couche exploitable. Dans le cas d'un trou de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$ , il faut déposer environ  $600 \mu\text{m}$  de diamant avant de combler l'espace dégagé. Malgré tout, cette méthode a été adaptée au diamant hétéroépitaxié et les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre IV de ce manuscrit.

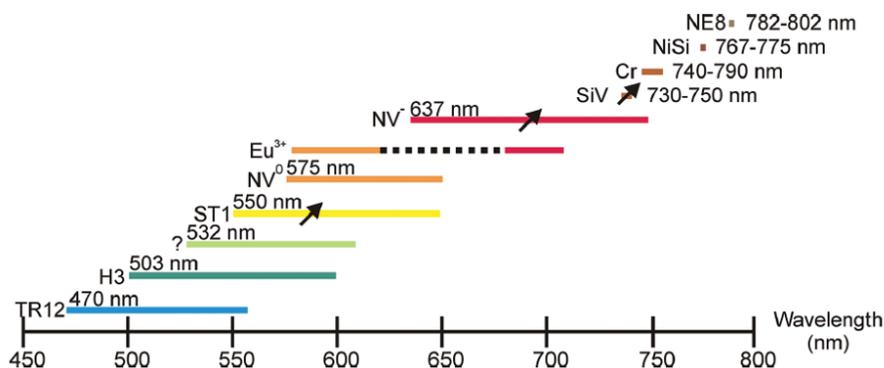
#### I.4.2. Ingénierie des centres colorés dans le diamant.

Les centres luminescents dans le diamant, communément appelés centres colorés, ont attiré de plus en plus l'intérêt de la communauté scientifique, particulièrement pour le développement d'applications telles que la magnétométrie, les biocapteurs, la spintronique etc...

Les centres colorés sont des défauts dans la structure cristalline du diamant. Ils sont formés de l'alliance entre une lacune (site inoccupé) du réseau de carbone avec un atome adjacent non carboné [143].

Plus de 500 centres colorés ont été identifiés dans le diamant [143] et plus de 10 centres parmi ces derniers ont démontré des émissions à un seul photon [144]. Une liste non exhaustive des centres observés dans le diamant est présentée dans la **Figure I.33**.

Les centres les plus connus dans le diamant sont les centres NV (Nitrogen Vacancy), les centres SiV (Silicon Vacancy) et les centres GeV (Germanium Vacancy) qui vont être présentés plus en détail dans ce qui suit.

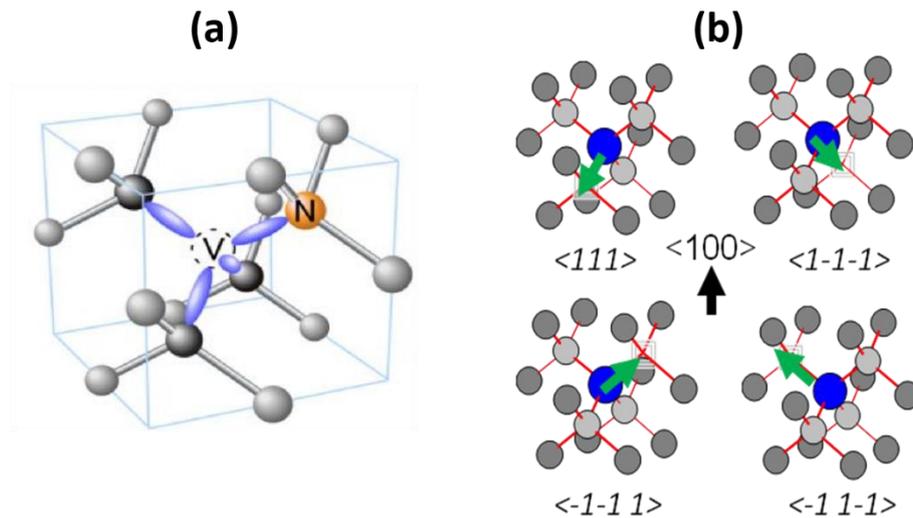


*Figure I.33: schéma des différents émetteurs observés dans le diamant, les largeurs des bandes correspondent aux largeurs d'émissions de chaque émetteur. Les centres indexés par une flèche sont des centres pour lesquels la manipulation de spin a déjà été rapportée. La largeur des bandes de chaque centres est modulée par rapport à la longueur d'onde de sa zéro-phonon-line (ZPL) [145].*

### I.4.2.1. Le centre NV

Un centre NV est un défaut ponctuel du diamant, formé par la jonction d'un atome d'azote substitutionnel (remplaçant un atome de carbone) et d'une lacune (vacancy) sur un site adjacent dans la matrice diamant **Figure I.34 (a)**.

Le centre NV se forme selon quatre orientations cristallines possibles, comme l'illustre la **Figure I.34 (b)** :  $[111]$ ,  $[1-1-1]$ ,  $[-1-11]$ , ou  $[-11-1]$ .



**Figure I.34:** Schéma d'un centre NV dans la maille diamant (a). Les quatre orientations cristallines possibles des centres NV (b). Les atomes en gris foncé et gris clair sont des carbones tandis que l'atome bleu est un azote. Le carré gris représente une lacune.

Les centres NV peuvent se présenter sous deux états de charges différents. Le premier état est dit neutre et se note  $NV^0$ . Le second état est le centre NV chargé négativement et noté  $NV^-$ . Dans ce cas, le centre NV qui possède un électron non apparié, se trouve à proximité d'un élément donneur d'électrons et qui induit la charge négative [146].

Les deux états peuvent être facilement identifiés et distingués par leur raie d'émission à zéro phonon (désignée par l'acronyme anglais ZPL – Zero-Phonon Line) caractéristique : pour le  $NV^0$ , elle se situe à 575nm, et pour le  $NV^-$ , elle se trouve à 637 nm [147] comme le montre le spectre caractéristique de la **Figure I.35**.

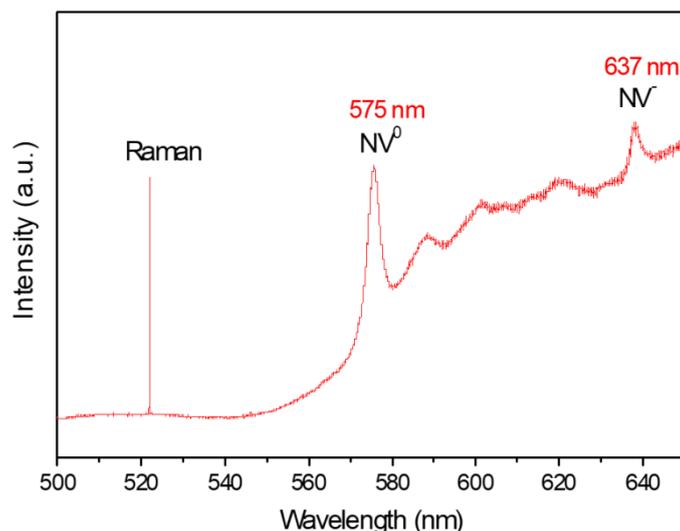


Figure 1.35: Spectre de photoluminescence du diamant obtenu avec un spectromètre Raman montrant les ZPL caractéristiques des centres  $NV^0$  et  $NV^-$ .

Les propriétés physiques de ces deux états sont très différentes et en particulier, le centre  $NV^-$  possède un spin électronique global  $S=1$  (deux électrons non appariés), qui est très intéressant pour les applications en magnétométrie. C'est donc ce type de centre coloré qui nous intéressera dans la suite de notre étude [148].

Il existe plusieurs méthodes pour former des centres  $NV^-$  :

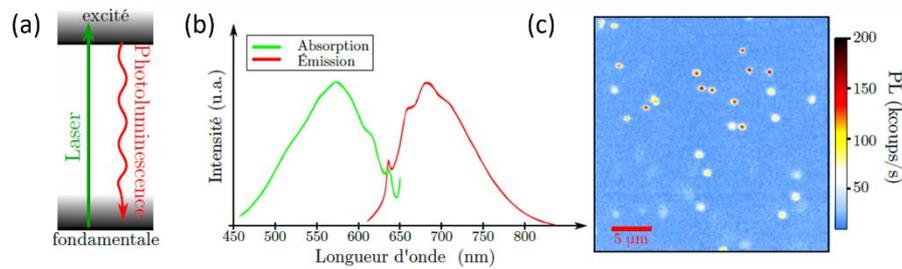
- Soit directement pendant le processus de croissance par CVD, en ajoutant un précurseur azoté, typiquement  $N_2$  [149]. Cela conduit à une fraction de l'ordre de 0,3 % de centres  $NV^-$ , l'essentiel de l'azote étant sous forme substitutionnelle. Cette étape peut alors être suivie d'une irradiation par un faisceau d'électrons, de protons ou d'ions  $He^+$ [150];. Cela permet de déplacer des atomes et ainsi former des lacunes. Par la suite, un recuit permet de déplacer ces lacunes, augmentant la probabilité de rencontrer un atome d'azote substitutionnel, et donc de former le centre  $NV^-$  [150];

- Soit par implantation ionique d'azote qui permet à la fois d'incorporer des atomes d'azote et de créer des lacunes. Cette étape devra être suivie d'un recuit permettant de créer les centres  $NV^-$  par diffusion et de réduire la quantité de défauts produits. L'intérêt majeur de cette méthode est de pouvoir localiser spatialement les centres  $NV^-$  en utilisant des masques [151] et, de pouvoir également former des centres colorés très proche de la surface des échantillons (quelques dizaines de nanomètres) [152] selon l'énergie d'implantation utilisée .

Les propriétés des centres  $NV^-$  qui nous intéressent sont les propriétés optiques et les propriétés de spin. Elles découlent de sa structure électronique, qui sera détaillée en même temps que les propriétés.

Les propriétés optiques du centre  $NV^-$  peuvent être expliquées à partir de sa structure électronique simplifiée et schématisée sur la **Figure I.36 (a)**. Cette structure se compose de deux niveaux: un état fondamental et un état excité, couplés par une transition radiative d'un photon, dont la ZPL est située à 1,945 eV (soit 637nm) [153].

La **Figure I.36 (b)** présente les spectres d'émission et d'absorption d'un centre  $NV^-$ , en mettant en évidence le décalage vers le rouge du premier par rapport au second (appelé décalage Stokes). Ce phénomène nous permet ainsi d'exciter les centres  $NV^-$  avec un laser dans leur gamme d'absorption (la longueur d'onde d'un laser vert à 532nm étant optimale) et de détecter la photoluminescence du centre coloré sans chevauchement entre les deux signaux. Les centres  $NV^-$  peuvent alors être localisés dans le diamant en utilisant un microscope optique confocal, comme on peut l'observer sur l'image de la **Figure I.36 (c)** dans laquelle chaque tache lumineuse est un centre  $NV^-$  unique isolé dans un diamant massif [153].



**Figure I.36:** structure électronique schématisée du centre  $NV^-$  (a). Spectre d'absorption et d'émission d'un centre  $NV^-$  (b). Image confocale d'un diamant monocristallin, où les points photoluminescents sont des centres  $NV^-$  (c) [153].

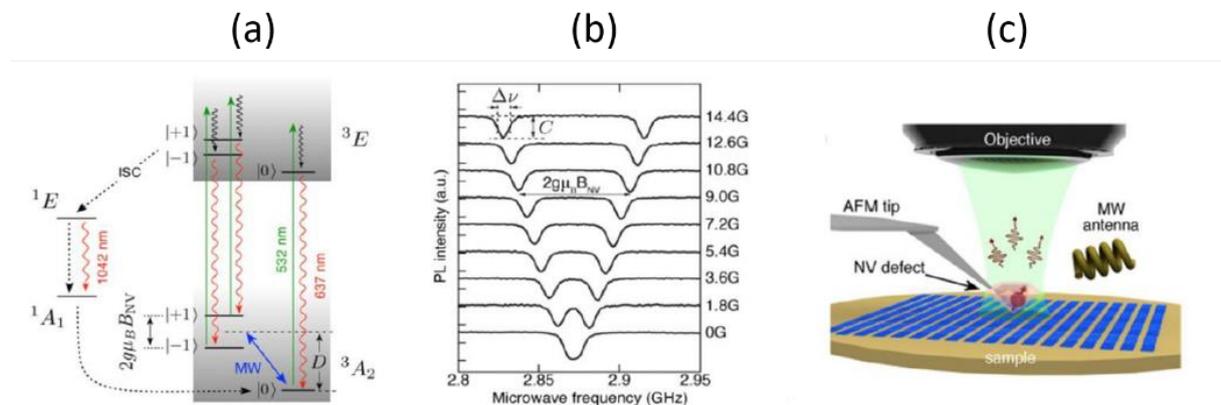
La structure électronique du centre  $NV^-$  est en réalité plus complexe car ce centre possède deux électrons non appariés (spin électronique global  $S = 1$ ). Son niveau fondamental est donc un niveau de spin triplet (cf. **Figure I.37 (a)**), avec un état singulet de nombre quantique magnétique de spin  $m_s = 0$  et un état doublet  $m_s = \pm 1$ .

Lorsque l'on applique un laser vert pour exciter le centre  $NV^-$ , il est possible de détecter son niveau de photoluminescence, ainsi que de polariser son spin électronique dans l'état  $m_s = 0$ . Si on ajoute à cette excitation optique une excitation micro-onde résonante avec les niveaux de spin (2,87 GHz), alors on transfère une partie de la population de spin dans les états  $m_s = \pm 1$ , et la photoluminescence chute (la désexcitation des états  $m_s = \pm 1$  étant 20-30 % moins lumineuse). Cela permet de polariser et de détecter optiquement l'état de spin de ce défaut même à température ambiante ce qui est un atout précieux pour les applications en technologies quantiques.

Ainsi, lorsque l'on mesure la photoluminescence d'un centre  $NV^-$  tout en balayant la fréquence de champ micro-onde autour de la valeur de résonance du spin D, on obtient alors un spectre de résonance de spin ESR, dans lequel on identifie le centre  $NV^-$  par la résonance

qui lui est associée (**Figure I.37 (b)**), la courbe pour 0G). Lorsqu'on ajoute un champ magnétique au voisinage du centre coloré, la dégénérescence des niveaux  $m_s = \pm 1$  est levée par effet Zeeman [154]. On peut alors la mettre en évidence en observant le dédoublement de la raie de résonance de spin proportionnellement au champ magnétique appliqué (**Figure I.37 (b)**).

Cette propriété permet donc d'envisager l'utilisation du centre  $NV^-$  dans des diamants de haute pureté comme magnétomètre de haute sensibilité, par mesure quantitative de  $B_{NV}$  grâce à un spectre ESR. Un exemple d'application de cette propriété est présenté dans la (**Figure I.37 (c)**) qui illustre l'utilisation d'un centre  $NV$  dans un nanodiamant greffé au bout d'une pointe AFM.



**Figure I.37:** Propriétés physiques des centres  $NV$  et application en magnétométrie. Modèle décrivant la dynamique du centre  $NV$  du diamant (a). Spectre ESR avec détection optique en fonction du champ magnétique appliqué (de 0 à 14,4 G) (b).  $\Delta\nu$  représente la largeur de bande ESR et  $C$  le contraste ESR. Centre  $NV$  greffé sur une pointe AFM pour effectuer une mesure à l'échelle nanométrique du champ magnétique (c). Données extraites de la référence [155].

#### I.4.2.2. Le centre $SiV$

Il est formé par un atome de silicium positionné au milieu de deux lacunes de carbone. Comme le centre  $NV$ , le  $SiV$  présente un état de charge négative ( $SiV^-$ ) émettant à 737 nm et un état neutre ( $SiV^0$ ) émettant à 946 nm. Le centre  $SiV^-$  qui est le plus étudié présente quatre niveaux optiques (A, B, C et D). En présence d'un champ magnétique, ce centre ayant un spin  $s=1/2$ , chaque transition est séparée en deux sous niveaux Zeeman. La structure de ce centre et sa configuration électronique sont présentées dans la **Figure I.38**.

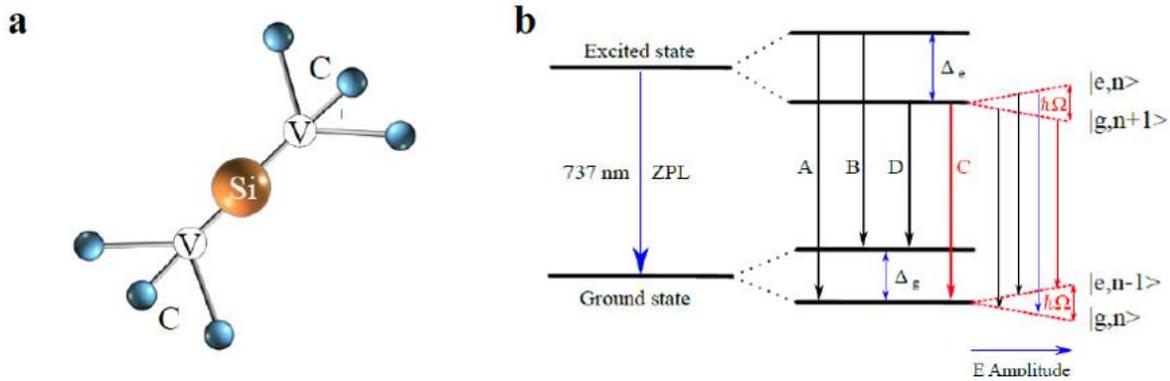


Figure I.38: schéma de la structure du centre SiV dans le diamant (a). Schéma de la configuration électronique des centres SiV et ses états de charge [156].

Grâce à son court temps de vie (1.85ns) et sa forte luminescence (70% de sa luminescence est basée dans sa ZPL [144]), le centre SiV est souvent présenté comme une alternative au centre NV pour de multiples applications telles que la fabrication de source de photons uniques pour les mémoires quantique [157-159] et l'imagerie *in vivo* de cellules et de neurones par l'implantation de nanodiamants dopés [160, 161].

#### I.4.2.3. Le centre GeV

Depuis quelques années, une forte attention a été portée aux éléments de la quatrième colonne du tableau périodique (Ge, Sn, Pb) en plus du silicium. Ces éléments se combinent avec les lacunes présentes dans la maille diamant pour former des centres colorés (GeV, SnV, PbV). Le centre GeV est l'un des centres les plus étudiés de ce groupe. Il possède une structure proche de celle du SiV (voir **Figure I.39**). Le spectre du GeV<sup>-</sup> présente une luminescence caractéristique à 602 nm qui, à basse température, se décompose en 4 composantes causées par les 4 transitions d'énergie entre son niveau excité et son niveau fondamental.

La symétrie inversée de la structure du centre GeV, lui confère, tout comme au SiV, une forte résistance aux perturbations causées par le stress généré dans la maille du cristal ou au champ magnétique environnant. De plus, les plus larges énergies des transitions dans son état fondamental ( $\Delta_{1-2}=152$  GHz and  $\Delta_{3-4}=981$  GHz) permettent d'avoir accès aux niveaux de spin à des températures légèrement plus élevées que celles du SiV (quelques K contre quelques centaines de mK). Par ailleurs, 60% de sa luminescence est localisée dans la ZPL [162]. Le GeV trouve ses premières applications dans la thermométrie [163] du fait que son spectre PL soit très sensible à la température.

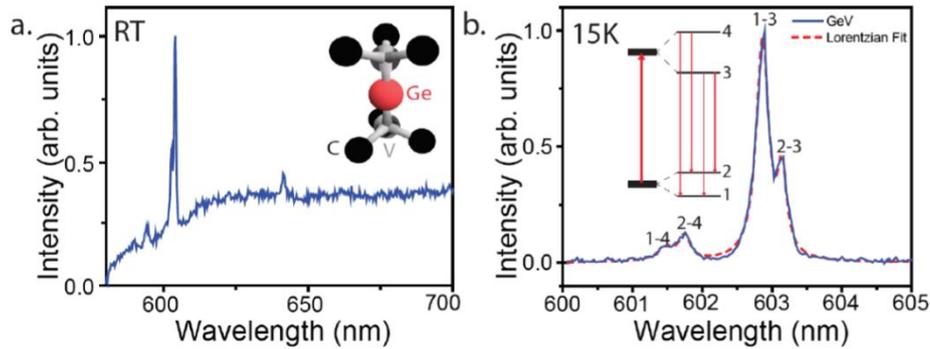


Figure I.39: spectre Raman d'un centre GeV mesuré à température ambiante. Le spectre présente un pic caractéristique à 602nm. La structure du centre est également donnée (a), spectre PL d'un centre GeV mesuré à 15K qui montre les 4 transitions du centre [164].

Comme on l'a dit précédemment, les méthodes d'incorporation des impuretés dans le diamant CVD utilisées sont : l'implantation ionique [165-167] ou le dopage *in situ* pendant la croissance. Le dopage peut se faire soit par ajout d'un précurseur gazeux tels que l'azote moléculaire ( $N_2$ ) pour les centres NV [168], le silane ( $SiH_4$ ) ou le germane ( $GeH_4$ ) pour les centres SiV et GeV [169, 170], soit par l'utilisation d'une source solide (Si [160, 171], Ge [172]...etc.) qui sera gravée par le plasma lors de la croissance et qui va libérer les atomes nécessaires à la formation des centres. Au cours de notre travail, nous avons utilisé une source gazeuse pour l'azote et des sources solides pour le Si et le Ge.

Pour l'ensemble de ces centres colorés, différentes techniques de stabilisation et de contrôle de l'état de charge dans le diamant ont été développées. Parmi elles, la modification de la surface par des terminaisons oxygène ou fluor [173] ou par l'application de champs électriques au moyen d'une diode p-i-n ou Schottky [157]. Au-delà de ce contrôle de l'état de charge, un travail important reste à faire pour améliorer la sensibilité au champ magnétique qui constitue l'un des objectifs essentiels pour l'utilisation des centres NV. Cette amélioration peut passer par l'augmentation des temps de cohérence (dits  $T_2$ ), la localisation spatiale des centres proches de la surface et l'augmentation de l'efficacité de collection de la lumière émise par les centres. Des études récentes ont montré que l'utilisation de micro/nanostructures permet d'optimiser les propriétés de ces centres. Des améliorations dans l'efficacité de collection [174-176] et dans le temps de cohérence [177, 178] ont été obtenues sur des centres SiV et NV incorporés dans des nano/microstructures diamant. Une partie de mon travail de thèse a été consacrée à ces aspects.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que grâce à ses propriétés exceptionnelles, le diamant est le matériau de prédilection dans de nombreux domaines, en particulier dans le domaine de l'électronique de puissance. Dans la première partie, nous avons rappelé les propriétés de ce matériau, les différentes techniques permettant de le synthétiser et les différents types de diamant associés aux applications appropriées à chacun de ces types. Une attention particulière a été portée sur la synthèse de diamant CVD et les conditions de croissance qui permettent d'obtenir des cristaux de haute pureté avec des vitesses de dépôt rendant ce matériau viable à l'échelle industrielle.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'hétéroépitaxie du diamant qui permet de synthétiser des films de diamant sur de plus grandes surfaces. Un état de l'art sur l'hétéroépitaxie à partir d'un film d'Ir déposé sur différents substrats classiquement utilisés par les groupes de recherche impliqués dans ce domaine a été réalisé. Un comparatif des résultats sur chacun de ces systèmes a pu être présenté. La structure utilisée dans le projet DiamWafel et donc dans le cadre de ma thèse, constituée d'un empilement de couches d'iridium, titanate de strontium et silicium, ainsi que les techniques de dépôt utilisées pour chaque matériau ont ensuite été présentées.

Dans la troisième partie, nous avons présenté les différents défauts présents dans le diamant et leur influence sur les propriétés suivant les applications. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur les dislocations qui jouent un rôle important dans le diamant hétéroépitaxié. Nous avons également décrit les stratégies utilisées permettant de réduire la densité de ces défauts et quelles seraient celles utilisées dans le cadre de ce travail.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons décrit ce que sont les centres colorés dans le diamant et les applications potentielles associées. Nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur les centres NV, les centres SiV et les centres GeV qui feront l'objet d'une partie des études menées lors de ma thèse.

# **CHAPITRE II : Dispositifs et méthodes expérimentales**

# Sommaire

CHAPITRE II : Dispositifs et méthodes expérimentales .....	65
Introduction .....	67
I. Système de croissance de diamant et gravure .....	67
I.1. Description générale .....	67
I.2. Mesure des épaisseurs et de la vitesse de croissance .....	69
II. Masquage et gravure .....	70
II.1. Spin coating .....	70
II.2. Réacteur de gravure ICP .....	70
III. Préparation des substrats .....	73
III.1. Nettoyage de la surface des échantillons .....	73
III.2. Choix de la face de dépôt des substrats de diamant monocristallin .....	73
III.3. Traitement de surface des substrats de diamant monocristallin .....	74
IV. Caractérisation des échantillons .....	75
IV.1. Microscope confocal à balayage Laser .....	75
IV.2. Microscope électronique à balayage .....	76
IV.5. Diamond View <sup>TM</sup> .....	88
Conclusion .....	90

## Introduction

Ce chapitre résume les différents moyens et méthodes expérimentales utilisées pendant mes travaux de thèse. Dans un premier temps, nous allons présenter les systèmes de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde (MPACVD). Ce type de machine est connu sous le nom de « bell jar » (BJ). Ils sont conçus au laboratoire et développés en partenariat avec l'entreprise Plassys. Ces machines sont utilisées pour la croissance des films de diamant polycristallin, monocristallin et pour l'épaississement des couches hétéroépitaxiées, intrinsèques ou dopés bore. Nous allons également présenter le réacteur de gravure ionique réactive à couplage inductif (réacteur RIE-ICP) utilisé pour la fabrication et le transfert des motifs de gravure.

Dans la deuxième partie, nous énumérerons les différentes techniques et procédés de traitement de surface et de nettoyage utilisés pour la préparation des substrats. Nous présenterons également le protocole utilisé pour la dispersion et l'assemblage des nano-billes de silice sur la surface des films.

Enfin, nous décrirons l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées pour qualifier les couches déposées et plus particulièrement les techniques d'observation, telles que la microscopie confocale à balayage laser (MCBL) et la microscopie électronique à balayage (MEB) qui ont été largement utilisées pour observer et qualifier la morphologie de surface des substrats et des films déposés. La qualité et les taux de dopage des films ont été évalués par différentes techniques, notamment, la spectroscopie Raman et la spectroscopie par cathodoluminescence qui seront décrites dans cette partie.

## I. Système de croissance de diamant et gravure

### I.1. Description générale

Les systèmes de croissance de diamant Plassys BJS 150 (voir **Figure II.1**) utilisés pendant ma thèse pour élaborer les films de diamant sont nés de la collaboration entre l'entreprise PLASSYS et le LSPM. En s'appuyant sur une optimisation de la cavité micro-onde associée à l'utilisation de modèles plasma développés et validés au laboratoire, cet appareil se veut une évolution du réacteur bell-jar développé précédemment au laboratoire dans les années 1990. Il est commercialisé depuis quelques années.

Du fait de l'optimisation de sa cavité résonnante, et de la bonne gestion thermique, l'application de fortes densités de puissance micro-onde est possible dans ce réacteur, tout en conservant un plasma uniforme sur 2 pouces. Par conséquent, il est parfaitement adapté pour le dépôt de films de grande pureté associée à de fortes vitesses de croissance. Il est constitué d'une

enceinte de dépôt (cloche en quartz) dans laquelle s'insère un porte-substrat en molybdène refroidi permettant le contrôle de la température du substrat indépendamment de la puissance micro-onde injectée.

Le plasma est initié grâce à un générateur micro-onde de 2,45 GHz délivrant une puissance pouvant aller jusqu'à 6 kW (SAIREM). Sa conception permet de travailler 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). La conception de la cavité micro-onde permet de limiter la puissance réfléchie à 2% de la puissance de travail.

Le vide est assuré par un système de pompage secondaire permettant d'atteindre un vide limite proche de  $10^{-7}$  mbar. Le suivi de température est effectué à l'aide d'un pyromètre bichromatique qui permet de mesurer des températures comprises entre 475 et 1400°C. Les longueurs d'ondes sont situées au-delà de 2  $\mu\text{m}$  (2,1 et 2,4  $\mu\text{m}$ ) afin de limiter l'influence du plasma sur la mesure de température, particulièrement à haute densité de puissance. L'ensemble est contrôlé par un ordinateur équipé d'un logiciel permettant le suivi de tous les paramètres en temps réel ainsi que la programmation de séquences pour un fonctionnement automatique du réacteur. Le schéma de la **Figure II.2** illustre les différentes composantes de ce réacteur.

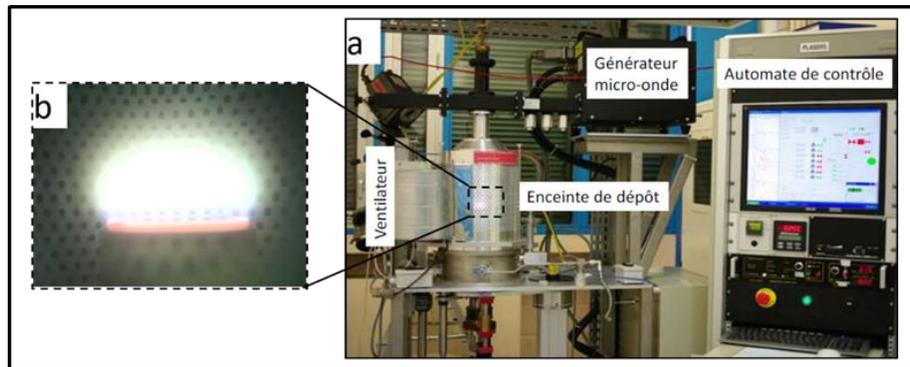
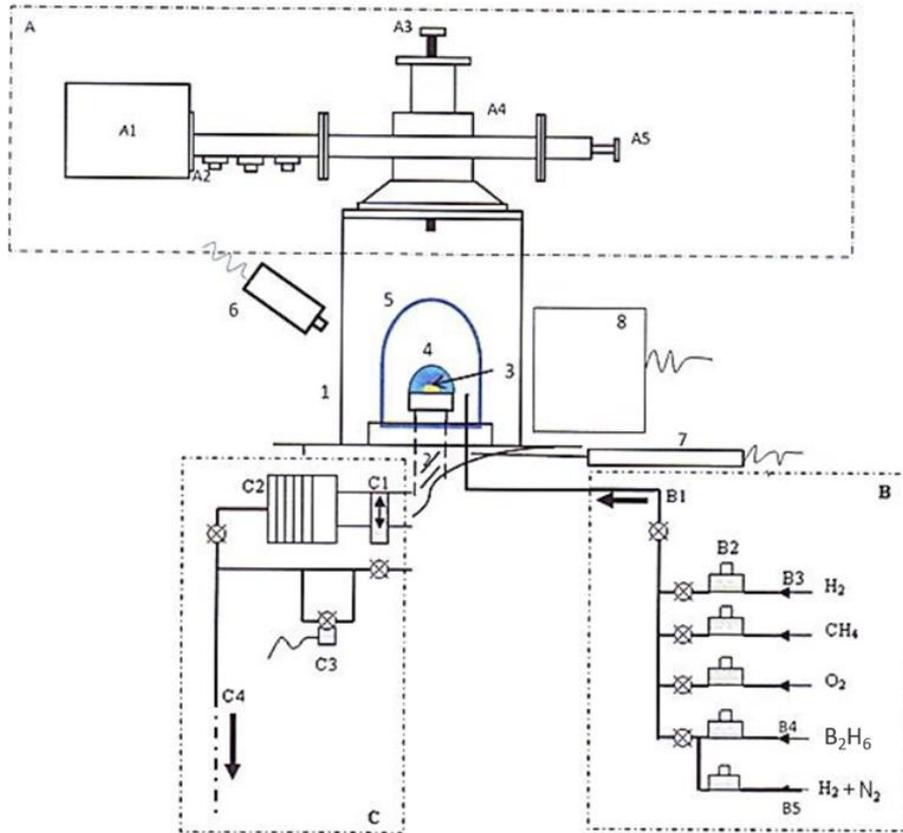


Figure II.1: photographie du réacteur BJS150.



<p>1. Cavité résonnante en aluminium</p> <p>2. Porte-échantillon refroidi par eau et ajustable en hauteur</p> <p>3. Substrat de diamant</p> <p>4. Plasma</p> <p>5. Cloche en quartz</p> <p>6. Pyromètre bichromatique</p> <p>7. Jauges de pression (capacitive + Pirani)</p> <p>8. Ventilateur pour refroidir la cloche</p> <p><b>A. Dispositif de couplage des micro-ondes</b></p> <p>A1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimentée par un générateur pulsable (Sairem 6 kW)</p> <p>A2. Adaptateurs d'impédance</p> <p>A3. Antenne de couplage refroidie par eau</p> <p>A4. Guide d'onde</p> <p>A5. Piston court-circuit</p>	<p><b>B. Panneau de gaz</b></p> <p>B1. Entrée des gaz par vannes pneumatiques</p> <p>B2. Débitmètres massiques</p> <p>B3. Hydrogène purifié par un diffuseur de palladium</p> <p>B4. Débitmètre massique de diborane pour les forts dopages</p> <p>B4. Débitmètre massique de diborane pour les faibles dopages</p> <p><b>C. Système de pompage</b></p> <p>C1. Vanne à tiroir</p> <p>C2. Pompe turbomoléculaire</p> <p>C3. Contrôleur de pression par électrovanne asservie</p> <p>C4. Pompage primaire par pompe sèche à spirales</p>
---	--

Figure II.2: schéma du réacteur de dépôt BJS150 et de ces différentes composantes.

L'opération de recherche Diamant et Matériaux Carbonés (DMC) est équipée de deux bâtis de type Plassys BJS 150 : le premier dédié à la croissance de couches intrinsèques et le second dédié au dépôt de couches dopées bore.

## I.2. Mesure des épaisseurs et de la vitesse de croissance

L'épaisseur des couches déposées est déterminée par la soustraction de l'épaisseur du substrat avant dépôt de l'épaisseur totale (substrat + dépôt) en fin de croissance. La mesure des épaisseurs se fait à l'aide d'un comparateur micrométrique. Ce calcul permet par la suite de

remonter à la vitesse de croissance connaissant la durée de dépôt. De manière à limiter les incertitudes de mesure liées à l'appareillage utilisé, plusieurs mesures d'épaisseurs sont effectuées à différents endroits de l'échantillon, la valeur finale de l'épaisseur étant la moyenne de ces mesures.

Pour les couches fines, une deuxième méthode permet de conforter la première. Il s'agit de mesurer la masse des échantillons avant et après dépôt ce qui, connaissant les dimensions géométriques de l'échantillon, permet de remonter à son épaisseur.

## II. Masquage et gravure

Au cours de cette thèse, un procédé de gravure sur un substrat masqué par des nanoparticules de silice a été développé. Ce procédé associe deux étapes séquentielles: la dispersion des nanoparticules à la surface de l'échantillon suivi par la gravure à proprement parlé.

### II.1. Spin coating

Pour disperser les nanoparticules à la surface des substrats (ou *wafers*) et former le masque de gravure, nous avons utilisé la technique de centrifugation, appelée aussi spin coating. Lors de celle-ci, des *wafers* (diamant ou silicium) dont la taille peut aller de quelques mm jusqu'à 4 pouces de diamètre et sur lesquels on dépose préalablement un volume de la suspension à étaler, sont maintenus par le vide sur un disque tournant à grande vitesse. La force centrifuge permet d'étaler les particules sur le wafer. La suspension utilisée est diluée dans un solvant qui s'évapore lors de la rotation des substrats.

L'appareil utilisé au LSPM est fabriqué par l'entreprise SÜSS MICRO TEC. Il est piloté par un système permettant la programmation de recettes de centrifugation, avec des vitesses variant de 100 à 8000 tr.min<sup>-1</sup> et une accélération pouvant aller jusqu'à 4000 rad.min<sup>-2</sup>. Ce système permet ainsi de configurer des process d'étalement à plusieurs paliers de vitesse et d'accélération.

### II.2. Réacteur de gravure ICP

Le système de gravure RIE (Reactive Ion Etching) que j'ai utilisé pendant cette thèse est un réacteur plasma à couplage inductif (ICP) conçu par la société Corial (Corial 200IL) et installé dans la Centrale de Proximité de Nanotechnologies de Paris Nord (C(PN)2) (cf. **Figure II.3**). Ce réacteur peut réaliser des gravures profondes sur des substrats allant jusqu'à 200 mm de diamètre ou des matériaux divers et variés tels que les oxydes, les semi-conducteurs ou le diamant. Le réacteur est prévu pour fonctionner avec des décharges fluorées ou chlorées.

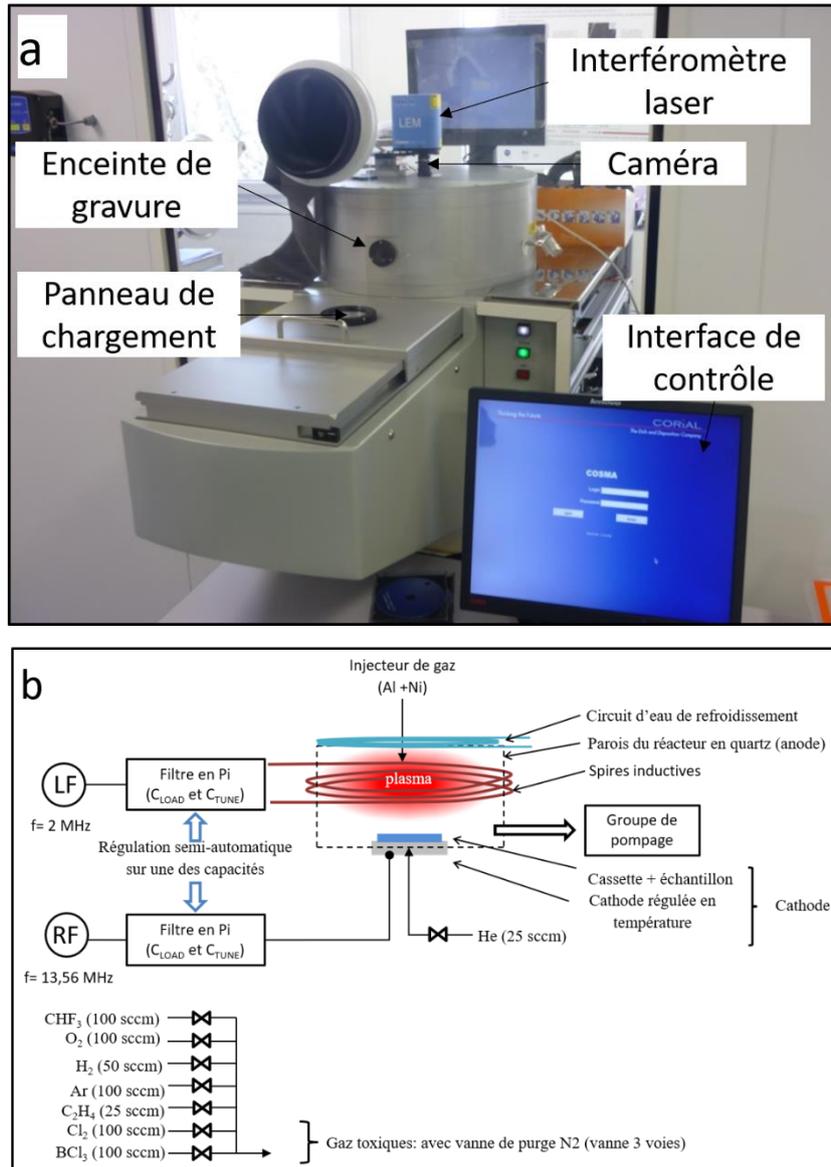
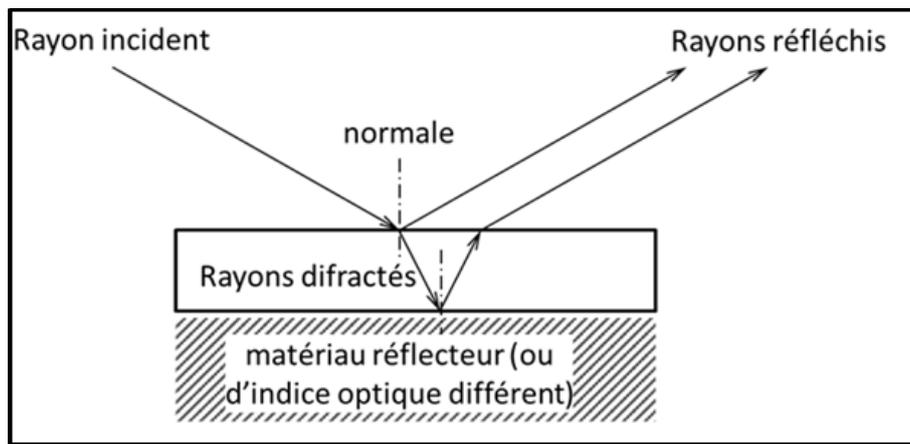


Figure II.3: photographie du réacteur de gravure utilisé au LSPM (a). Schéma du principe de réacteur de gravure ICP (b).

Le réacteur est constitué d'une source plasma de type ICP (Inductively Coupled Plasma) réalisée grâce à une antenne (sous la forme d'une inductance) excitée à l'aide d'un générateur radiofréquence à 2 MHz (nommée ici LF (Low Frequency)). La cathode supportant l'échantillon à graver est polarisée par une source radiofréquence à 13,56 MHz (nommée ici RF), les parois du réacteur constituant l'anode.

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

Le réacteur est équipé d'un système de détection de la fin d'attaque (nommé EPD – End Point Detection) composé d'une caméra pour visualiser l'échantillon et d'un système d'interféromètre laser normal à la surface du substrat qui permet de mesurer l'épaisseur gravée. Pour rappel, une interférence est obtenue lorsque des rayons lumineux se combinent de manière soustractive ou additive. Cette combinaison provient de la différence entre les trajets optiques de la propagation du faisceau lumineux dans l'air et dans le matériau. Par conséquent, la phase du signal (ici le laser) (voir le schéma de la **Figure II.4**) est modifiée et son exploitation permet de remonter à l'épaisseur.



*Figure II.4: principe d'interféromètre laser.*

Appliqué à la gravure, ce phénomène se produit lorsque l'épaisseur du matériau gravé diminue au cours du temps modifiant ainsi le chemin optique par rapport au faisceau ne subissant qu'une seule réflexion. La combinaison des deux rayons est alternativement (périodicité fonction de la longueur d'onde et de l'indice optique du matériau gravé) additive, lorsque l'intensité est maximale, ou soustractive, quand l'intensité passe par un minimum. Les matériaux gravés ayant généralement une surface faiblement rugueuse, le signal lumineux ne subit qu'une faible atténuation due à la dispersion. Le signal récupéré par le capteur qui est la combinaison de ces deux rayons, évolue donc de manière quasi-sinusoidale (cf. **Figure II.5**). Chaque période du signal correspond à une épaisseur gravée définie par la longueur d'onde du laser et de l'indice optique du matériau.

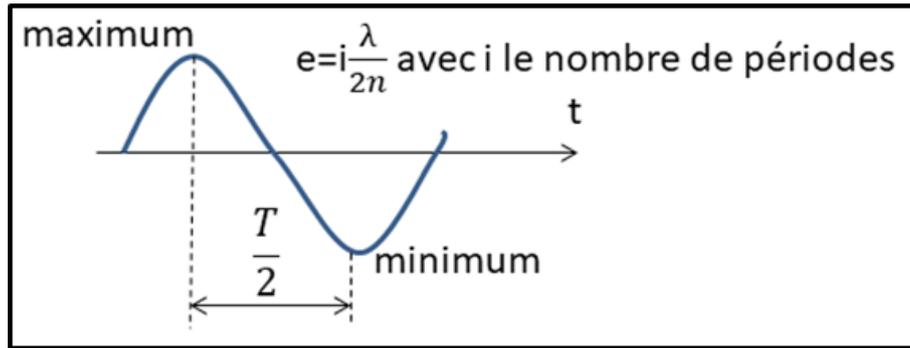


Figure II.5: Signal relevé pour la mesure d'épaisseur  $e$ .

Les indices optiques de la silice et du diamant, matériaux qui seront majoritairement gravés au cours de ce travail, sont respectivement  $\eta_{\text{SiO}_2} = 1,47$  et  $\eta_{\text{diamant}} = 2,4$  et la longueur d'onde du laser utilisé est  $\lambda_{\text{laser}} = 672,2 \text{ nm}$ .

### III. Préparation des substrats

Dans leur cycle de production, les substrats de diamant sont exposés à plusieurs types de contaminations, organiques et inorganiques, provenant de l'environnement extérieur et/ou des étapes de fabrication. Ces contaminations peuvent générer différents types de défauts lors de l'étape de croissance ou constituer des motifs de masquage lors de la structuration donnant lieu à des motifs indésirables. Pour pallier ce problème et assurer une meilleure reproductibilité des dépôts, tous les substrats utilisés pendant cette thèse ont subi les traitements présentés ci-après.

#### III.1. Nettoyage de la surface des échantillons

Afin d'éliminer les particules organiques provenant du milieu environnant, avant chaque dépôt, les différents substrats (HPHT, hétéroépitaxiés ou silicium) sont nettoyés pendant 10 min dans un bain ultrasons d'acétone. Ce nettoyage est suivi par un deuxième bain de 10 min avec de l'isopropanol, ce bain servant à éliminer les traces résiduelles que l'acétone laisse sur la surface des substrats.

Ce même protocole est également utilisé pour éliminer les résidus de résine ou de masque qui peuvent rester sur les échantillons après la gravure ICP.

#### III.2. Choix de la face de dépôt des substrats de diamant monocristallin

La très grande majorité des substrats HPHT ne possèdent pas deux faces équivalentes. En effet, généralement, une des faces contient plusieurs secteurs de croissance alors que l'autre est monosecteur. Le choix de la face de dépôt est donc indispensable pour assurer une bonne homogénéité de dépôt et réduire au maximum les défauts et les contraintes qui peuvent conduire à la fracture des films déposés [179, 180].

Pour distinguer les deux faces, nous utilisons le DiamondView™ qui permet de visualiser la luminescence sous éclairage UV et dont le principe de fonctionnement sera décrit plus loin dans ce chapitre. Les secteurs de croissance des substrats de diamant n'ayant pas la même concentration en impuretés, en particulier l'azote, des contrastes de luminescence sont ainsi mis en évidence [181]. Ces variations permettent de visualiser la présence de différents secteurs. Cet effet est illustré dans la **Figure II.6** dans laquelle l'observation d'un échantillon HPHT permet de distinguer deux faces : une face monosecteur (luminescence homogène) et une face à plusieurs secteurs (zones sombres et zones claires).

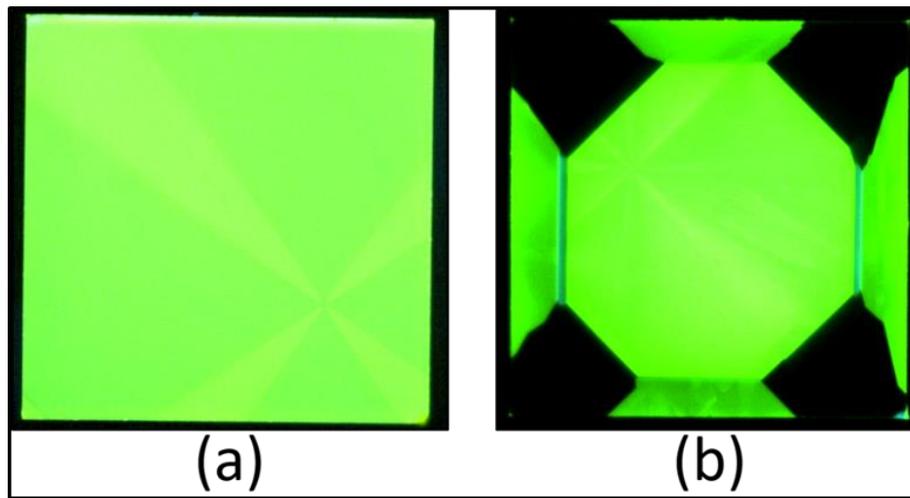


Figure II.6: images DiamondView™ d'un substrat HPHT, face monosecteur (a), face à plusieurs secteurs (b).

Pour minimiser l'influence de ces secteurs de croissance, tous nos dépôts ont été réalisés sur les faces monosecteur (cf. **Figure II.6 (a)**).

### III.3. Traitement de surface des substrats de diamant monocristallin

#### Prétraitement par voie humide

En plus des contaminations organiques provenant de la manipulation des échantillons, certaines contaminations peuvent venir du processus de fabrication des substrats (HPHT). Il s'agit généralement de particules métalliques liées essentiellement aux catalyseurs utilisés (Co et/ou Ni). Pour dissoudre ces particules, les substrats sont plongés dans un bain d'eau régale (HCl+HNO<sub>3</sub> :3v :1v) pendant 1 heure à une température de 120°C.

#### Prétraitement par voie sèche

Avant chaque dépôt, les substrats sont exposés à un plasma H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (98% :2%), d'une heure. Réalisé juste avant le début du dépôt, ce plasma de gravure sert à éliminer la couche écrouie induite pendant l'étape de polissage. Une épaisseur d'environ 3 à 4 μm est alors gravée pendant ce traitement [182]. Ce traitement permet aussi de préparer les faces latérales avant

croissance ce qui permet de limiter la présence de contraintes dans le film pendant la croissance [183].

## IV. Caractérisation des échantillons

### IV.1. Microscope confocal à balayage Laser

Le microscope confocal à balayage laser permet d'analyser et de caractériser la morphologie de surface des films. En focalisant l'objectif à différents niveaux du plan de la surface de l'échantillon, on peut réaliser un ensemble d'images qui sont ensuite regroupées et recomposées par l'ordinateur pour donner une représentation tridimensionnelle de la surface de l'objet.

La nomination de microscope à balayage laser vient du fait qu'on utilise une diode laser comme source de lumière. On parle ainsi de microscope confocal à balayage laser - MCBL (en anglais CLSM pour Confocal Laser Scanning Microscope).

La surface de l'échantillon est éclairée par le faisceau de la diode laser. L'objectif est déplacé suivant Z avec un pas défini jusqu'à ce que toute l'échelle de profondeur préalablement définie soit couverte. Une image est alors enregistrée à chaque pas comme l'illustre la **Figure II.7**.

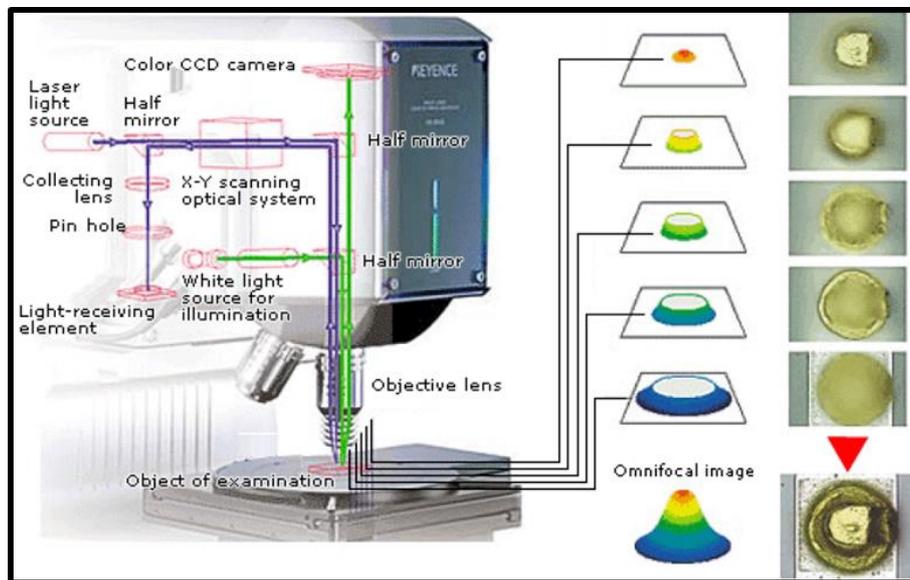
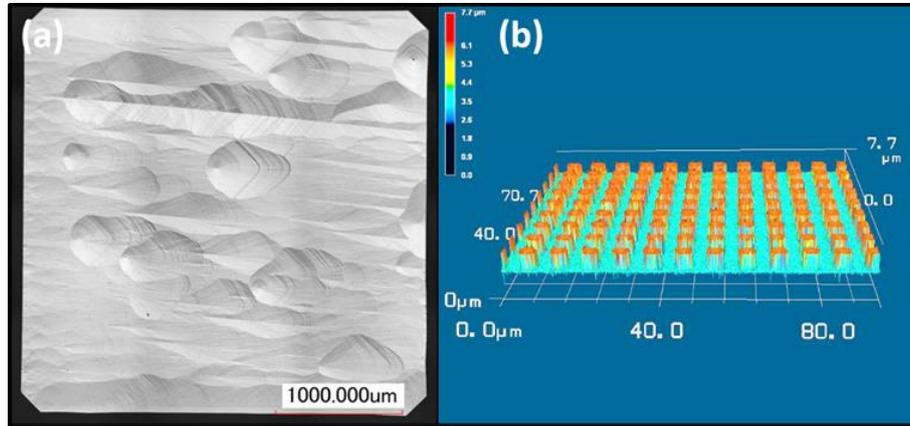


Figure II.7: schéma détaillé du microscope confocale à balayage (Keyence, VK 9700) et illustration du principe d'imagerie 3D.

Au LSPM nous utilisons un microscope confocal à balayage laser 3D Série VK-9700 commercialisé par la société Keyence. Ce microscope permet de réaliser des images avec une précision en Z pouvant atteindre 1 nm. Cet outil est très sollicité pour l'observation de la morphologie de surface des échantillons. En plus de réaliser des images tridimensionnelles, cet

appareil permet de balayer la surface de l'échantillon avec un pas en X et en Y. Les images obtenues sont ensuite assemblées pour former une image de l'ensemble de l'échantillon. Le **Figure II.8** donne deux exemples d'observation d'échantillons de diamant monocristallin prises à l'aide de ce microscope.



*Figure II.8: images prises au microscope laser à balayage VK-9700. Image de la surface d'un échantillon monocristallin après une croissance CVD (a), image 3D d'un ensemble de plots micrométriques de diamant monocristallin fabriqués sur un échantillon CVD (b).*

Le microscope à balayage laser est aussi utilisé pour la mesure de la rugosité de surface des échantillons diamant. Dans ce travail nous allons utiliser la rugosité de surface moyenne  $R_a$  qui est la moyenne des rugosités de surface mesurées sur 10 surfaces carrés de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de surface. Les carrés de mesures sont choisis aléatoirement sur la surface des échantillons.

#### IV.2. Microscope électronique à balayage

Pour observer la morphologie des films, on utilise également la microscopie électronique à balayage (MEB) (ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscopy). Cette technique repose sur la détection des électrons secondaires émis par la matière lors de son bombardement avec un faisceau électronique. Lors de cette analyse, un fil de tungstène va chauffer et émettre des électrons, qui vont être accélérés par l'application d'une différence de potentiel. L'interaction électrons-matière va entraîner l'émission de photons X et d'électrons. Les électrons émis sont de trois types (voir **Figure II.9**) :

- ✓ Les électrons secondaires (SE pour l'acronyme anglais de Secondary Electrons) : ils sont issus de l'interaction entre les électrons émis et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Ils sont caractérisés par une faible énergie (interaction inélastique), et par conséquent, les électrons émis par les couches profondes ne pourront pas sortir de l'échantillon ce qui donne des informations sur la topographie de l'échantillon.

- ✓ Les électrons rétrodiffusés (BE pour l'acronyme anglais de Backscattered Electrons) : ce sont des électrons qui entrent en collision avec les noyaux

des atomes de l'échantillon (interaction élastique). Ces électrons sont sensibles au numéro atomique  $Z$  des atomes. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons, et par conséquent les zones formées d'atomes à  $Z$  élevé apparaîtront plus brillantes (contraste de phase).

✓ Les électrons d'Auger (AE pour l'acronyme anglais de Auger Electrons) : provenant de la désexcitation d'atomes par éjection d'un de leurs électrons de cœur. Ces électrons ne sont pas exploités par le MEB en mode imagerie classique mais ils sont utilisés pour déterminer la nature des atomes, et donc la composition chimique de la surface de l'échantillon.

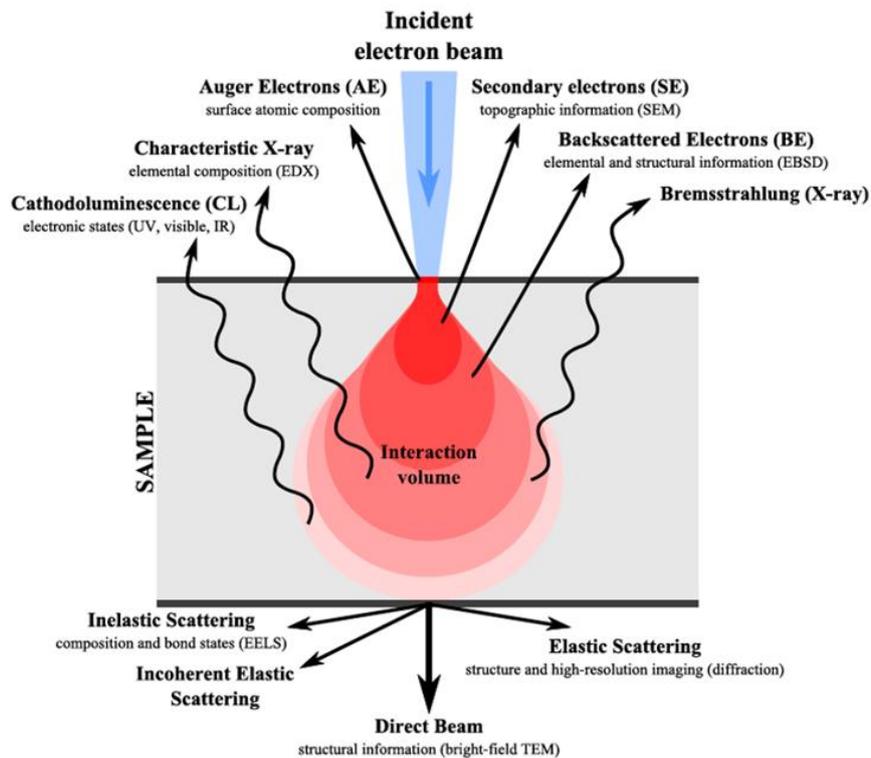


Figure II.9: différents effets produits par l'interaction électrons-matière et les techniques associées.

L'image MEB est obtenue en utilisant un système de détecteurs d'électrons secondaires qui permet de reconstruire une image 3D de la surface balayée.

Au laboratoire, nous disposons d'un MEB de type Zeiss supra 40VP. Dans cette thèse, cet instrument a été essentiellement utilisé pour observer la surface des films pour identifier les macles et les défauts de croissance qui peuvent apparaître à leur surface ainsi que les motifs créés par la nanostructuration.

### IV.3. Spectroscopie Raman

#### Principe théorique

La spectroscopie Raman est une analyse qualitative qui repose sur la réaction et le comportement de la matière par rapport à une interaction avec une lumière monochromatique telle que celle émise par un laser. Lorsque la matière est soumise à une lumière monochromatique, elle peut soit absorber les photons émis par cette lumière, soit les transmettre, soit les réfléchir ou soit les diffuser. Dans le cas de la diffusion, la polarisation engendre la transition du système moléculaire de la matière d'un niveau d'excitation à un autre. Il existe trois transitions possibles :

- ✓ Si le phénomène est élastique, alors le rayonnement diffusé ne change pas de longueur d'onde par rapport au rayonnement incident, dans ce cas le matériau passe d'un état vibrationnel de la molécule vers un état virtuel puis se désexcite vers le même niveau avec une énergie  $h\nu$ . Cette diffusion est appelée diffusion de Rayleigh.
- ✓ Si le phénomène est inélastique, le rayonnement diffusé passe à des fréquences inférieures ou supérieures à la fréquence du rayonnement incident, l'énergie de désexcitation est alors égale à  $h(\nu - \nu_v)$  et  $h(\nu + \nu_v)$ , correspondant respectivement aux raies Raman dites Stokes et anti-Stokes.

Les 3 types de diffusion sont présentés dans le schéma de la **Figure II.10**.

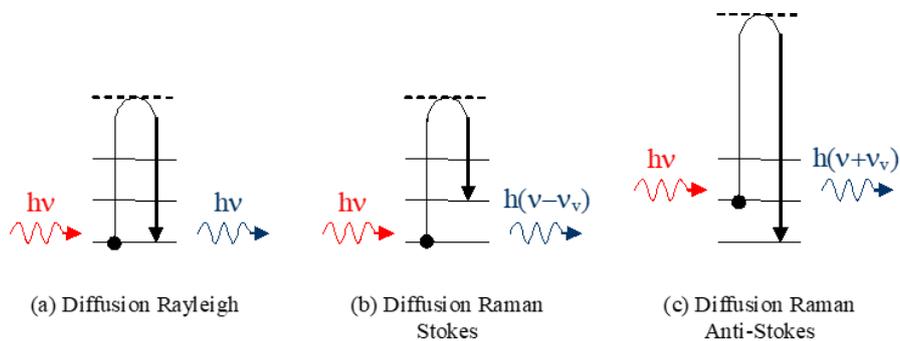


Figure II.10: Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction matière photon.

### Instrumentation

Durant cette thèse, j'ai utilisé un spectromètre Raman de type Jobin-Yvon HR800 présenté dans la **Figure II.11**. Cet appareil est composé des éléments suivants :



Figure II.11: Installation Raman utilisé au LSPM.

- a. Une source excitatrice laser. Les longueurs d'onde d'excitation pouvant être utilisées sont 632,8 nm grâce à un Laser He/Ne incorporé à l'appareil et 472,9 nm grâce à un laser solide extérieur de type **Cobolt blues**<sup>TM</sup>, ce laser fonctionne en mode continu avec une puissance maximale de 50 mW.
- b. Une platine porte-échantillon motorisée X-Y qui permet le déplacement automatique de l'échantillon pour faire l'imagerie Raman de la surface d'un échantillon.
- c. Un microscope optique qui permet de focaliser le laser à la surface de l'échantillon et de collecter le signal (système de micro-analyse). Le faisceau collecté après l'excitation du matériau passe au travers d'un filtre optique qui supprime l'émission de Rayleigh. Le spectromètre dispose également d'un système confocal constitué de fentes d'ouverture ajustable qui permet d'accroître la discrimination en profondeur. Ainsi, il est par exemple possible de réaliser un filtrage spatial en s'affranchissant de la contribution des régions supérieures ou inférieures lors de l'observation de petites inclusions au sein d'une matrice transparente.
- d. Un dispositif d'analyse spectrale assuré par différents réseaux de diffraction (300, 1800 et 2400 traits) permet de séparer les différentes composantes de la lumière diffusée par l'échantillon.
- e. Un détecteur multicanal photoélectrique CCD (Charge Coupled Devices) possédant un faible niveau de bruit et refroidi par effet Pelletier autorise une grande sensibilité et une bonne souplesse d'utilisation.

L'ensemble est piloté à l'aide du logiciel Labspec 5.0 qui permet d'enregistrer et d'extraire en continu les données d'acquisition et de les traiter.

### La spectroscopie Raman et le diamant

Très utilisée pour la qualification des couches de diamant CVD, la spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet de sonder la qualité cristalline, la présence de contraintes, le type d'impuretés présentes dans les couches lorsque ces impuretés conduisent à des phénomènes de luminescence mais également le taux de dopage bore de ces films [184-187]. Différentes données peuvent être extraites d'un spectre Raman et en particulier la position et la largeur à mi-hauteur des pics caractéristiques.

Le Spectre Raman de diamant CVD est principalement composé d'un pic très intense situé à  $1332,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est caractéristique d'une structure carbone liée par des liaisons covalentes  $sp^3$ . La FWHM de ce pic nous renseigne sur la qualité de la couche diamant. En effet, plus le film est de bonne qualité, plus ce pic est étroit et sa largeur à mi-hauteur faible. Des valeurs de FWHM de  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  ont déjà été rapportées sur des films de diamant monocristallin CVD de très bonne qualité [188]. Pour des films de cette qualité, le deuxième ordre ( $2664 \text{ cm}^{-1}$ ) [189] et le troisième ordre ( $3825 \text{ cm}^{-1}$ ) [143] du pic diamant peuvent être également observés.

La position et le décalage de ce pic peut aussi nous renseigner sur les contraintes présentes à l'intérieur des films. Un décalage positif (vers les nombres d'onde croissants) est synonyme d'une compression et un décalage négatif (vers les nombres d'onde décroissant), une tension [190].

Le dopage au bore, quant à lui se manifeste par un décalage du pic caractéristique de diamant vers des nombres d'onde décroissants accompagné d'une dissymétrie dans la ligne de base du pic à  $1332.5 \text{ cm}^{-1}$  et de la baisse de son intensité [191, 192] (cf. **Figure II.12**), communément appelée effet Fano. Ce phénomène était initialement observé dans des matrices de silicium dopées bore [193]. D'autres pics liés au dopage bore peuvent également être observés. En particulier, des bandes situées à  $500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1225 \text{ cm}^{-1}$  sont généralement observées lorsque le dopage devient très fort ( $> 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) [185].

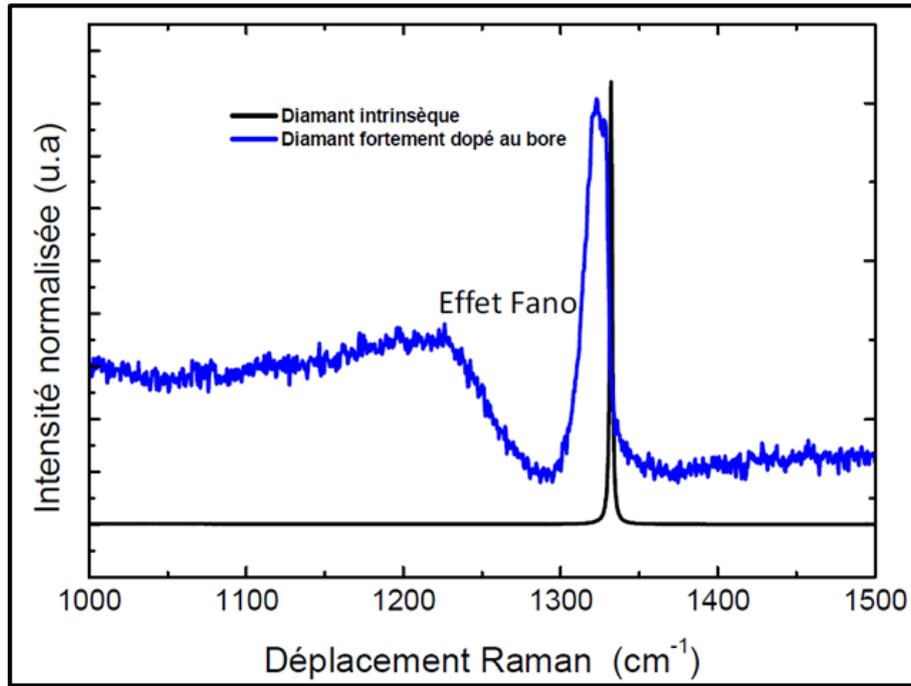


Figure II.12: spectre Raman de deux échantillons de diamant monocristallin, un dopé bore (en bleu) et un autre intrinsèque (en noir).

D'autres signatures liées aux impuretés et aux phases non-diamant présentes dans les couches peuvent apparaître. Une liste non exhaustive des contributions observées dans les spectres Raman du diamant est présentée dans le **Tableau II.1**.

Pic	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Origine
1	1150	30-100	Trans-polyacétylène
2	1225-1280	100-200 et 30-50	Observé dans les films fortement dopés au bore (> 10 000 ppm). Vibration B-C.
3	1332	1,5-40	Pic Raman du diamant du premier ordre
4	1350	80-400	Bande D : graphite
5	1480	20-150	Trans-polyacétylène (C=C)
6	1570	40-200	Pic « G » du graphite
7	2459	500	Deuxième ordre du pic Raman

Tableau II.1 : Bandes de diffusion observées sur le pic Raman du diamant CVD [143].

La présence de certains centres tels que le NV<sup>0</sup> et le NV<sup>-</sup> ainsi que le SiV<sup>-</sup> est, souvent observée dans les diamants CVD et se manifeste par l'apparition de luminescences spécifiques à ces derniers. Le **Tableau II.1** liste la plupart des transitions électroniques radiatives observées lors de l'acquisition de spectres de photoluminescence de monocristaux de diamant.

Position (nm)	Energie (eV)	Origine
744,4 et 740,9	1,673 et 1,665	Centre <b>GR1</b> : défaut ponctuel. Apparaît pour tous types de diamants irradiés par des électrons ou ions de haute énergie.
737,5	1,681	Le centre <b>Si-V</b> : fréquemment observé dans les diamants CVD.
638	1,945	Centre <b>N-V<sup>-</sup></b> : azote-lacune. Apparaît dans tous types de diamant contenant de l'azote.
575,5	2,156	Centre <b>N-V<sup>0</sup></b> : tous types de diamants même faiblement azotés.
503,4	2,462	Centre <b>3H</b> : défaut caractéristique des diamants ayant subi une irradiation. Implique probablement de l'azote.
503,2	2,463	Centre <b>H3</b> : Fréquent dans les diamants naturels. Peu probable pour HPHT et CVD. Souvent créé après irradiation et recuit. Implique des agrégats d'azote de type A et des lacunes
484	2,56	Défaut impliquant le nickel. Fréquent dans les diamants HPHT.
435	2,88	Bande <b>A</b> : Diamants naturels, CVD due à la présence de dislocations.

Tableau II.2: Principaux centres luminescents observés dans les films de diamant entre 400 et 800 nm.

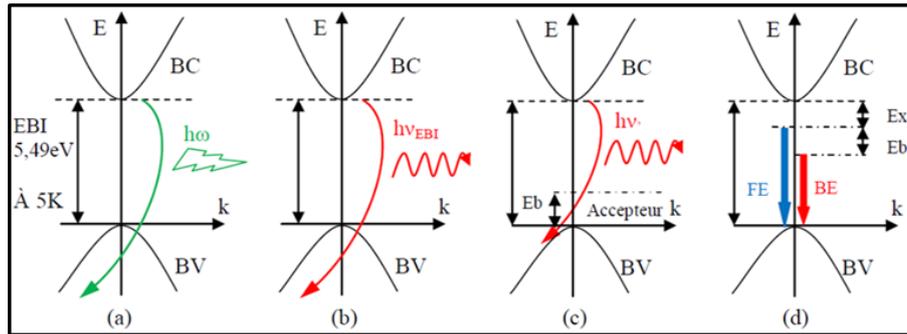
#### IV.4. Cathodoluminescence

##### Principe théorique

La cathodoluminescence correspond à la luminescence d'un matériau semi-conducteur excité par un faisceau d'électrons énergétique. Lors de l'interaction électron/matériau, une partie de l'énergie de l'électron est transmise à un électron de la bande de valence du matériau qui peut alors passer dans la bande de conduction en laissant un trou dans la bande de valence. La succession de ces phénomènes produit des paires électron/trous qui créent alors un état hors équilibre [194, 195]. Le retour à l'équilibre s'effectue par désexcitation de ces niveaux électroniques sous différentes formes :

- Par des transitions non radiatives sous la forme de phonons qui entraînent alors un échauffement du matériau (cf. **Figure II.13 (a)**). Ce type de transition n'est pas observé en CL car elle n'est accompagnée d'aucune luminescence.
- Par des transitions radiatives bande à bande avec ou sans émission de phonons suivant que le semi-conducteur est à bande interdite directe ou indirecte (cf. **Figure II.13 (b)**).

- Par des transitions radiatives via des niveaux donneurs et/ou accepteurs, ou sur des niveaux profonds (cf. **Figure II.13 (c)**)
- Par des transitions radiatives excitoniques. En effet, parmi les paires électrons-trous créées dans le semi-conducteur, certaines sont susceptibles de voir leurs électrons et leurs trous interagir de façon coulombienne et conduire ainsi à la formation d'un nouvel état : l'exciton (cf. **Figure II.13 (d)**).



**Figure II.13 :** Schéma des recombinaisons de l'exciton libre (FE) et de l'exciton lié (BE) au travers de la bande interdite indirecte du diamant, assisté par un phonon TO. Ex : énergie de liaison des excitons, Eb : énergie de liaison entre l'impureté et l'exciton libre,  $h\omega$  : énergie du phonon de conservation du moment.

Dans notre cas, les électrons sont générés à l'aide d'un microscope électronique à balayage qui présente l'avantage de pouvoir obtenir des informations résolues en profondeur en modulant la tension d'accélération. En effet, l'augmentation de l'énergie du faisceau d'électrons s'accompagne de l'augmentation du rayon d'interaction avec le matériau, créant ainsi des ensembles électrons-rayons supplémentaires ce qui augmente la résolution en profondeur de la mesure.

### Spectres de cathodoluminescence du diamant

Le diamant est un matériau semi-conducteur à bande interdite indirecte. La probabilité de voir se réaliser la transition directe bande à bande présentée dans le cas (b) de la **Figure II.13** est donc nulle. Afin de conserver le moment de l'électron, la transition doit se faire via deux processus différents : l'émission d'un photon fournit la quasi-totalité de l'énergie tandis que le moment requis est apporté par la production d'un phonon (vibration du réseau). L'énergie de ce phonon (quelques meV) est faible par rapport à celle de l'émission radiative dans le cas du diamant.

Par ailleurs, la cathodoluminescence est souvent utilisée pour qualifier les films de diamant destinés à des applications dans le domaine de l'électronique. Cette technique de caractérisation non destructive permet en effet de mesurer la concentration effective

d'accepteurs  $N_a$ - $N_d$  (pour rappel : les accepteurs notés ici  $N_a$  sont des niveaux d'énergie créés dans la bande interdite du matériau par le dopage avec des impuretés de type  $p$ , et les donneurs notés  $N_d$  sont des niveaux créés par le dopage avec des impuretés de type  $n$ ) et qui correspond au nombre de porteurs pouvant potentiellement participer au transport. Contrairement à d'autres techniques, la mesure de cette grandeur par CL ne nécessite pas d'étapes de préparation spécifiques comme c'est le cas lors de mesures électriques telles que l'effet Hall ou les mesures C-V qui demandent le dépôt de contacts électriques.

La **Figure II.14** illustre un exemple d'un spectre CL d'une couche de diamant orienté (111) non intentionnellement dopé au bore mesuré avec une tension d'accélération de 30 kV.

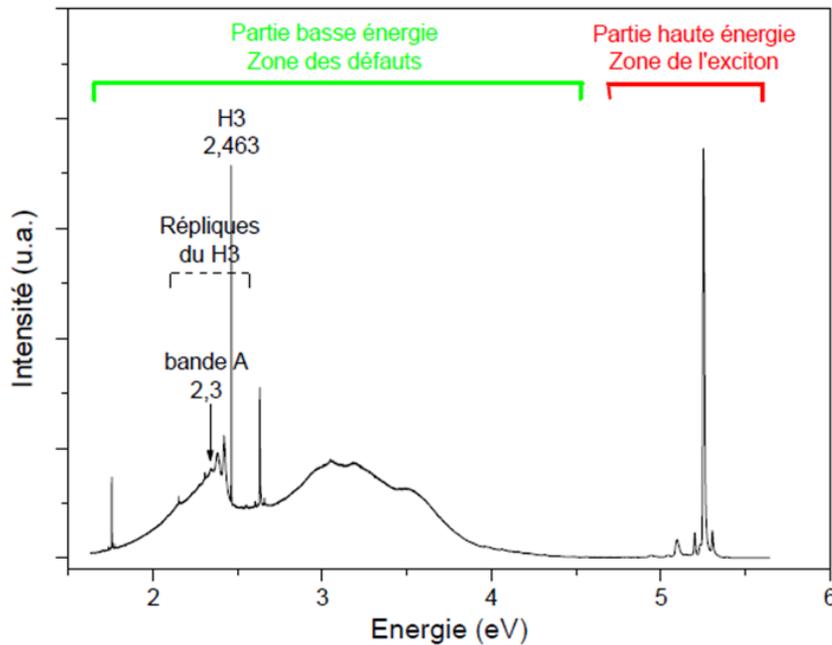


Figure II.14: spectre CL d'une couche de diamant (111) faiblement dopée au bore [196].

Sur la **Figure II.14** on observe que le spectre CL de diamant est composé de deux parties principales :

- ✓ Une partie à basse énergie : cette zone nous renseigne sur la qualité cristalline des films, en effet cette zone est directement liée aux défauts provenant du film homoépitaxié, telles que : les centres  $NV^0$  à 575 nm et  $SiV^-$  à 737 nm, ainsi que les dislocations [197], et plus précisément aux liaisons  $sp^2$  le long des dislocations [198]. La qualité des films peut alors être appréciée par la bande « A » située entre 2,3 et 3 eV associée aux dislocations.
- ✓ Une partie haute énergie : cette partie est utile pour quantifier la quantité des dopants, le principe de la mesure est illustré dans le paragraphe qui suit.

**Mesure de la concentration du bore par cathodoluminescence**

Quand un faisceau d'électron arrive sur un film diamant, les électrons de la bande de valence (BV) sont excités par les électrons incidents et gagnent en énergie, ce qui les fait passer dans la bande de conduction (BC) en créant ainsi des paires électrons-trous qu'on appelle communément des excitons. Ces électrons se recombinent par la suite pour revenir dans la bande de valence, on parle alors d'une recombinaison excitonique intrinsèque (excitons libres, « Free excitons » FE).

Dans le cas d'un diamant dopé, des états localisés sont créés dans la bande interdite, la recombinaison se fait alors par l'intermédiaire de ces dopants et les excitons sont localisés sur ces dopants, on est alors dans un cas d'une recombinaison excitonique extrinsèque (exciton lié, « Bound Exciton », BE).

Le principe est illustré dans la figure ci-dessus

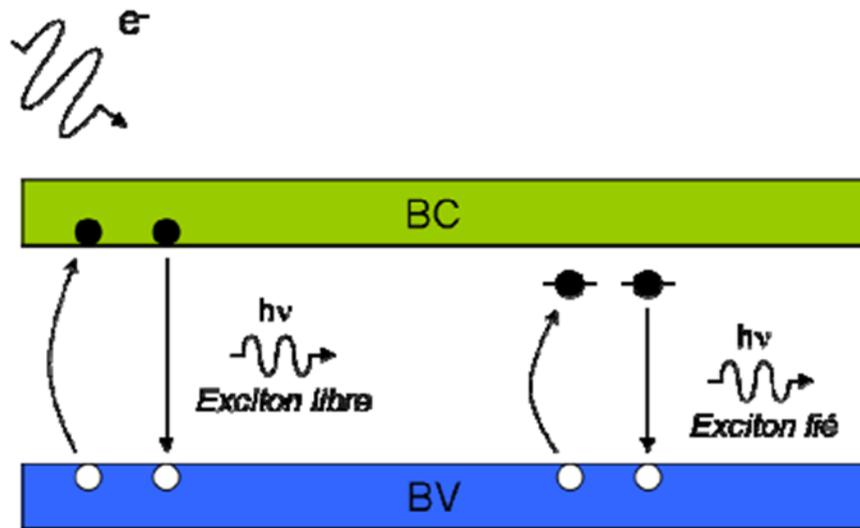


Figure II.15: schéma du principe de la recombinaison intrinsèque (excitons libres) et de la recombinaison extrinsèque (excitons liés).

La **Figure II.16** illustre un exemple d'un spectre de cathodoluminescence d'un échantillon diamant homoéptaxié dopé au bore dans lequel on observe les luminescences liées aux excitons FE et BE.

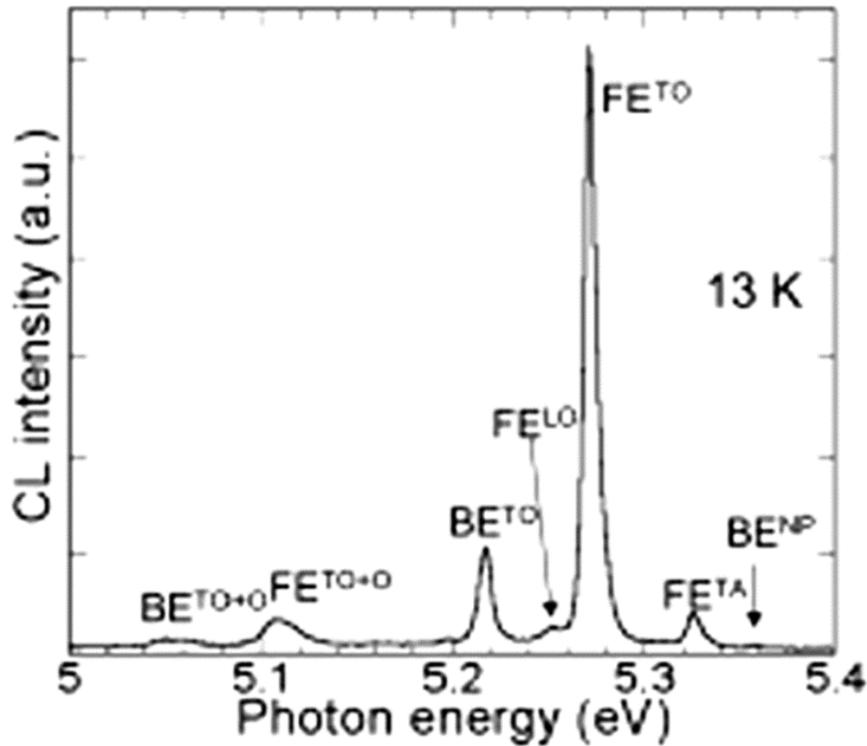


Figure II.16: Spectre CL à 13K dans la région UV d'un film de diamant homoépitaxié de haute qualité et dopé au bore, où on observe les excitons libres associés à plusieurs phonons (LO, TO et TA), ainsi que les excitons liés  $BE_{TO}$  et  $BE_{NP}$  [199].

Le rapport entre l'intensité des pics des excitons liés ( $FE_{TO}$ ) et l'intensité des pics des excitons libres ( $BE_{TO}$ ),  $r = \frac{I_{FE_{TO}}}{I_{BE_{TO}}}$  permet de remonter à la concentration de bore dans les films de diamant. Cette dernière est déduite à partir d'une courbe de calibration du rapport  $r$  en fonction de la concentration du bore  $[B]$  déterminée par des mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) (Cf. **Figure II.17**). Ces mesures ont été rapportées en particulier par *Barjon et al* [200], qui ont pu estimer par CL la concentration en bore d'échantillons de diamant monocristallin. Néanmoins cette mesure est limitée à des concentrations allant de  $10^{13}$  à  $10^{18}$   $\text{at.cm}^{-3}$  puisqu'au-delà, le pic des excitons libres n'est plus détecté.

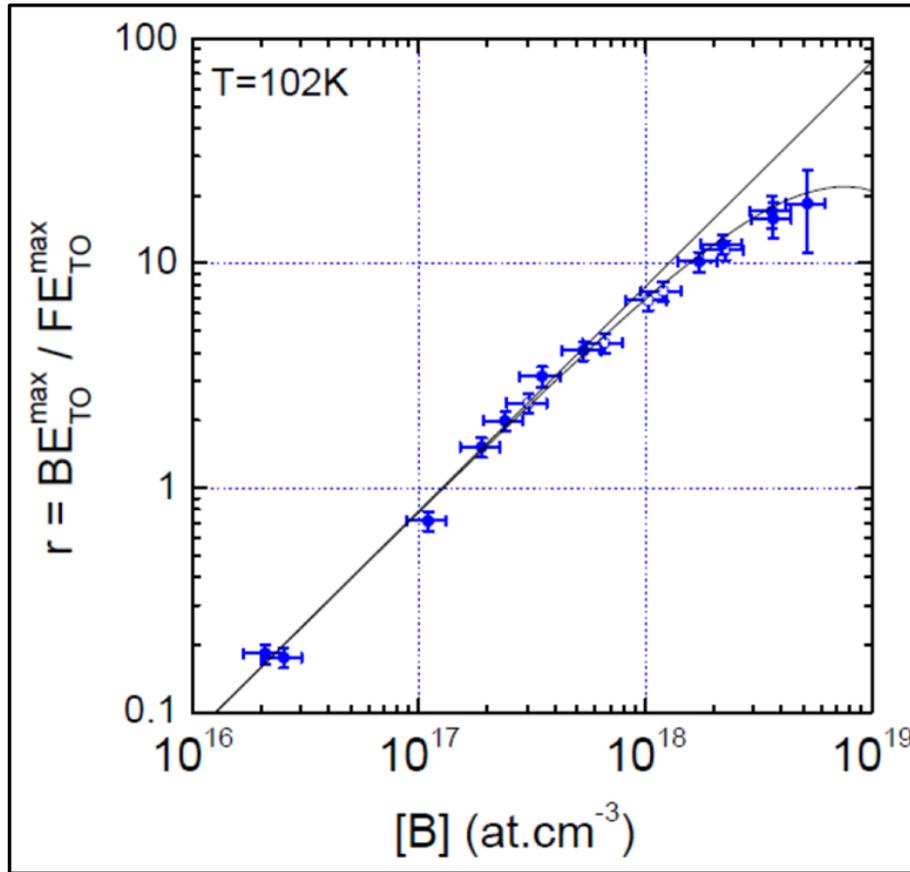


Figure II.17. Courbe de calibration du rapport des intensité des pics  $FE_{TO}/BE_{TO}$  en fonction de la concentration du bore dans les films de diamant monocristallin [200].

Pour des concentrations de bore plus élevées, il est alors possible de remonter au dopage à partir de la position des pics  $BE_{TO}$  comme cela a été rapporté par *Ghodbane et al* lors d'une étude menée sur des films de diamant monocristallin d'orientation (111) et (100). Dans cette étude, ils ont pu séparer le domaine de concentration estimé par cette technique en 4 plages de concentrations qui sont les suivantes :

- Faible dopage  $[B] < 1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
- Fort dopage  $1,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} < [B] < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
- Dopage lourd  $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3} < [B] < 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$
- Séparation de phases  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} < [B]$

L'évolution de la position du pic  $BE_{TO}$  en fonction du dopage sur des orientations (100) et (111) est représentée dans la **Figure II.18**.

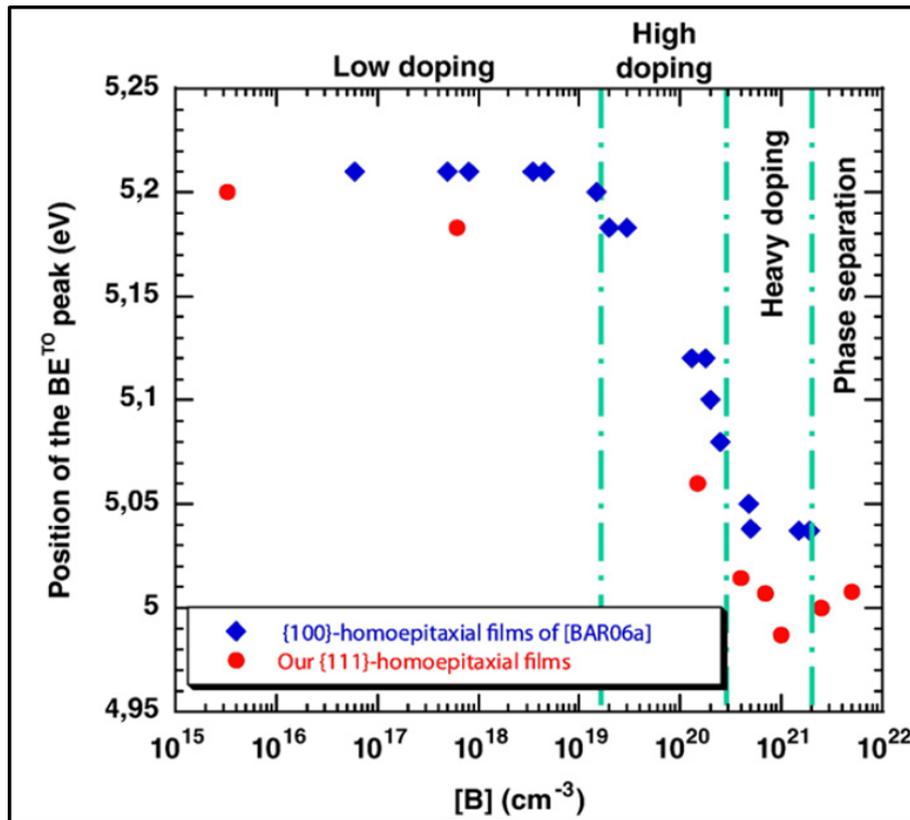


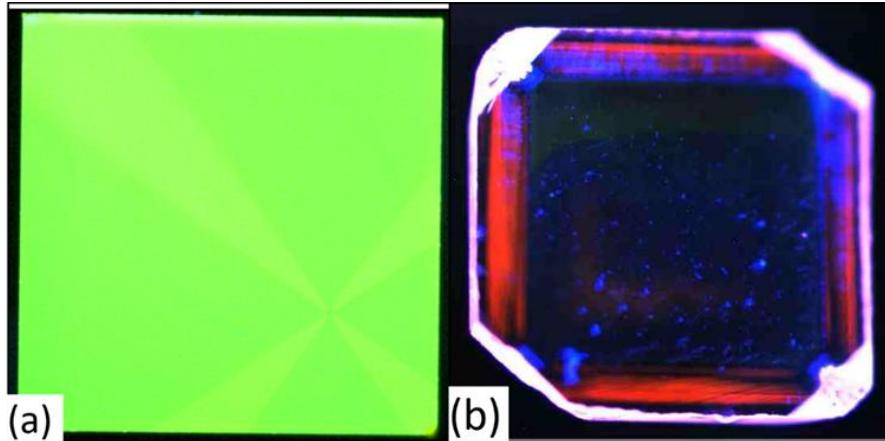
Figure II.18: évolution des position du pic BETO dans les couches de diamant monocristallin d'orientation (100) en bleu et (111) en rouge en fonction de la leur concentration en bore [201, 202].

#### IV.5. Diamond View™

Développé par la Diamond Trading Company (DTC, filiale de la société De Beers) en 1996, le Diamond View™ est très utilisé dans les laboratoires de gemmologie. Il permet d'analyser et de caractériser les monocristaux de diamant en exposant les échantillons à un éclairage UV issu de lampes puissantes. Le rayonnement est filtré pour ne laisser passer que les longueurs d'onde inférieures à 230 nm, c'est-à-dire les photons d'énergie au moins égale à l'énergie de la bande interdite du diamant. Il est ainsi possible d'exciter tous les centres luminescents de l'échantillon et d'obtenir une cartographie au moyen d'une caméra CCD. On obtient ainsi des renseignements sur la localisation des défauts dans l'échantillon. Par exemple les zones préférentielles d'incorporation de l'azote conduisent à des luminescences jaune ou orange. De même, les zones avec des densités de dislocations plus importantes conduisent à des luminescences bleues.

Il est donc utilisé essentiellement pour choisir la face de croissance des substrats comme expliqué précédemment mais également pour observer le type d'impuretés et de défauts présents dans les films CVD (macles, dislocations, centres colorés...etc.). La **Figure II.19** illustre deux images typiques obtenues : l'une correspondant à un substrat HPHT de diamant présentant un seul secteur de croissance et l'autre à un film de diamant CVD autosupporté dans

lequel on peut mettre en évidence la présence d'azote sous forme de  $NV^0$  qui conduit à l'apparition de luminescences orange et à la présence de dislocations conduisant à de la luminescence bleue.



*Figure II.19: image en photoluminescence d'un échantillon de diamant HPHT montrant une face monosecteur utilisée par la suite comme face de dépôt (a). Photoluminescence d'un échantillon de diamant autosupporté montrant des zones de forte concentration en dislocations qu'on distingue par leur couleur bleu et des zones latérales contenant des centres NV visibles en rouge. (b).*

## Conclusion

Dans ce chapitre, j'ai présenté l'ensemble des équipements et des techniques de caractérisation utilisés dans mes travaux de thèse. J'ai en particulier décrit les réacteurs de type « bell jar » utilisés pour réaliser des dépôts de films de diamant et des épaissements de templates hétéroépitaxiés. L'un des objectifs de ma thèse étant de réaliser des nanostructures à la surface des films de diamant, j'ai également présenté la technique de spin coating nécessaire à la préparation des couches minces (masque en résine, couches de nanoparticules autoassemblées) et le réacteur de gravure ICP-RIE utilisé pour transférer les masques à la surface des échantillons.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, je me suis focalisé sur les différents traitements et les nettoyages utilisés pour la préparation des substrats avant la croissance. Enfin, j'ai exposé les techniques de caractérisation utilisées pour l'observation et la qualification de la qualité cristalline des échantillons, ainsi que les méthodes de mesure nécessaires pour évaluer les taux de dopage bore et la présence d'impuretés et de défauts étendus dans les films. Notamment, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de cathodoluminescence.

**CHAPITRE III : Épaississement de films de  
diamant hétéroépitaxié intrinsèque et dopé  
bore**

## Sommaire

CHAPITRE III : Épaississement de films de diamant hétéroépitaxié intrinsèque et dopé bore .....	91
Introduction .....	93
I. Étude en microscopie électronique à transmission des templates de diamant hétéroépitaxié non-dopé.....	93
II. Impact de la morphologie et de la qualité des domaines initiaux sur l'épaississement de templates hétéroépitaxiés non-dopés .....	98
III. Amélioration de la qualité des films épaissis par détournage des templates .....	102
IV. Optimisation de la croissance de films de diamants hétéroépitaxiés épais et autosupportés.....	105
V. Élargissement des hétérosubstrats .....	109
VI. Couches de diamant hétéroépitaxié dopées bore .....	115
Conclusion.....	120

## Introduction

Dans ce chapitre III, nous allons présenter les résultats des dépôts hétéroépitaxiés réalisés pendant ma thèse. Les dépôts ont été effectués par épaisseur de templates diamant/Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100) préparés par nos partenaires dans le cadre du projet DiamWafel. Le dépôt de la couche SrTiO<sub>3</sub> sur silicium (100) a été effectué à l'INL. Ensuite, l'épitaxie d'iridium, la nucléation de diamant par procédé BEN et la croissance d'une première couche CVD ont été réalisées au CEA.

Dans un premier temps, des caractérisations en microscopie électronique à transmission ont été effectuées sur les templates avant leur épaisseur au LSPM. Ces caractérisations nous permettent une meilleure compréhension de l'influence de la qualité des substrats sur celle des dépôts obtenus après épaisseur. Ainsi, une première caractérisation a été réalisée après l'étape de BEN et une deuxième après la croissance CVD réalisée au CEA.

Par la suite, la méthode adoptée pour la sélection des templates hétéroépitaxiés adaptés à l'épaissement de couches de bonne qualité cristalline, ainsi que la stratégie développée pour éviter la formation de diamant polycristallin seront présentées. Pour cette dernière, il s'agit d'une part, du détournement des templates par découpe permettant de limiter les effets de bord avant leur épaisseur, et d'autre part, de la procédure de gestion thermique utilisée afin d'éviter la fissuration des films lors de l'arrêt du plasma.

À la fin de ce chapitre, les résultats des dépôts hétéroépitaxiés intrinsèques sur des templates de grandes dimensions (5×5 mm<sup>2</sup> et 7×7mm<sup>2</sup>) seront présentés. Nous avons ensuite transposé cette approche à la croissance de films de diamant dopé bore qui représentent l'enjeu final du projet.

### I. Étude en microscopie électronique à transmission des templates de diamant hétéroépitaxié non-dopé

Afin d'avoir une idée sur l'influence de la qualité des templates préparés au CEA-LIST sur les dépôts épais par CVD au LSPM, nous présentons ici l'analyse d'un template type du projet (noté ici H1) réalisé pendant la thèse de Kee Han Lee [81]. Pour rappel, leur synthèse implique 2 étapes : la première (dite BEN) consistant à faire nucléer des domaines orientés sur la couche d'iridium ; la deuxième est une étape de coalescence de ces domaines et de croissance d'une fine couche de diamant, avec une bonne relation d'épitaxie avec l'iridium. Les paramètres utilisés sont présentés dans le **Tableau III.1**. Certains paramètres comme la puissance micro-onde et la pression de travail peuvent varier selon la taille des templates.

	Étape de BEN (CEA)	Étape de croissance du template (CEA)
CH <sub>4</sub> dans H <sub>2</sub> (%)	4	0.5
Pression (mbar)	20	40
Puissance (W)	500	1200
Tension de polarisation (V)	-290	/
Temps (min)	40	900
Épaisseur	Quelques nm	4-8 μm

Tableau III.1: Conditions pour l'étape de BEN et l'étape de croissance CVD des templates préparés au CEA [81].

Pour caractériser ces échantillons par MET, deux lames FIB en section transverse ont été découpées dans les templates : une lame A juste après l'étape préliminaire de BEN et une lame B après l'étape de croissance du template. Ces lames ont été préparées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) d'Aix-Marseille en utilisant un FIB de type *FEI Helios 600 nanolab*. Pendant l'étape de découpe, les templates ont été protégés avec un film nanométrique de platine dans le but d'éviter la délamination de la couche diamant pendant la découpe. Une première analyse a ensuite été effectuée sur la lame A par MET-HR (Microscope Électronique à Transmission de Haute Résolution) au laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ) de l'université de Paris 7 (**Figure III.1 (a)**) pour évaluer sa qualité en termes de défauts et pour observer l'orientation des nucléi diamant. Cette lame a par la suite été analysée par spectroscopie électronique à perte d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) (**Figure III.1 (c)**) pour sonder la présence ou non de phases sp<sup>2</sup> à l'interface Ir/diamant.

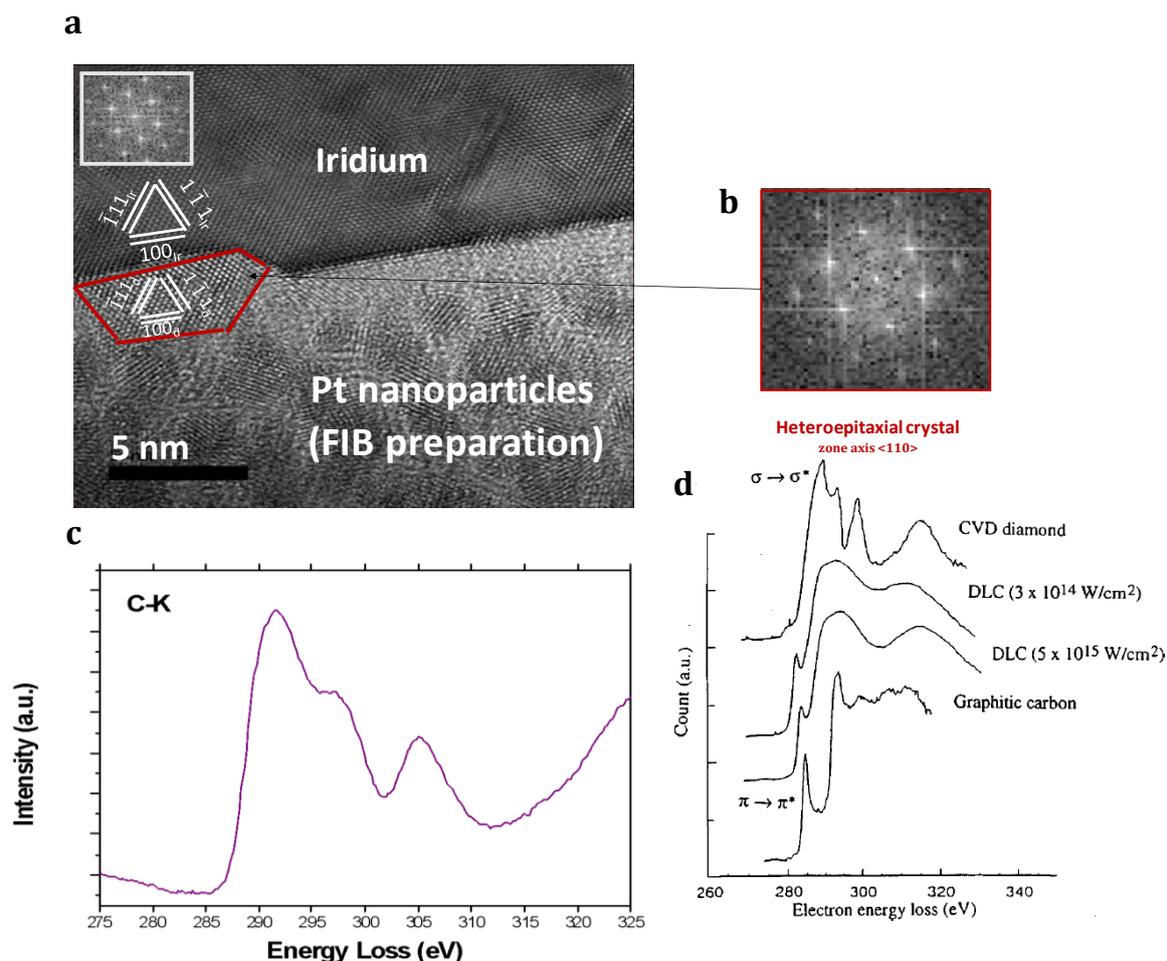


Figure III.1: Image MET-HR de la lame A après l'étape de BEN (a), les nucléi de diamant sont entourés par une ligne rouge. L'encadré en blanc représente le cliché de diffraction de la surface de l'iridium. Cliché de diffraction des grains de diamant déposés sur Ir (b), ce cliché a été mesuré sur la zone de l'image (a) entourée en rouge. Spectre EELS des nucléi de diamant (c). Spectres EELS de différentes formes de carbone (d). L'image (d) a été adaptée de la référence [203].

Les images prises au MET-HR de la lame A du template H1 (**Figure III.1 (a)**) montrent qu'après l'étape de BEN, des nucléi de diamant se sont formés sur la surface de la couche d'iridium (zone encadrée en rouge). Cette observation a été confirmée par l'analyse EELS de cette zone qui présente un spectre caractéristique des phases  $sp^3$  du diamant comme illustré sur la **Figure III.1 (c)**. La présence des phases  $sp^3$  se manifeste sur le spectre EELS par l'apparition de la bande à 290 eV relative aux transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . On note aussi que le spectre EELS mesuré sur ce template ne montre pas la présence de transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  (285.5 eV) relatives au graphite (voir **Figure III.1 (d)**) [203].

La transformée de Fourier (cf. **Figure III.1 (b)**) montre que le grain est parfaitement orienté par rapport à la couche monocristalline d'iridium et qu'il a une orientation (100) sur la face supérieure et (111) sur les faces latérales.

Une autre investigation par MET et MET-HR a été réalisée sur la lame B. Les images correspondantes sont présentées dans les **Figure III.2** et **Figure II.3**.

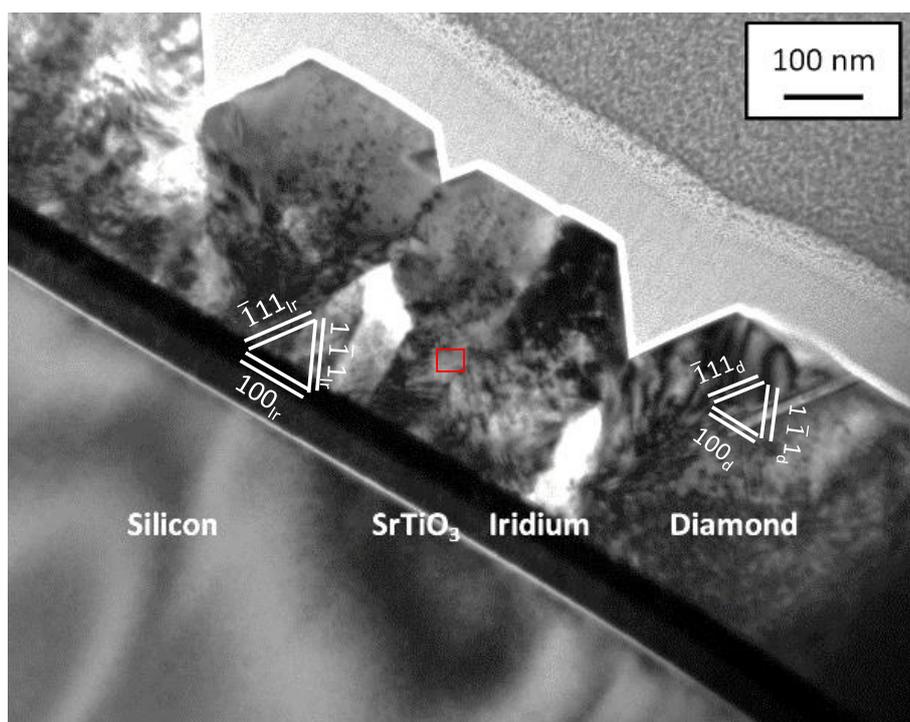


Figure III.2: image MET de la lame B découpée sur la face latérale de l'échantillon hétéroépitaxié après les étapes de BEN et de croissance CVD.

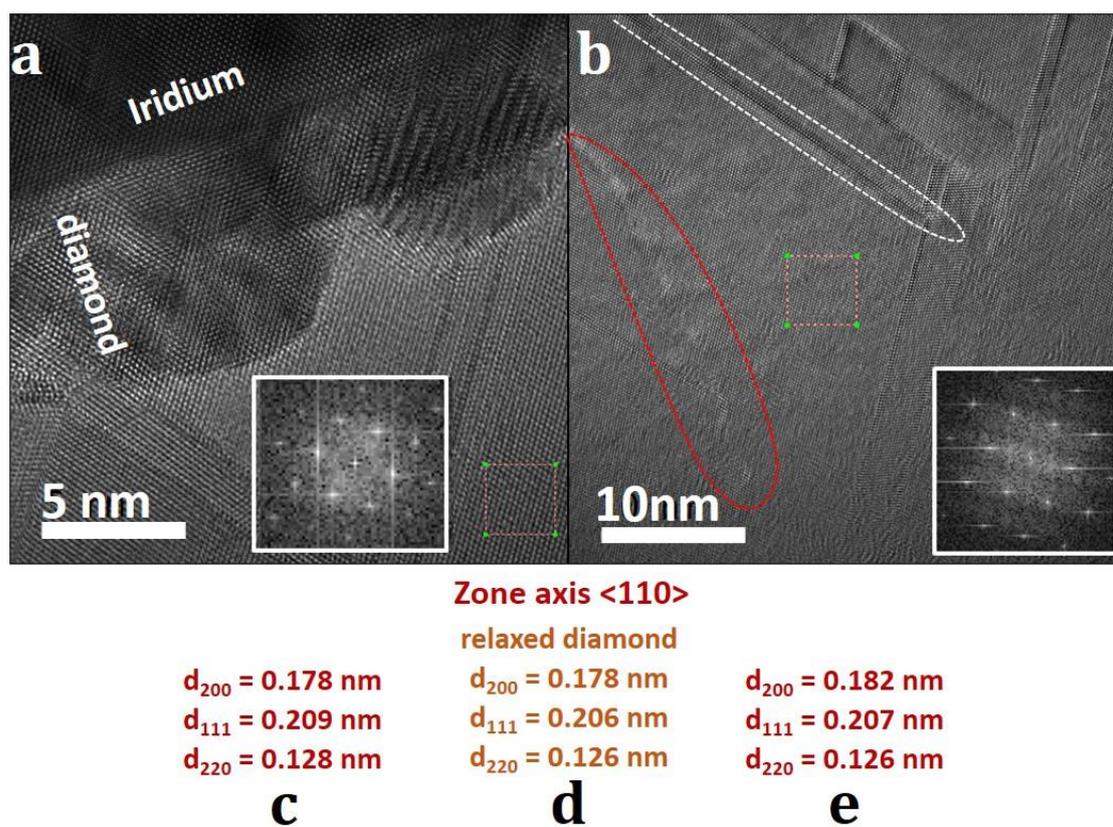


Figure III.3: image MET-HR de la zone à l'interface Ir/diamant prise sur la lame B après les étapes de BEN et de croissance CVD (a). Image MET-HR d'une zone à 100nm de l'interface Ir/diamant (b), des exemples d'une dislocation et d'un joint de grain sont entourés successivement par des tirets rouges et des tirets blancs. Paramètres de maille du diamant à l'interface avec l'Iridium (c), du diamant relaxé (d), du diamant à 100nm de l'interface Ir/diamant (e). Les encadrés en blanc sont des clichés de diffraction des zones analysées.

Les images MET de l'échantillon H1 après la croissance CVD montrent que le diamant présente une bonne relation d'épitaxie avec la couche d'iridium (100) sur la partie supérieure, et la présence de phases graphitiques de type  $sp^2$  n'a pas été observée. Par ailleurs des facettes latérales orientées (111) sont observées. Néanmoins, des joints de grains se sont formés entre les cristaux lors de la coalescence des différents domaines issus de l'étape de BEN. Ceux-ci sont visibles sur l'image de la **Figure III.3 (b)**. À partir des clichés de diffraction extraits de l'analyse MET-HR, il est possible de remonter aux distances inter-réticulaires des plans (200), (111) et (220) du diamant en proximité de l'interface avec l'iridium (**Figure III.3 (c)**) et à 100 nm de l'interface (**Figure III.3 (e)**). Ces valeurs peuvent être comparées à celles attendues pour une structure diamant relaxée (**Figure III.3 (d)**). On constate que près de l'interface, les distances sont réduites de 2 % pour (200), 0.9 % pour (111) et 1.5 % pour (220). La différence entre ces paramètres crée des contraintes en compression à l'intérieur de la maille diamant. Des contraintes ont été estimées à 1,32 GPa grâce au décalage du pic Raman de la couche CVD déposée au CEA (voir **Figure III.4**) par rapport à la position attendue du pic diamant ( $P=1332.5\text{cm}^{-1}$ ) en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = -0.529 \times \Delta P \text{ (III. 1) [204]}$$

dans laquelle  $\Delta P$  représente le décalage du pic[204].

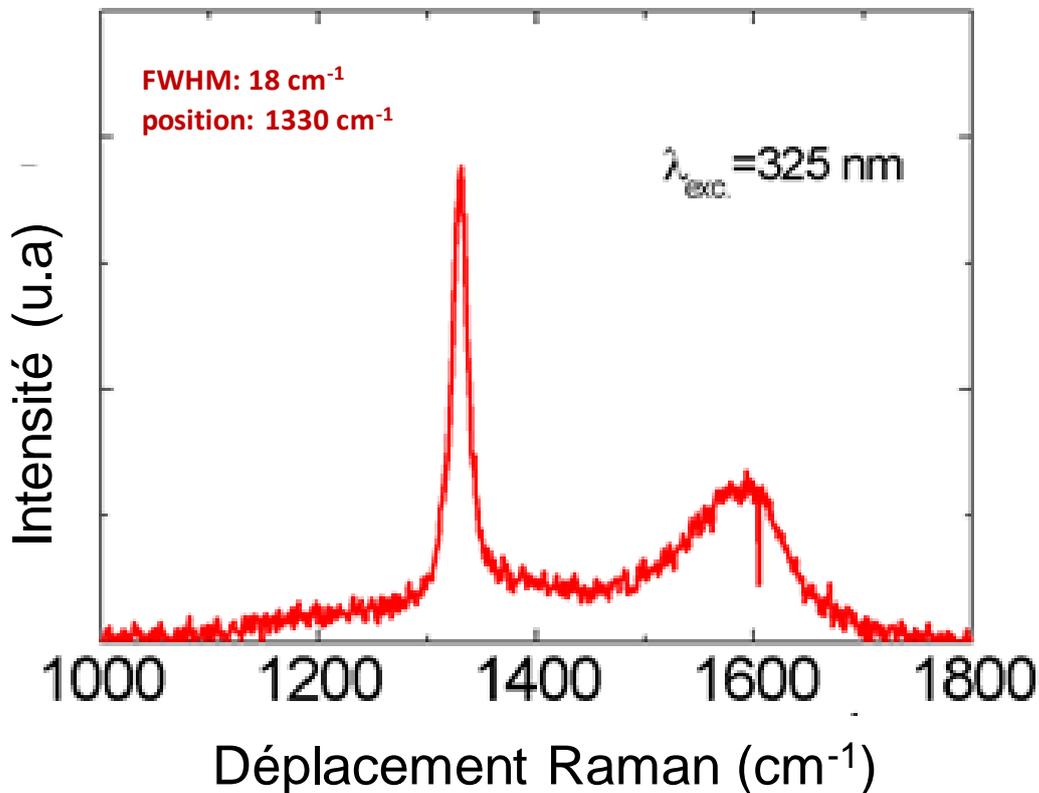


Figure III.4: spectre Raman mesuré sur le template H1 après la première étape de croissance CVD.

La présence de ces contraintes peut s'expliquer par la différence du paramètre de maille entre l'iridium et le diamant lors de la croissance épitaxiale (-7,1%). En revanche, lorsque l'on s'éloigne de l'interface, la couche est relaxée car les valeurs de distance inter-réculaires sont alors quasiment identiques à celles attendues pour le diamant massif. Cette relaxation de la contrainte peut se faire par la génération de dislocations que l'on distingue sur les images MET (zones entourées en rouge sur la **Figure III.3 (b)**) et/ou peut être accommodée par les joints de grain visibles entre les différentes zones.

Ces analyses MET fines nous ont ainsi permis de mieux évaluer la formation de la couche épitaxiée de diamant sur iridium aux premiers instants de la croissance. On constate que la coalescence des domaines lors de l'épaissement joue un rôle crucial dans la formation des défauts étendus qui se propagent ensuite dans la couche. Cette étude souligne bien toute l'importance de contrôler ces premières étapes de dépôt qui vont fortement conditionner la qualité finale du film.

## II. Impact de la morphologie et de la qualité des domaines initiaux sur l'épaissement de templates hétéroépitaxiés non-dopés

La morphologie initiale des templates joue également un rôle clé sur la qualité des dépôts obtenus à la fin de l'étape d'épaissement CVD réalisée au LSPM. En effet, les défauts et contraintes présents dans les templates se propagent dans les films épais et peuvent éventuellement conduire à une perte d'épitaxie partielle ou totale. Pour corrélérer l'état initial des templates avec la qualité des dépôts obtenus après épaisseur, nous avons procédé à une classification des échantillons selon deux critères : (i) Le rapport, noté  $\tau$ , de la surface épitaxiée sur la surface totale du substrat. Il sera calculé à partir des images MEB des templates ; (ii) La morphologie de la couche obtenue (tuilée ou lisse) après la première croissance CVD conduisant à la coalescence des domaines.

Pour caractériser l'influence de la qualité des templates sur les films hétéroépitaxiés obtenus après épaisseur, nous avons effectué trois dépôts CVD intrinsèques sur trois templates de classes différentes et présentant des uniformités variables. Les images MEB de ces trois templates sont illustrées sur la **Figure III.5**.

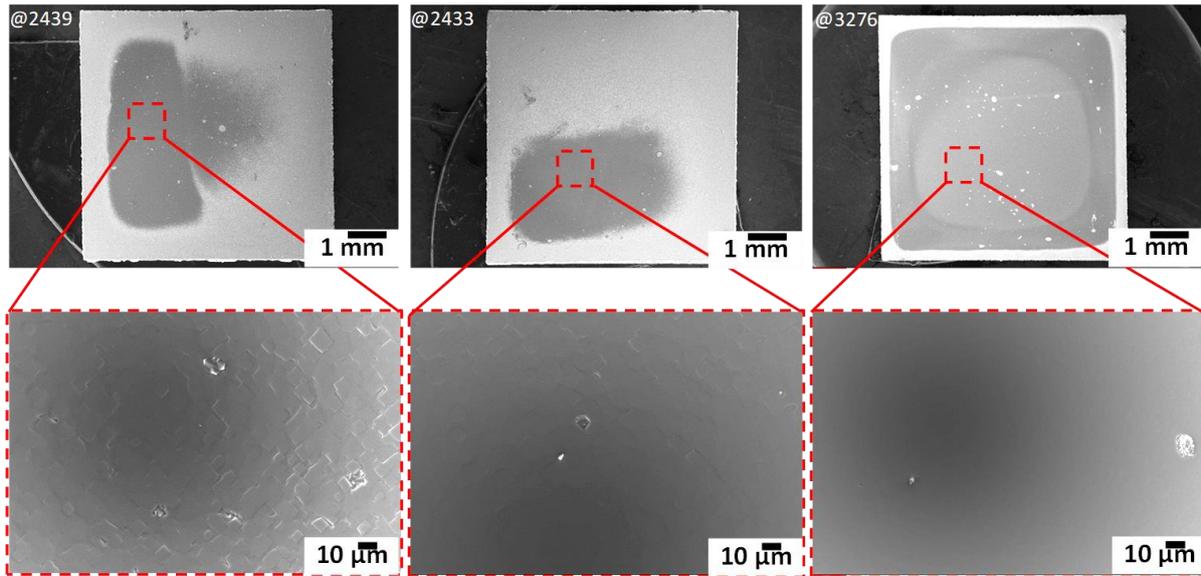


Figure III.5: clichés MEB des templates @2439, @2433 et @3276. Les zones grises sont des zones épitaxiées et les zones blanches sont des zones non-épitaxiées. On constate que l'uniformité des dépôts est variable selon l'échantillon considéré.

Les conditions de l'épaissement CVD ont été les mêmes pour les trois dépôts (voir le **Tableau III.2**) mais des épaisseurs différentes ont été obtenues en raison de temps de dépôts différents liés à l'impossibilité de maintenir la croissance pendant des temps très longs.

Numéro de dépôt	Classe du template	$\tau$ (%)	Morphologie	Dimensions du template (mm <sup>2</sup> )	Pression/Puissance (mbar/W)	T (°C)	% CH <sub>4</sub>	Durée (h)	Épaisseur (μm)
@2439	1	27	Tuilée	3×3	200/3000	850	5	8	40
@2433	2	19	Lisse	3×3	200/3000	865	5	24	90
@3276	3	79	Lisse	3×3	200/3000	870	5	26	250

Tableau III.2: qualité des templates et conditions de croissance utilisées pour leur épaisseur au LSPM.

La morphologie de surface des dépôts obtenus observée à l'aide d'un microscope laser confocal est illustrée sur la **Figure III.6**.

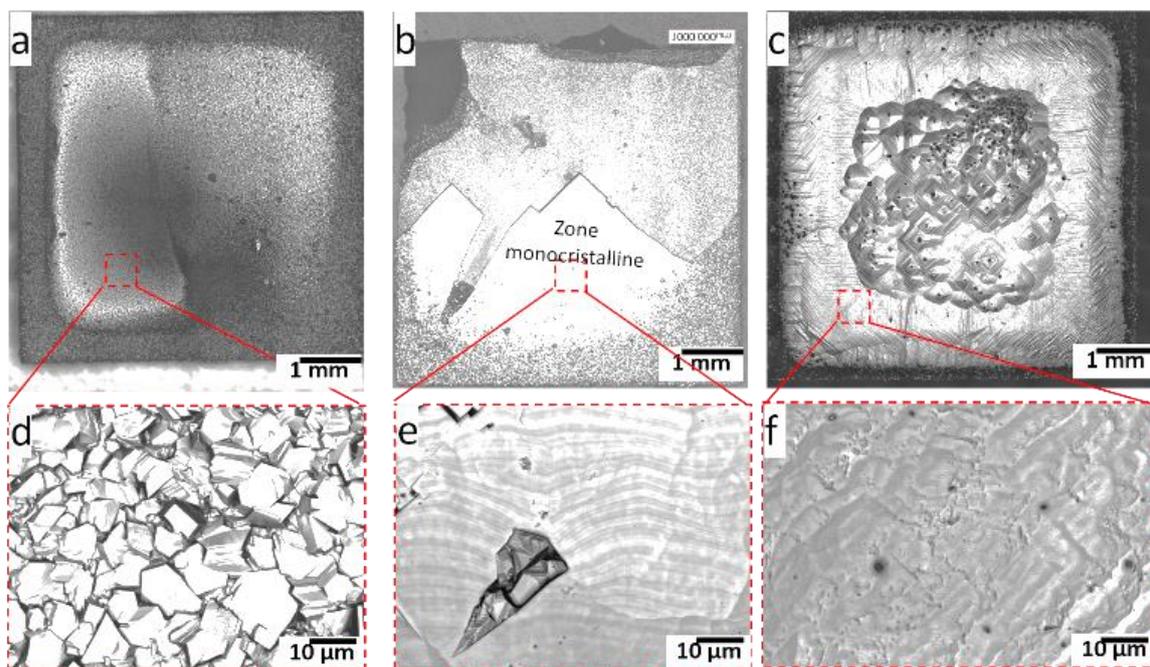


Figure III.6: images obtenues au microscope laser confocal des dépôts obtenus après épaissements respectifs des templates @2439 (a), @2433 (b) et @3276 (c). Les images (d), (e) et (f) sont les agrandissements des zones délimitées en pointillés.

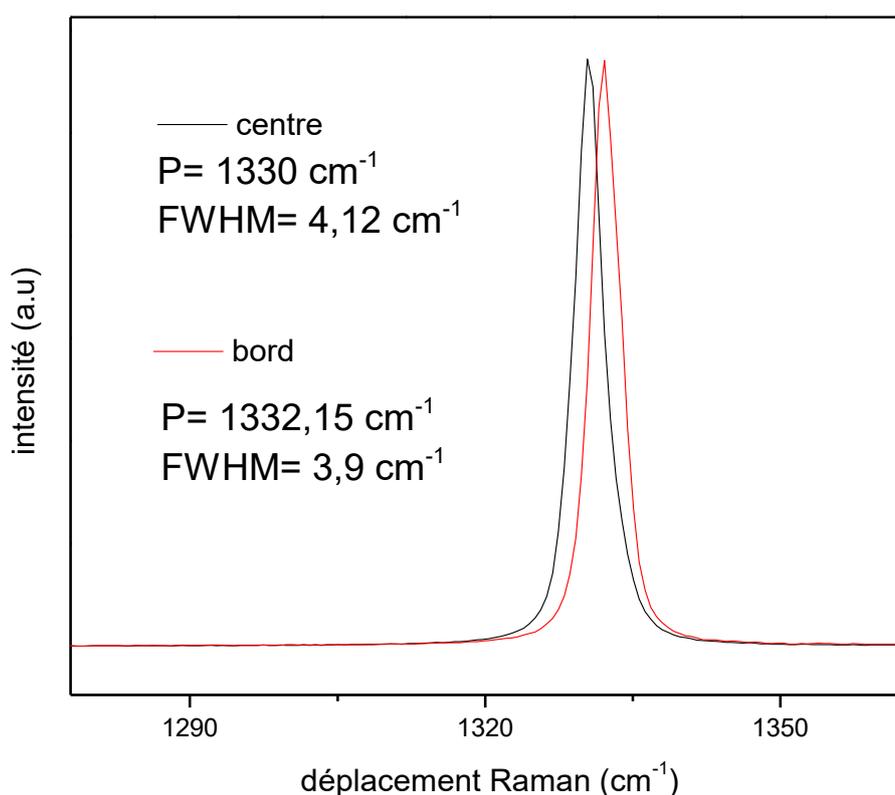
Les images des dépôts réalisés sur les trois classes de templates montrent que :

- Sur le template @2439 (classe 1), le dépôt a donné lieu à un recouvrement total de l'échantillon par du diamant polycristallin après seulement 8h de dépôt (Figure II.6 (a) et (d)). Ceci est certainement lié au fait que la zone épitaxiée sur ce template était réduite ( $\tau=27\%$ ) et qu'elle présentait un aspect « tuilé » ;

- Sur le template @2433 (classe 2), du diamant avec une morphologie lisse s'est déposé dans la zone centrale correspondant à la partie initialement couverte par une couche épitaxiée sur le template de départ. Ce template ne présentait pas ou peu d'aspect « tuilé ». Par contre du diamant polycristallin s'est formé dans les autres zones. Les contraintes exercées par celui-ci ont alors induit l'apparition de fissures sur l'ensemble de l'échantillon qui se sont propagées et ont conduit à sa fracturation avant même la fin du dépôt.

- Le template @3276 (classe 3) avait une morphologie de surface lisse et la zone épitaxiée couvrait une grande partie de sa surface ( $\tau=79\%$ ). Le diamant épaissi a une morphologie de surface lisse qui suggère la formation d'une épitaxie proche du diamant monocristallin sur quasiment l'ensemble de l'échantillon. Néanmoins, des cristallites sont apparues sur la zone centrale du dépôt, probablement dues à l'inhomogénéité de la température de dépôt et à une température trop élevée qui est connue pour conduire à l'apparition de ces défauts en homoépitaxie [21]. Notons que ce film est néanmoins relativement mince et donc fragile. Il s'est d'ailleurs fracturé pendant les caractérisations. La fracturation est peut-être due à la

présence de contraintes dans cette couche, notamment dans la zone centrale de l'échantillon où se trouvent les cristallites comme le montrent les mesures Raman de la **Figure III.7**. On observe que la position du pic diamant de la zone centrale est décalée vers les valeurs de longueur d'onde négatives. Des décalages de  $2.5 \text{ cm}^{-1}$  et de  $0.35 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à des contraintes ( $\sigma$ ) de 1.32 GPa au centre et 0.18 GPa au bord du film respectivement, ce qui traduit une forte compression [190]. Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic diamant est relativement plus élevée dans la zone centrale ( $4,12 \text{ cm}^{-1}$  au centre contre  $3,9 \text{ cm}^{-1}$  au bord) montrant également une baisse de la qualité cristalline du matériau.



*Figure III.7: Spectres Raman du film hétéroépitaxié déposé sur le template @3276, au centre et au bord. Excitation par un laser à 473 nm.*

Cette étude souligne l'importance de la qualité du template initial pour l'épaississement CVD. Les templates présentant une morphologie « tuilée » conduisent généralement à la formation d'une couche polycristalline. Par ailleurs, même lorsque la morphologie est lisse sur le template de départ, si celle-ci ne recouvre qu'une faible partie de l'échantillon, la formation de contraintes est trop importante et peut conduire à la fracturation de l'échantillon. Ainsi les templates de classe 3 sont les mieux adaptés pour l'épaississement à condition que la quasi-totalité du substrat soit couverte. Néanmoins, nos conditions de croissance devront être adaptées (en particulier la température) pour limiter la formation de cristallites et minimiser les effets des contraintes qui induisent la fissuration des films.

Tous les résultats d'épaississement qui vont être présentés dans la suite de ce chapitre ont été effectués sur des templates de classe 3.

### **III. Amélioration de la qualité des films épaissis par détournage des templates**

Afin de limiter les problèmes de non homogénéité des templates de départ, le détournage avant épaississement est l'une des solutions retenues. Cette étape consiste à découper le pourtour de l'échantillon de manière à réduire les effets du diamant polycristallin qui peut se former dans les zones périphériques des échantillons.

Pour valider cette étape, nous avons déposé un film de diamant hétéroépitaxié sur un template de référence @3286, de classe 3, et de dimension 7x7 mm<sup>2</sup>. Le détournage préalable a été réalisé au CEA à l'aide d'une scie à fil. Les conditions de dépôt CVD sont les mêmes que celles utilisées pour les échantillons @2439, @2433 et @3276 et présentées dans le **Tableau III.2**. La croissance a duré 24 h et la température de dépôt était de 850°C et l'épaisseur du film obtenu était de 68 µm. Les différentes caractérisations de cet échantillon sont présentées dans la **Figure III.8**.

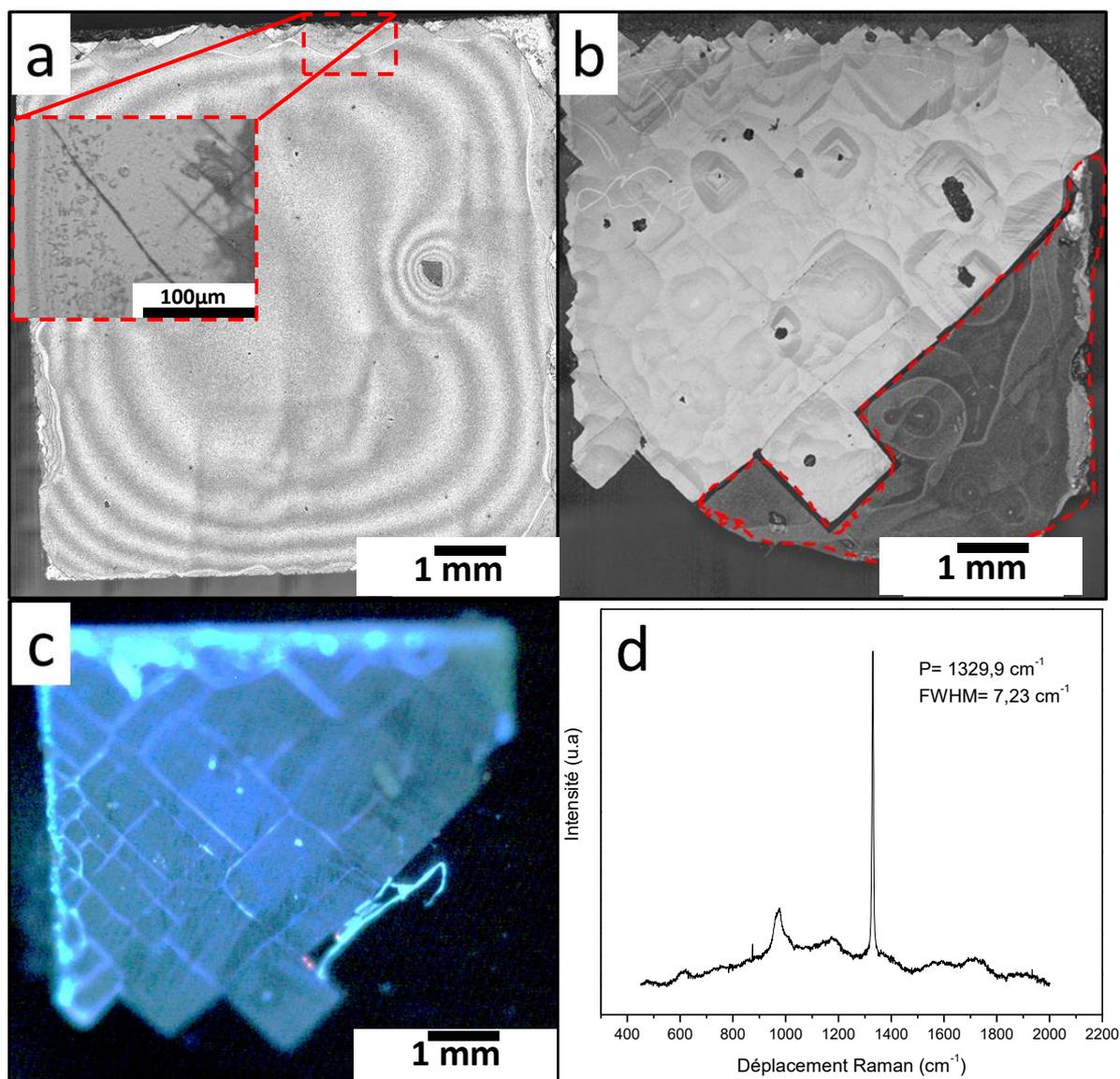


Figure III.8: Image au microscope laser du template @3286 détourné (a), et du dépôt épaissi de 68  $\mu\text{m}$  obtenu (b). Image au DiamondView™ de celui-ci (c). Spectre Raman (d). La zone délimitée en pointillés rouge sur l'image (b) est la zone où il y a eu délamination de la couche de diamant.

L'observation au microscope laser du template @3286 (**Figure III.8 (a)**) montre qu'après l'étape de détournage, la surface du template obtenu est complètement couverte de diamant épitaxié. Néanmoins, des fissurations dans la couche diamant sont apparues dans les zones au bord du template, probablement induits par la découpe à la scie à fil.

Après épaississement par dépôt CVD, la morphologie de surface obtenue correspond à celle attendue pour un film monocristallin. Aucune formation de diamant polycristallin n'a été observée. Malheureusement les contraintes ne sont pas complètement absentes malgré la bonne uniformité et une partie du film de diamant s'est délaminee (zone en pointillés rouge). L'observation de la couche déposée au DiamondView™ met en effet en évidence la présence d'un réseau de fissures, qui souligne la forte contrainte qui est apparue pendant la phase de

croissance et/ou pendant la phase de refroidissement de l'échantillon. Ces fissures s'alignent préférentiellement selon les directions  $\langle 110 \rangle$  du cristal. La présence de contraintes est également confirmée par l'analyse Raman de l'échantillon (**Figure III.8 (d)**) qui montre un décalage du pic diamant vers les nombres d'onde plus faibles (position du pic à  $1329,9 \text{ cm}^{-1}$  alors qu'il est attendu à  $1332,5 \text{ cm}^{-1}$  pour une couche relaxée) et une largeur à mi-hauteur de  $7,13 \text{ cm}^{-1}$ . Ce décalage correspond à une contrainte en compression de 1,37 GPa. La largeur à mi-hauteur du pic reste néanmoins acceptable pour une couche d'épaisseur modérée ce qui est encourageant. En effet, des valeurs de largeurs à mi-hauteurs allant de 1,8 à  $5 \text{ cm}^{-1}$  ont été rapportées sur des films de diamant hétéroépitaxiés mais ces valeurs correspondent à des couches très épaisses ( $> 1 \text{ mm}$ ) et réalisées par ailleurs en utilisant des techniques de réduction de dislocations [58, 131, 132] conduisant ainsi à une amélioration de leur qualité.

Ainsi, le résultat du dépôt obtenu sur cet échantillon détourné confirme la possibilité d'éviter efficacement la formation de diamant polycristallin pendant le dépôt CVD. Néanmoins cette stratégie n'est pas suffisante pour relâcher entièrement les contraintes dans la couche qui peuvent parfois conduire à sa fracturation, soit au cours du dépôt, soit lors de son arrêt.

Une des pistes envisagées pour limiter ce phénomène est l'optimisation de la procédure d'arrêt des dépôts afin de limiter l'impact des contraintes lors du refroidissement des échantillons. En effet, du fait de la différence entre le coefficient d'expansion thermique entre le silicium et le diamant ( $\alpha_{Si} = 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_d = 1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à 300 K [205]), de fortes contraintes en tension/compression sont attendues dans le film de diamant que l'on peut estimer à partir de la formule suivante :

$$\sigma_{th} = \frac{E}{1-\nu} (\alpha_d - \alpha_s) \Delta T \quad \text{III.2 [206]}$$

Dans laquelle :

- E est le module de Young du diamant (dans nos calculs on suppose que le module de Young de notre couche est égal à celui du diamant monocristallin ( $E=1050 \text{ GPa}$  [4])) ;
- $\nu$  est le coefficient de Poisson pris comme étant égal à 0,2 GPa [207] ;
- $\Delta T$  est la différence entre la température de dépôt T ( $850^\circ\text{C}$ ) et la température finale  $T_f$  de l'échantillon supposée égale à la température ambiante ( $T_f = 25^\circ\text{C}$ ).

Ces contraintes thermiques de compression sont ainsi estimées à 1,08 GPa, ce qui représente 78% de la valeur des contraintes calculées à l'aide du décalage Raman et qui est donc en assez bon accord. Ainsi, leur maîtrise, ou tout au moins la réduction de leur impact, lors de l'étape de l'arrêt du réacteur, devrait permettre de réduire la délamination du film épais.

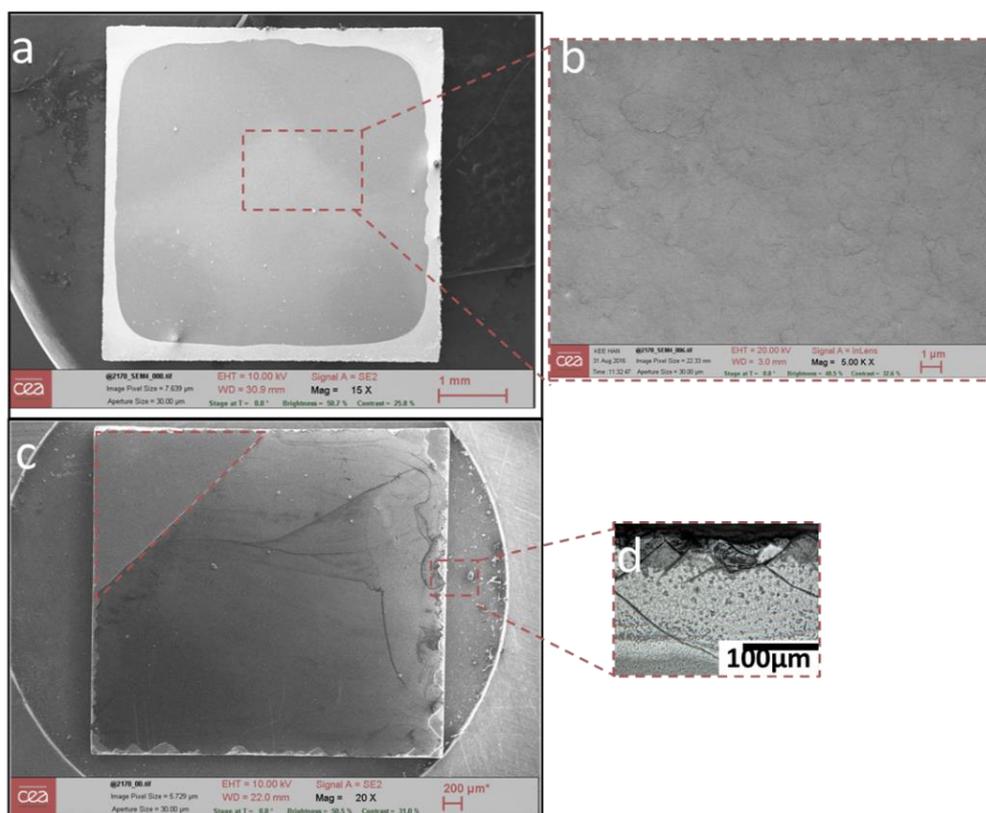
#### IV. Optimisation de la croissance de films de diamants hétéroépitaxiés épais et autosupportés

Les études préliminaires ont souligné l'importance de contrôler la morphologie et l'homogénéité du template de départ, ainsi que le bénéfice du détournage de la zone de mauvaise qualité à sa périphérie. L'apparition de contraintes n'étant pas complètement éliminée, il apparaît également intéressant de contrôler plus précisément la gestion thermique lors de l'arrêt des dépôts qui est une source probable de délamination. Nous avons donc défini une procédure d'arrêt qui est la suivante :

- Coupure de l'arrivée du méthane
- Descente en pression et en puissance avec des pentes respectives de 5mbar et 50 W toutes les 20s.
- Arrêt du plasma à P= 10 mbar.

Par ailleurs, la synthèse de films de plus grande épaisseur permettra de maximiser la possibilité de conserver l'intégrité de la couche à l'issue du dépôt. Nous avons donc cherché à augmenter autant que possible le temps de dépôt pour obtenir des films de plus grande épaisseur.

Un premier test a été effectué sur le template de référence @2170 avec une surface totale de 5×5 mm<sup>2</sup>. Les images MEB du template sont présentées dans les **Figure III.9 (a)** **Figure III.9 (b)**. Avant dépôt, le template a été détourné pour éliminer les zones non épitaxiées ce qui a conduit à une surface totale de 3,4×3,4 mm<sup>2</sup> (cf. **Figure III.9 (c)**). Malheureusement cette étape de détournage étant délicate à réaliser, elle a conduit à la délamination d'une partie de la fine couche de diamant dans un coin de l'échantillon (triangle en pointillés rouge sur la **Figure III.9 (c)**). On note également que les bords de l'échantillon détourné présentent un endommagement résiduel (cf. **Figure III.9 (d)**). En dehors de cette zone, une bonne morphologie de surface et une bonne homogénéité du template sont observées.



**Figure III.9:** images MEB du template @2170 avant détourage (a), et zone agrandie (b). Image MEB de ce même template après détourage (c). La zone délimitée en pointillés rouge est une zone où il y a eu délamination du diamant. Image au microscope laser d'une zone au bord montrant des fissurations (d).

L'épaissement a été réalisé avec une pression de 200 mbar environ, une puissance de 3000 W et un mélange gazeux avec 5 % de CH<sub>4</sub>. Ces paramètres ont permis de stabiliser le dépôt à une température de 850°C pendant toute sa durée qui a été de 95 h. À la fin de cet épaisseur une couche de diamant de 400 μm d'épaisseur a été obtenue.

L'observation au microscope laser (cf. **Figure III.10 (a)**) montre que du diamant avec une morphologie lisse proche de celle attendue pour du diamant monocristallin a été déposée sur toute la zone épitaxiée du template. On note la formation de diamant polycristallin dans la zone délaminée du template (coin supérieur gauche), ce qui était attendu. Par ailleurs quelques défauts non-épitaxiés sont visibles au centre mais ils restent relativement limités.

Le dépôt obtenu a ensuite été plongé pendant 45 min dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique (3V : 1V) afin d'obtenir une couche de diamant autosupportée par dissolution du substrat, puis envoyé pour détourage au laser et polissage chez la société *ALMAX*. Après ces étapes, un film autosupporté complètement monocristallin d'une surface de 3.5×3.5 mm<sup>2</sup> environ et une épaisseur finale de 200 μm a été obtenu (cf. **Figure III.10 (b), (c)** et **(d)**), conduisant ainsi à l'une des toutes premières couches épaisses hétéroépitaxiées obtenues dans le projet.

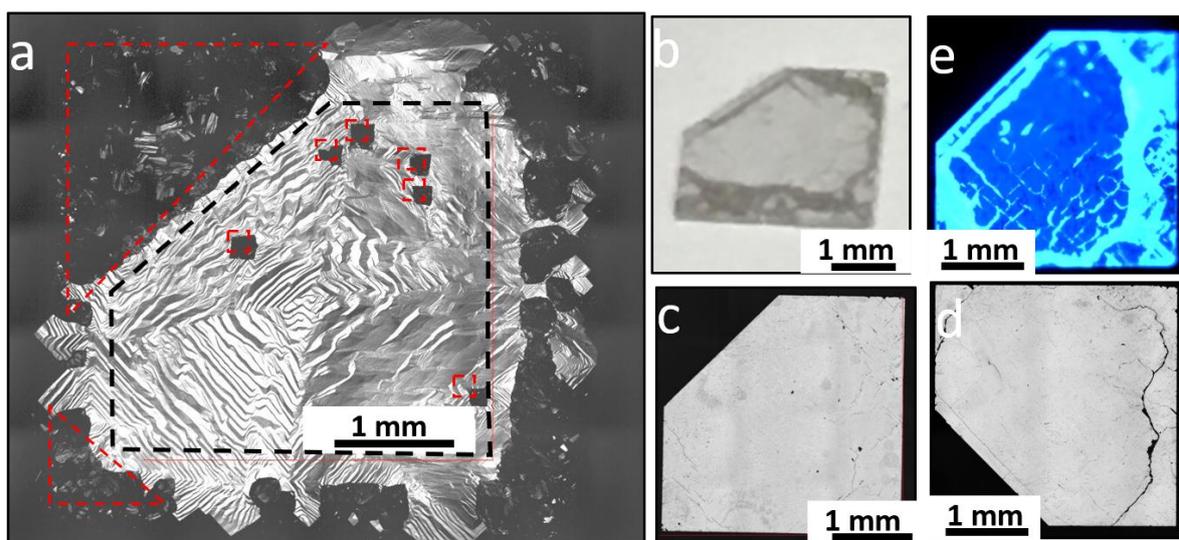


Figure III.10: images de l'échantillon @2170 après épaisseur au microscope laser (épaisseur de  $400\ \mu\text{m}$ ) (a), les zones délimitées en rouge sont polycristallines et la zone délimitée en noir est hétéroépitaxiée. Image de l'échantillon autosupporté après découpe et polissage (b). Image au microscope laser respectivement de la face avant (côté croissance) et de la face arrière (côté substrat) (c) et (d), image de photoluminescence au DiamondView™ (e).

Les images au microscope laser de la face côté croissance et de la face côté substrat de la couche autosupportée montrent une bonne morphologie de surface sur l'ensemble du film. La rugosité de surface moyenne ( $R_a$ ) mesurée sur la face côté croissance était d'environ  $240\ \text{nm}$ .

L'analyse au DiamondView™ a montré la présence d'un réseau de fissures semblable à celui observé sur le précédent épaisseur (@3286) mais beaucoup plus limité. Ces fissures semblent être formées sur la face côté substrat sans se propager dans le film ce qui indique que lorsque l'épaisseur est suffisamment importante il est possible de relâcher une partie des contraintes et de limiter ce phénomène.

Pour qualifier la qualité cristalline de ce film, nous avons analysé les deux faces de l'échantillon par spectroscopie Raman comme illustré dans la **Figure III.11**. On observe un pic diamant à  $1331,8\ \text{cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $2,16\ \text{cm}^{-1}$  sur la face côté croissance et un pic à  $1331,3\ \text{cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $2,8\ \text{cm}^{-1}$  sur la face côté substrat. Il est important de noter que la position du pic diamant mesurée est proche de celle d'un échantillon massif relaxé ( $1332,5\ \text{cm}^{-1}$ ) et ceci d'autant plus que l'on est proche de la surface côté croissance. Cela confirme à nouveau que l'épaissement a un effet très favorable sur la réduction des contraintes. Ces contraintes ont été estimées par la mesure du décalage du pic Raman à  $0,37\ \text{GPa}$  sur la face côté croissance et à  $0,63\ \text{GPa}$  sur la face côté substrat. On note également que les largeurs à mi-hauteur sont relativement faibles et à peine supérieures à celle obtenues par le groupe de M. Schreck sur un film hétéroépitaxié qui avait pourtant une épaisseur de  $1,6\ \text{mm}$  d'épaisseur ( $1,9\ \text{cm}^{-1}$ ) [58].

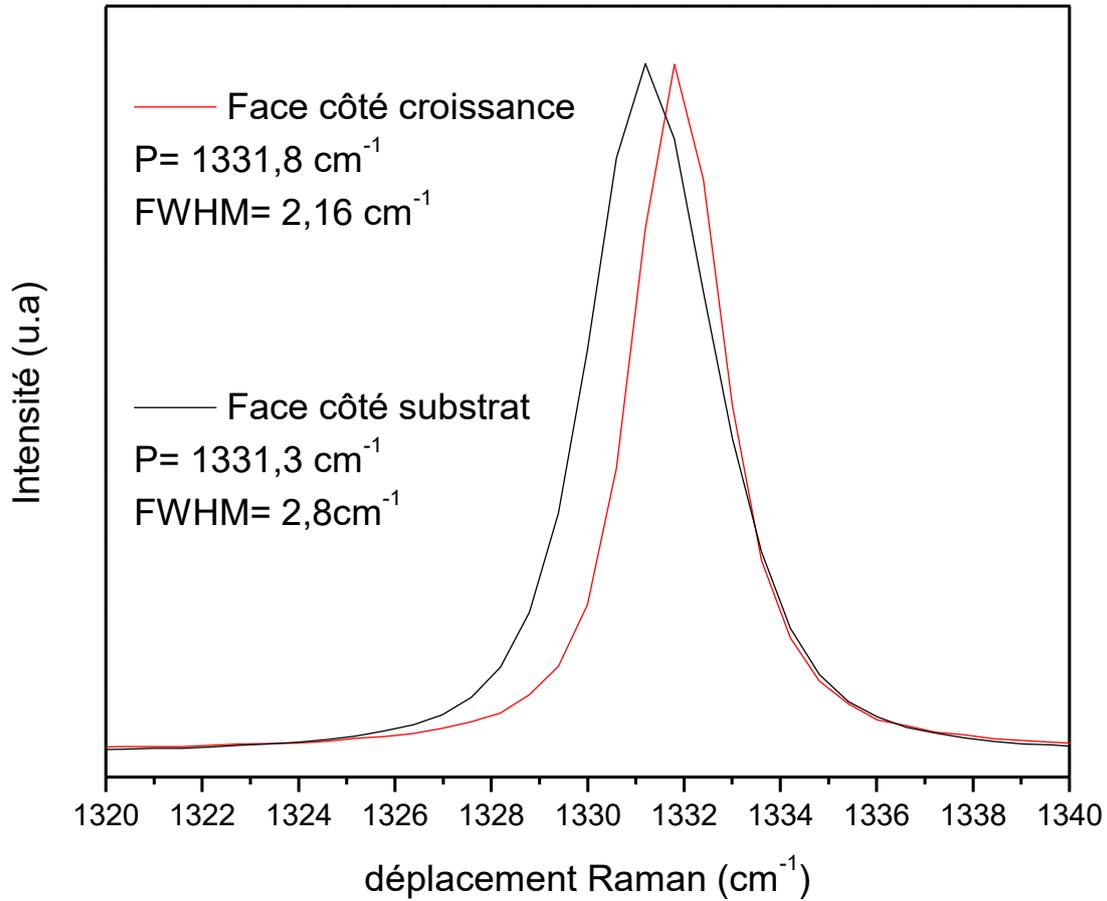


Figure III.11: Spectre Raman des deux faces de l'échantillon autosupporté @2170 Avec une excitation laser à 473 nm.

Le film de diamant sur la face côté croissance a ensuite été analysé par CL à basse température ( $T=7,7\text{K}$ ) au GEMaC. Les spectres obtenus sont présentés sur la **Figure III.12**.

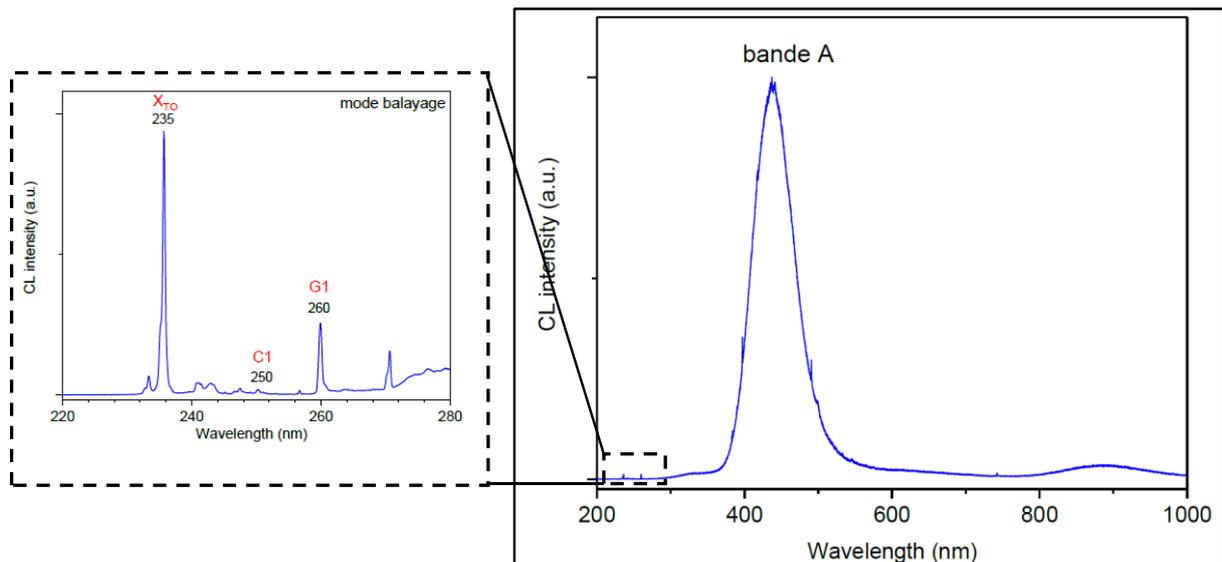


Figure III.12: mesures CL à 7,7 K sur la face côté croissance de l'échantillon autosupporté @2170.

On observe la présence d'une bande large dite « A » autour de 437 nm qui est caractéristique des dislocations contenues dans le film [197]. Cette observation est confirmée par l'apparition des Raies G1 et C1 respectivement à 260 et 250 nm qui traduit une forte densité de dislocations [208].

Néanmoins, le non décalage de la bande « A » signifie que la couche contient peu de contraintes, ce qui signifie qu'une partie de ces dernières a été relaxée par l'épaissement.

À la suite de l'ensemble de ces caractérisations, l'échantillon @2170 a été envoyé au GEMaC pour le dépôt d'une couche dopée au phosphore, cette couche pouvant servir de test pour l'étude et l'amélioration du procédé de dépôt de diamant hétéroépitaxié dopé n. L'analyse des résultats obtenus à la suite du dépôt de ces couches dopées phosphore est actuellement en cours dans le consortium.

## V. Élargissement des hétérosubstrats

Après validation des paramètres de dépôt menant à l'obtention de couches autosupportées de qualité proche de celles de diamant monocristallin, nous avons cherché à appliquer ces conditions à des templates initiaux plus larges. Nous avons effectué un premier test sur le template @4075 qui, après détournage, avait une surface de  $8,5 \times 8 \text{ mm}^2$ . L'épaisseur de la couche de diamant initialement déposée au CEA, juste après l'étape de BEN, était de  $8 \text{ }\mu\text{m}$ . Les images acquises au microscope laser (cf. **Figure III.13 (a)** et **(b)**) montrent que l'ensemble de la surface est homogène et présente une morphologie lisse, malgré la présence de quelques régions non épitaxiées dans certaines zones du template comme l'illustrent la **Figure III.13 (b)**.

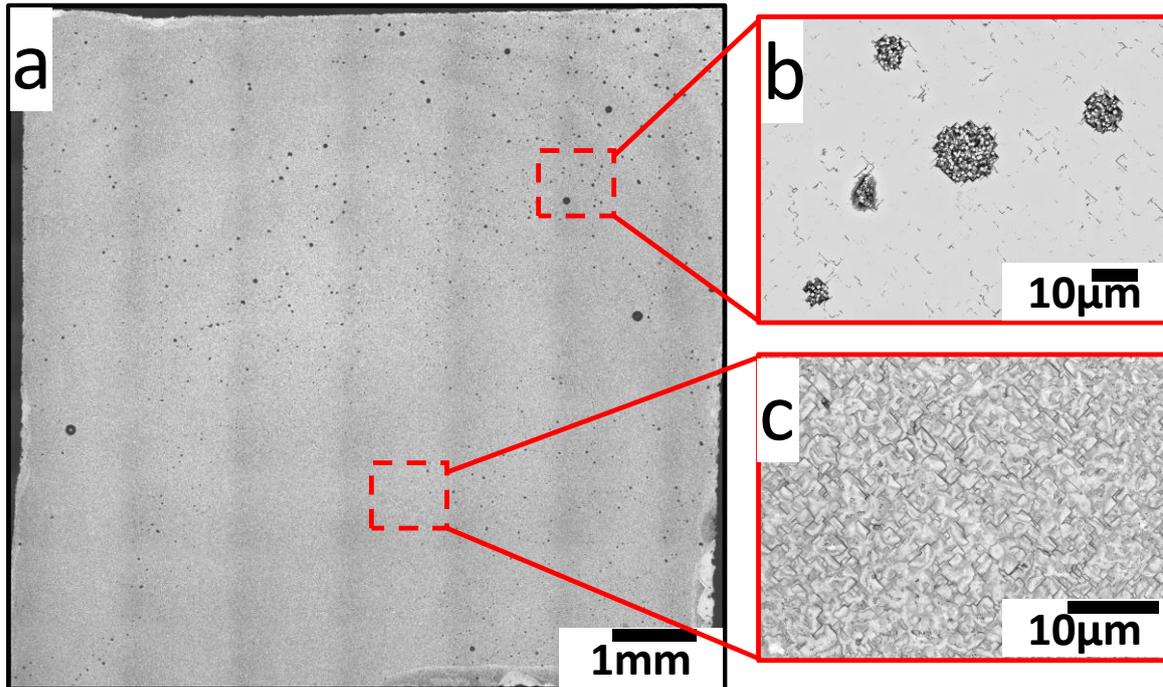


Figure III.13: images au microscope laser du template @4075 avant son épaisseur : vue d'ensemble. (a) image d'une zone non épitaxiée (b) et d'une zone épitaxiée (c)

Les conditions de croissance utilisées sont : une pression de 200 mbar, une puissance micro-onde de 3000 W et une concentration de 5 % de méthane. La température a été maintenue à 840°C durant tout le dépôt qui s'est déroulé pendant 115 h conduisant à une épaisseur de 530 µm. L'arrêt du dépôt a été effectué en utilisant la procédure décrite précédemment.

L'ensemble des caractérisations est présenté dans la **Figure III.14**.

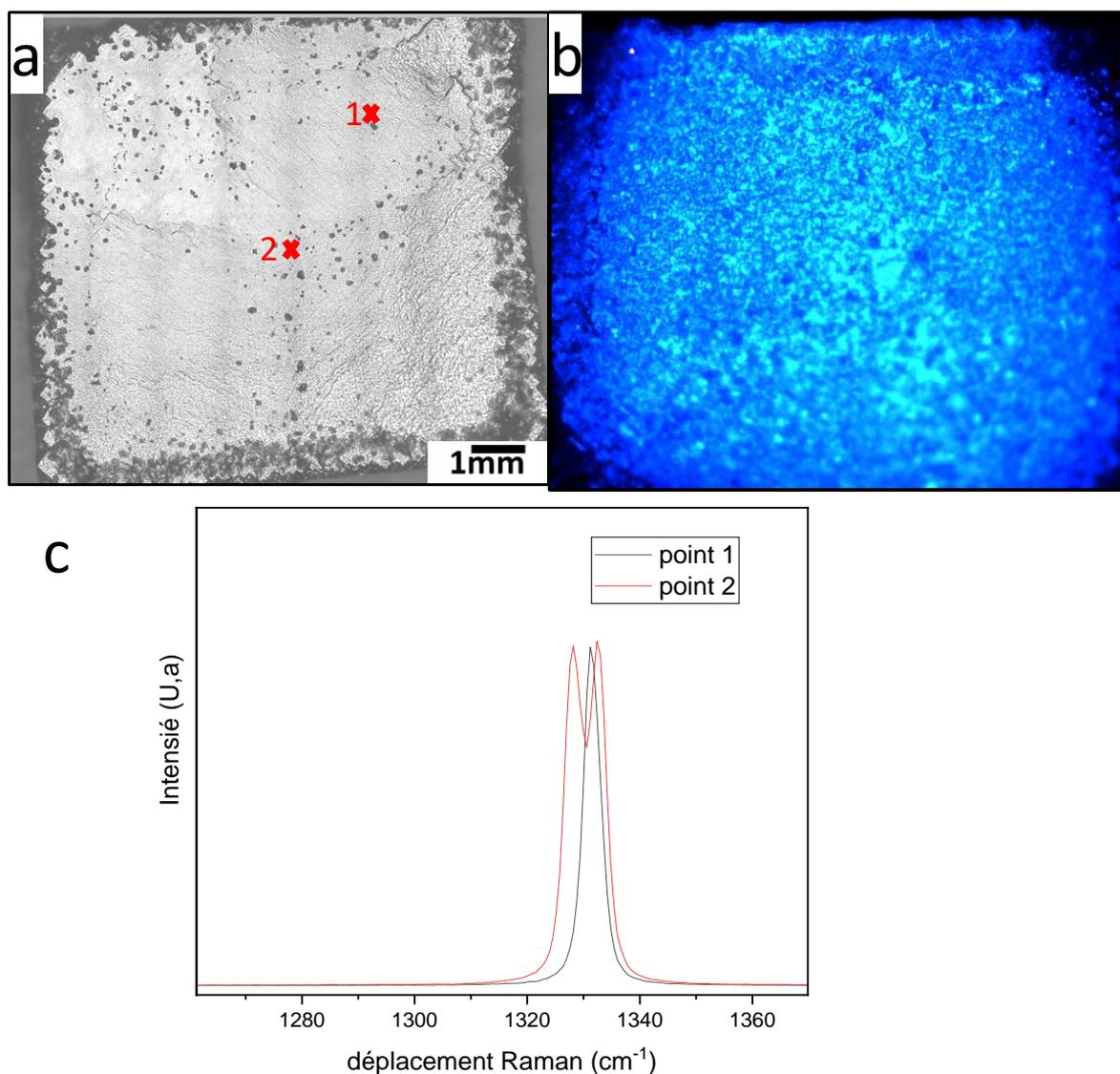


Figure III.14: image au microscope laser du film déposé sur le template @4075 (a). Image au DiamondView™(b). Spectres Raman mesurés à deux endroits de l'échantillon (point 1 vers le bord et point 2 au centre) (c).

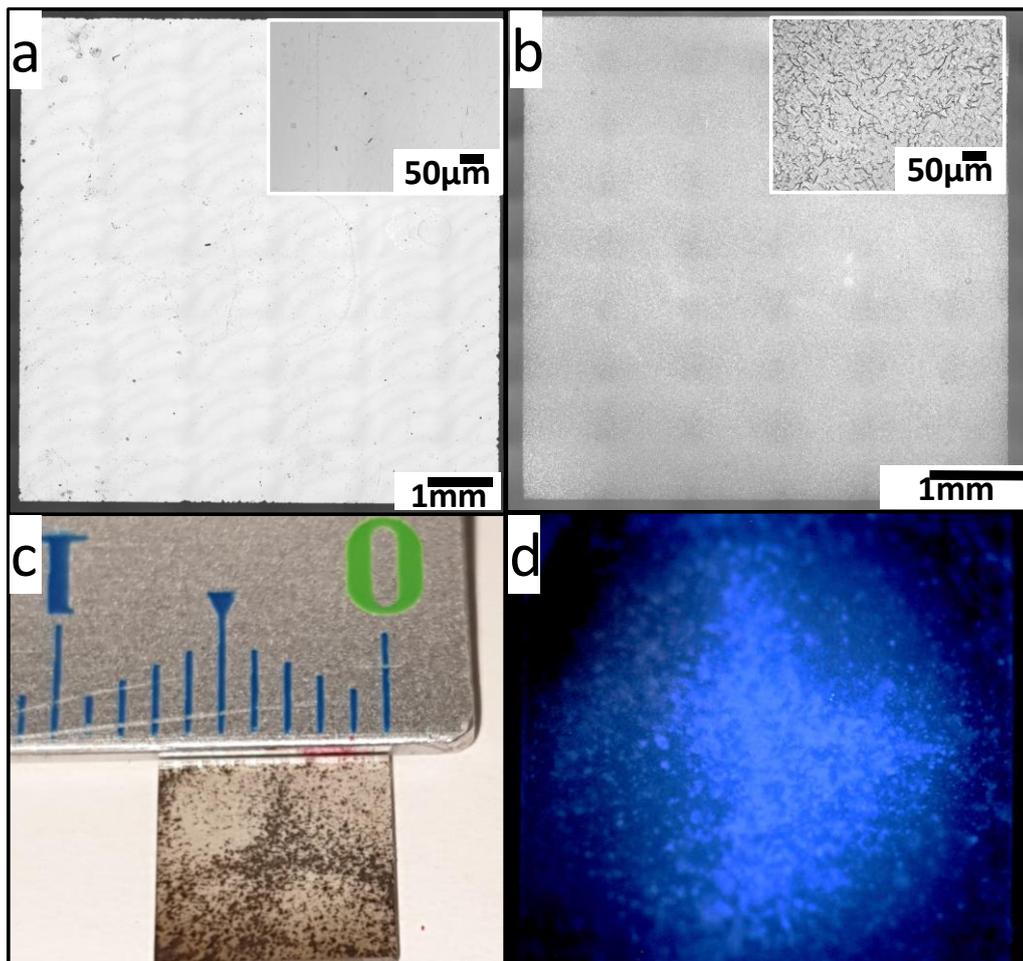
L'image au microscope du film @4075 montre que le film déposé présente une morphologie de surface lisse sur la quasi-totalité de l'échantillon. Néanmoins du diamant polycristallin s'est déposé sur les bords du film et dans les zones non épitaxiées du template initialement présentes. Des contraintes sont visibles sur l'image acquise au DiamondView™, puisqu'une luminescence bleue est observée sur l'ensemble de l'échantillon.

L'analyse Raman de la surface du dépôt révèle la présence de contraintes biaxiales au centre de l'échantillon. Ces contraintes se manifestent par un dédoublement du pic diamant illustré sur la **Figure III.14** (c) pour le point 2 avec un décalage maximal correspondant à une contrainte de 1,26 GPa. Par contre, sur le bord du film, le spectre Raman mesuré (point 1) présente un seul pic positionné à  $1331,2 \text{ cm}^{-1}$  et avec une largeur à mi-hauteur de  $3,6 \text{ cm}^{-1}$ . Le

décalage de ce pic correspond à une contrainte égale à 0,68 GPa montrant que les contraintes sont concentrées essentiellement dans la zone centrale de l'échantillon.

Après caractérisation, le film a été plongé dans un bain acide afin de dissoudre le substrat et obtenir un film de diamant autosupporté. Cette couche a par la suite été détournée pour séparer la surface monocristalline des zones polycristallines présentes sur les bords de l'échantillon. À la fin, la couche obtenue a été polie sur ses deux faces (polissage et détournage réalisés par l'entreprise *ALMAX*) pour réduire leur rugosité de surface. Une plaque de diamant de 490  $\mu\text{m}$  d'épaisseur avec une surface de  $7,5 \times 7,5 \text{ mm}^2$  a ainsi été obtenue, ce qui constitue le film le plus large réalisé dans le cadre de ce projet et est à l'état de l'art de ce qui a été rapporté dans la littérature, notamment dans le groupe de M. Schreck.

L'image au microscope laser de la face avant (face côté croissance) et de la face arrière (face côté substrat) ainsi que l'image optique et l'image *DiamondView*<sup>TM</sup> du diamant autosupporté @4075 sont représentées dans la **Figure III.15**.



**Figure III.15:** Images au microscope laser de la face côté croissance (a) et de la face côté substrat (b) (les encadrés en blanc sont des clichés agrandis de la surface de l'échantillon), image optique (c) et image au *DiamondView*<sup>TM</sup> (d) de la couche autosupporté @4075.

L'observation de l'état de surface de la face avant de la couche @4075 (**Figure III.15 (a)**) après polissage montre que ce film présente une morphologie lisse avec une rugosité de surface moyenne Ra estimée par microscopie laser à 155 nm. Au niveau de la face arrière (**Figure III.15 (b)**), la rugosité est beaucoup plus forte et montre un aspect semblable à celui des domaines présents initialement sur le template (voir l'encadré du bas sur la **Figure III.13 (c)**). Cela indique que le polissage n'a pas été bien réalisé sur ce côté et doit être repris.

Sur l'image optique du film (**Figure III.15(c)**), on observe des points noirs qui semblent être des inclusions incorporées dans le film. Néanmoins, les caractérisations menées jusqu'à présent ne nous permettent pas d'aller plus loin. Il serait en effet indispensable de localiser précisément dans l'épaisseur la position de ces défauts ce qui n'a pas pu être fait dans le cadre de ce travail.

L'analyse Raman (cf. **Figure III.16 (a)**) des deux faces de la couche montre que le film est de meilleure qualité cristalline sur la face côté croissance. En effet, le pic diamant mesuré a une largeur à mi-hauteur de  $4,3 \text{ cm}^{-1}$  contre  $8,4 \text{ cm}^{-1}$  pour le pic mesuré sur la face côté substrat. Un léger décalage vers les nombres négatifs a également été observé sur les pics diamant mesurés, celui de la face arrière étant plus important (position à  $1330,7 \text{ cm}^{-1}$  alors qu'une position à  $1331,1 \text{ cm}^{-1}$  est obtenu pour la face avant) correspondants à des contraintes en compression de 0,94 GPa et 0,73 GPa respectivement. Notons ici que la largeur à mi-hauteurs du pic diamant de la face avant est plus élevée que les valeurs rapportées dans la littérature mais celles-ci l'ont été pour des couches hétéroépitaxiées ayant des épaisseurs bien plus importantes (FWHM= $1,9 \text{ cm}^{-1}$  pour une épaisseur de 1,6 mm [98]).

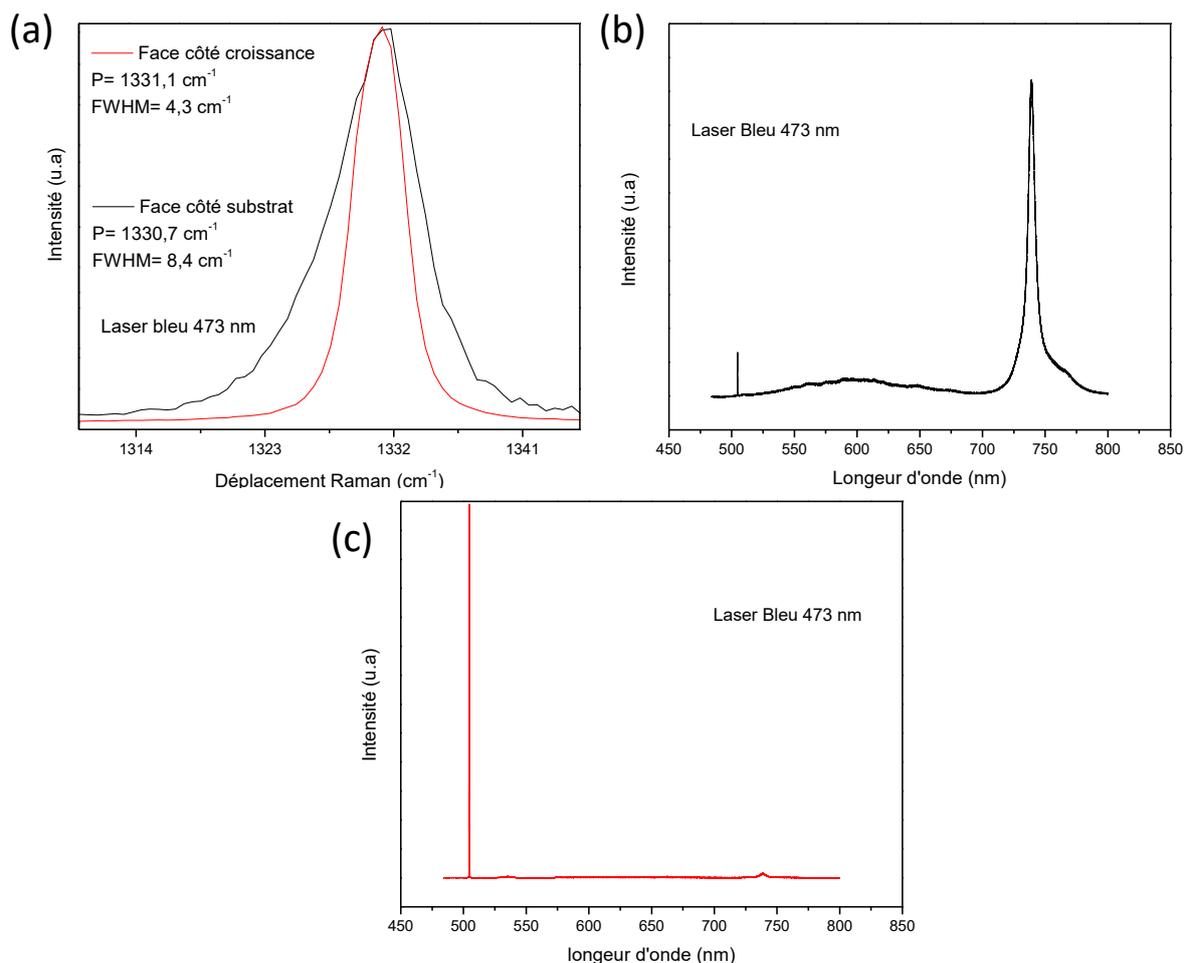


Figure III.16 : Spectre Raman (a). Spectres en photoluminescence de la face côté substrat (b) et de la face côté croissance (c) de la couche autosupportée @4075.

Le spectre PL obtenu sur la face côté substrat (cf. **Figure III.16 (b)**) montre la présence du centre coloré  $\text{SiV}^-$  (pic à 738 nm) en forte concentration puisque l'amplitude de cette luminescence est bien supérieure à celle du pic Raman. Leur présence est liée à l'incorporation forte en début de croissance d'atomes de silicium provenant soit de la gravure plasma de la couche Si du template, soit de la gravure plasma de la cloche de l'enceinte de dépôt qui est en quartz. Néanmoins, la PL obtenue sur la face côté croissance (Cf. **Figure III.16 (c)**) ne présentant qu'une faible luminescence à 738 nm, on peut penser que les centres  $\text{SiV}^-$  sont produits essentiellement par l'incorporation des atomes de Si provenant de la gravure de la couche silicium formant le template.

Pour ce qui est des centres colorés NV, la couche déposée ne présentait aucune luminescence correspondante ce qui indique le bon niveau de vide assuré dans le réacteur de dépôt.

## VI. Couches de diamant hétéroépitaxié dopées bore

Si l'on souhaite réaliser des composants de puissance en diamant, il est indispensable de pouvoir moduler sa conductivité électrique en le dopant. Dans cette partie du chapitre, nous nous sommes donc intéressés au dopage bore, cet élément étant le seul dopant de type p efficace pour le diamant. L'objectif est ici de valider les conditions de croissance optimisées précédemment pour la croissance d'un matériau hétéroépitaxié mais en associant le dopage bore. Un échantillon a ainsi été réalisé à partir d'un template similaire à ceux utilisés précédemment mais en utilisant un réacteur spécialement dédié au dopage bore (également de type Plassys BJS150). Pour cette première croissance, compte tenu de l'effet mémoire bien connu avec le bore, aucun précurseur de dopage n'a été ajouté. Les travaux précédemment menés au sein du LSPM ont déjà permis de montrer que la contamination du réacteur suffit pour atteindre des concentrations de bore dans le diamant de l'ordre de quelques  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [209].

La croissance a été effectuée sur le template @2406 qui a été détourné afin d'éliminer les parties non épitaxiées du bord. Une surface de  $3,9 \times 3,5 \text{ mm}^2$  a été alors obtenue. Avant son épaississement, la surface du template a été observée au microscope laser à balayage et est présentée dans la **Figure III.17**.

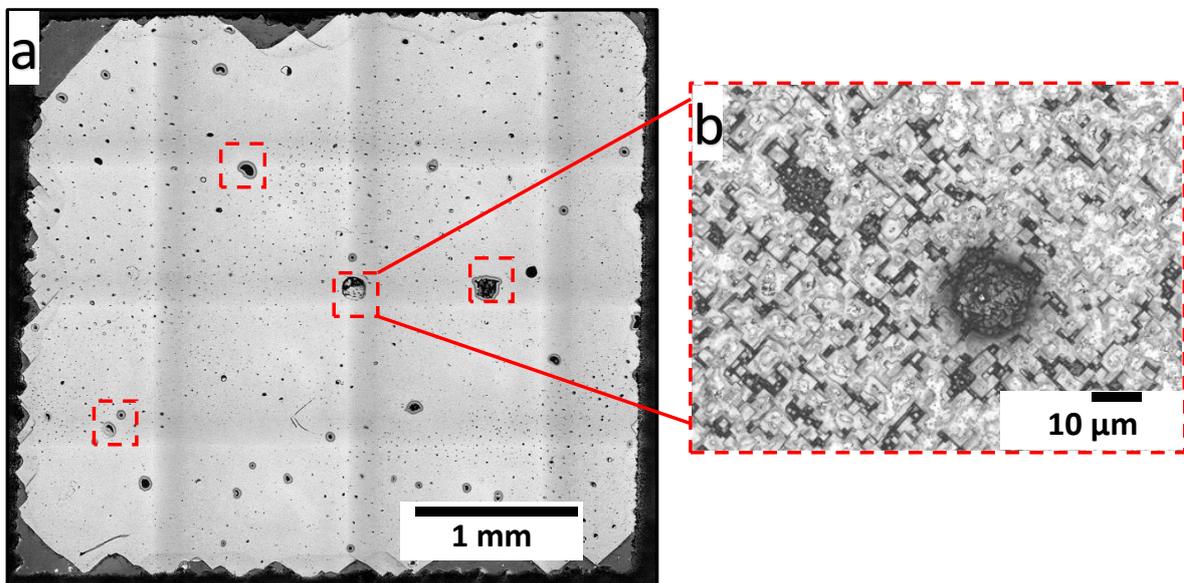


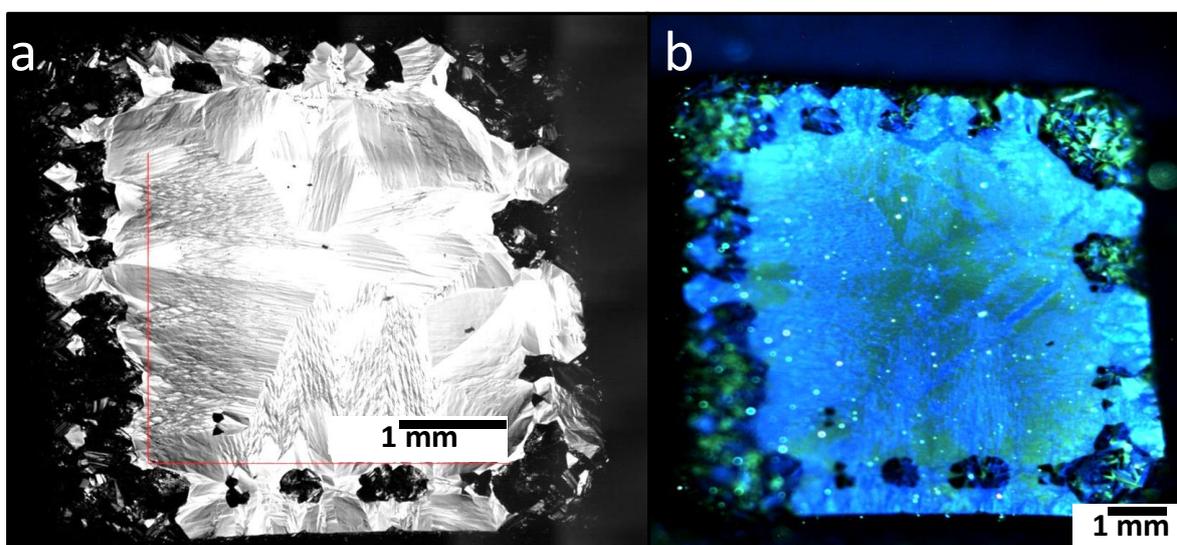
Figure III.17: Image du template @2406 au microscope laser à balayage après l'étape de détournage (a), cliché élargi d'une zone présentant un défaut d'épitaxie (b).

Ces images montrent que la couche de diamant épitaxiée par BEN est uniforme sur la quasi-totalité de la surface du template, même si des zones de délamination sont apparues sur les bords de l'échantillon après le détournage à la scie à fil. L'image met aussi en évidence la

présence de zones présentant des défauts d'épitaxie (zones délimitées en pointillés rouges dans la **Figure III.17 (b)**).

Les conditions de croissance utilisées ont été les mêmes que pour l'épaissement de l'échantillon autosupporté @2170 : pression de 195 mbar, puissance micro-onde de 2900 W, mélange de 5 % en méthane et température de 850 °C. La température de dépôt a été maintenue stable pendant toute la durée du dépôt qui a été de 73 h 30 min. L'arrêt du dépôt s'est également fait de manière progressive comme exposé précédemment.

À la fin de l'épaissement CVD, une couche de 400  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été obtenue sur une surface de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Comme le montre l'image au microscope laser de la **Figure III.18 (a)**, une bonne morphologie a été obtenue sur l'ensemble de la zone épitaxiée du template. Par contre, du diamant polycristallin s'est formé dans les zones où la couche d'iridium était apparente, c'est-à-dire dans les zones de délamination du template. Malgré la formation de cette couche polycristalline sur les bords de l'échantillon, le réseau de fissurations observé sur les précédents dépôts n'est pas visible sur les images DiamondView™ (**Figure III.18 (b)**). Mais on ne peut exclure le fait que cela est peut-être simplement lié au fait que le dopage bore limite la luminescence des échantillons.



*Figure III.18: Images au microscope laser à balayage et au DiamondView™ de l'échantillon @2406 après l'épaissement CVD (respectivement a et b).*

Après ces caractérisations, l'échantillon a également été plongé dans un bain d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique (3V : 1V) pour retirer le substrat de Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si. La couche ainsi obtenue a par la suite été détournée par laser et polie sur les deux faces conduisant à l'obtention d'une plaque autosupportée de 220  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et d'une surface de 9 mm<sup>2</sup> (**Figure III.19 (a)**). Sur cette photo on voit que la couche obtenue est d'une coloration noire, liée au dopage bore.

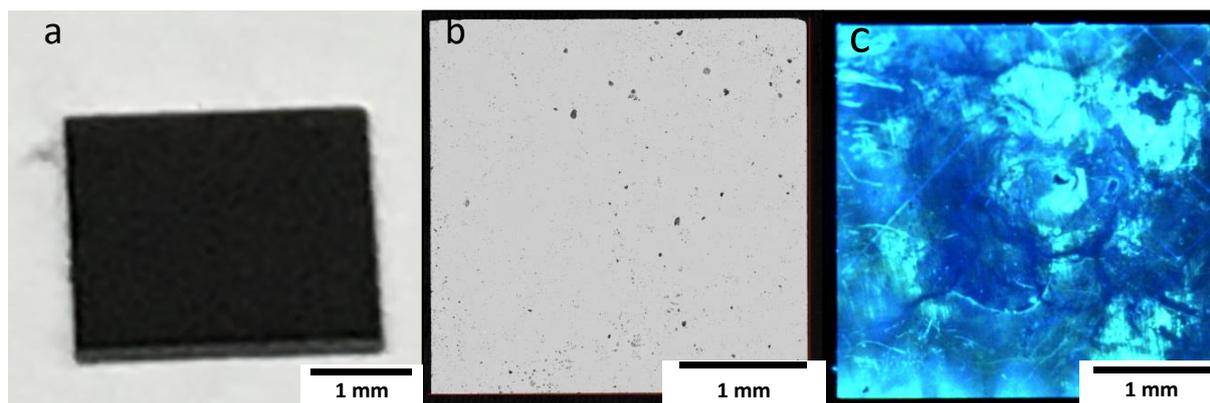


Figure III.19 : Image optique de la couche autosupportée @2406 (a), image au microscope laser (b) et image sous polariseurs croisés (c) de celle-ci.

L'analyse de l'échantillon sous polariseurs croisés (cf. **Figure III.19 (c)**), a montré une forte luminescence bleue qui est ici due à la présence du bore. Cette image a mis aussi en évidence la présence d'un réseau de fissures semblables à celui observé précédemment sur l'échantillon @2170. Cela signifie que la stratégie de gestion thermique développée n'a pas aidé à la suppression complète de ces fissures. Le déploiement de cette stratégie au début du dépôt pourrait éventuellement limiter l'apparition de ces contraintes.

Pour valider la qualité cristalline de ce dépôt, nous avons effectué des mesures Raman sur les deux faces de la couche comme nous l'avons précédemment fait pour l'échantillon intrinsèque. Ces spectres sont présentés dans la **Figure III.20 (a)**, et montrent des pics caractéristiques du diamant positionnés à  $1332,23 \text{ cm}^{-1}$  avec une FWHM de  $2,93 \text{ cm}^{-1}$  pour la face côté substrat, et à  $1331,68 \text{ cm}^{-1}$  avec une largeur à mi-hauteur de  $2,43 \text{ cm}^{-1}$  pour la face côté croissance. Les décalages Raman observés sur les deux faces traduisent la présence de contraintes de compression estimées à  $0,43 \text{ GPa}$  côté face avant et à  $0,14 \text{ GPa}$  côté face substrat. Néanmoins, ces valeurs de contraintes sont plus basses que celles mesurées sur le dépôt intrinsèque de même épaisseur (@2170). Cela signifie que le dopage bore n'augmente pas nécessairement la présence des contraintes dans notre film même si celui-ci est ici en faible concentration. En effet, dans ses travaux de thèse, R. Issaoui [65] avait rapporté que pour des valeurs de dopage au bore inférieures à  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , la position du pic Raman reste comparable à celle d'un matériau intrinsèque lorsqu'il s'agit d'homoépitaxie. On notera aussi que pour les deux dépôts hétéroépitaxiés (@2170 et @2406) présentés ici, l'épaissement a été réalisé sur deux templates différents, ce qui peut jouer un rôle sur le résultat final.

Les valeurs de la largeur à mi-hauteur des pics diamant quant à elles indiquent la bonne qualité de ce film. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par notre groupe sur des couches de diamant homoépitaxiés dopées au bore et réalisées dans les mêmes conditions de dopage [27].

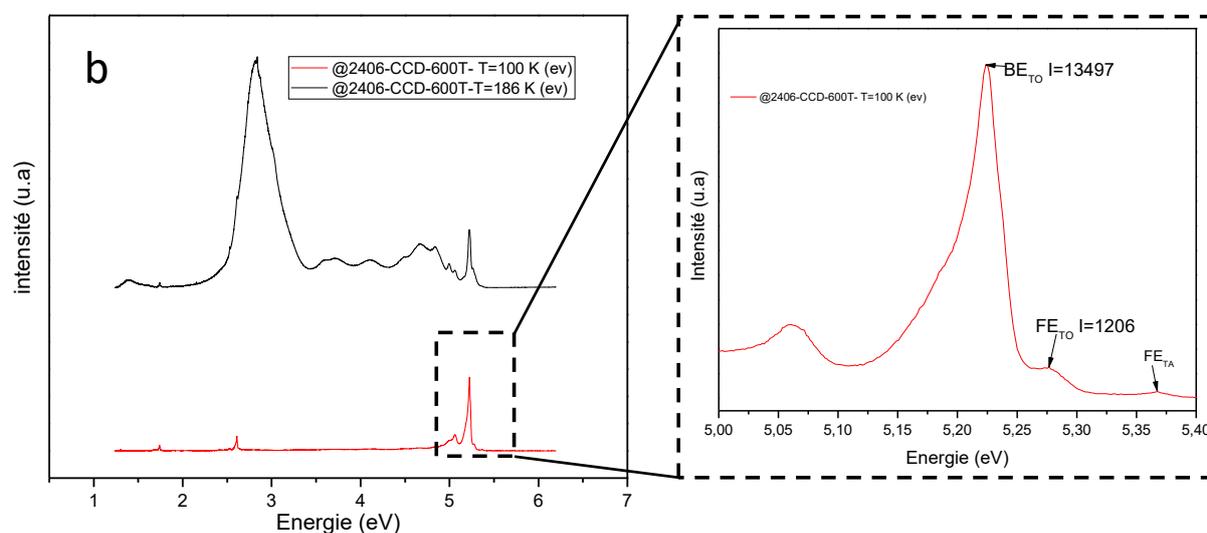
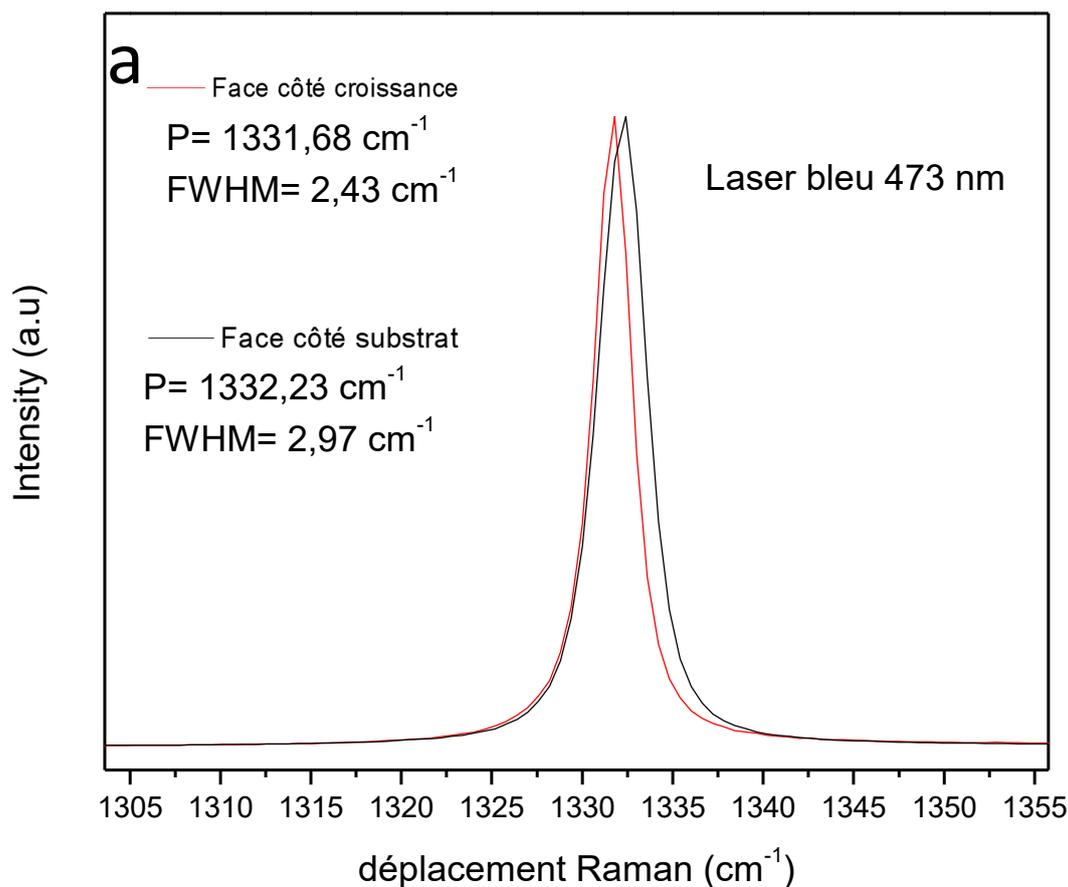


Figure III.20: Spectres Raman de la face côté croissance et de la face côté substrat de la couche autosupportée @2406 (a). Spectres CL de la face de dépôt de cette couche mesurés à différentes températures, en noir à 186 K et en rouge à -100 K (b).

Le spectre CL réalisé sur la face avant de la couche autosupportée @2406 (cf. **Figure III.20 (b)**) mesuré à 186 K montre la présence d'une large bande A située entre 2 et 3,5 eV. Cette bande indique la présence de dislocations dans notre échantillon. La mesure à plus basse température (100 K), a permis de détecter à la fois la présence des excitons libres  $FE_{TO}$  et des excitons liés  $BE_{TO}$  et de déterminer leurs intensités respectives. À partir du ratio de ces

intensités on a pu remonter à un dopage bore d'environ  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ce qui est cohérent avec ce qui était attendu compte-tenu de l'historique de ce réacteur.

Ceci constitue à l'heure actuelle et à notre connaissance le seul échantillon de diamant hétéroépitaxié épais obtenu avec un dopage de type p important. Ce résultat valide ainsi la possibilité de produire des substrats de diamants dopés bore pour développer des composants électroniques élémentaires en configuration verticale.

L'échantillon a été envoyé à nos partenaires du Néel pour la fabrication d'une diode Schottky de ce type. Cette structure permettra de remonter plus finement au dopage et confirmer les valeurs reportées par les mesures CL, ainsi que de valider l'utilisation de diamant hétéroépitaxié dans le domaine de l'électronique.

## Conclusion

Ce chapitre a présenté l'optimisation du procédé de dépôt CVD pour l'épaissement de films de diamant hétéroépitaxié intrinsèques ou dopés bore. Dans cette optique, nous avons réalisé différentes croissances sur des templates diamant/Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100) produits par nos partenaires (INL et CEA) dans le cadre du projet ANR DiamWafel.

Une première étude a été effectuée sur les templates avant leur épaisseur afin de qualifier la couche de diamant épitaxiée aux premiers instants de la croissance, près de l'interface avec l'iridium. Des analyses MET et MET-HR ont ainsi été réalisées juste après l'étape de nucléation par BEN, puis après l'étape de croissance CVD permettant la coalescence des domaines et conduisant à l'obtention de la couche épitaxiée. Ces observations ont montré que pendant l'étape de BEN, des nucléi diamant épitaxiés d'orientation (100) se forment à la surface de la couche d'iridium. Néanmoins, la différence de paramètre de maille entre le diamant et l'iridium (-7,1 %) engendre la formation de contraintes. La génération de dislocations et de joints de grain entre les zones désorientées permet de relâcher cette contrainte à 100 nm environ de l'interface. Cette étude souligne ainsi le rôle clé que joue la nucléation des domaines sur la formation de la couche épitaxiée et la présence de défauts dans celle-ci.

Par la suite, nous avons procédé à la classification des templates selon leur état de surface initial et en particulier de leur morphologie de surface (lisse ou tuilée) et de leur homogénéité. Ainsi, il a été montré que les templates ayant une morphologie lisse conduisent à la formation d'un film hétéroépitaxié alors que les templates fortement tuilés ne permettent pas de maintenir les conditions de croissance épitaxiale et conduisent à la formation de diamant polycristallin sur l'ensemble de l'échantillon. Par ailleurs, la formation de diamant polycristallin est bien souvent observée dans les zones périphériques des échantillons du fait d'une non-homogénéité du template ce qui induit de fortes contraintes pouvant conduire à sa rupture. Pour pallier ce problème, nous avons détourné les templates avant leur épaisseur pour éliminer ces zones inhomogènes et améliorer l'uniformité. En parallèle nous avons optimisé la procédure d'arrêt du réacteur de manière à limiter également les contraintes induites lors du refroidissement lié aux différences de coefficients d'expansion thermique du diamant et du silicium. Cette optimisation a permis de fortement limiter la fissuration des films hétéroépitaxiés et obtenir ainsi des couches intrinsèques autosupportées qui sont à l'état de l'art en termes de qualité cristalline. Nous avons ainsi obtenu des films intrinsèques (@2170) de 200 μm d'épaisseur puis de 490 μm (@4075) pour des surfaces totales 11,5 et 56 mm<sup>2</sup>. Des valeurs de largeur à mi-hauteur de pic Raman aussi faibles que 3 cm<sup>-1</sup> ont été obtenues ce qui n'est que très légèrement

supérieur à ce qui est mesuré pour des couches homoépitaxiées de même épaisseur [131, 132]. Des densités élevées de dislocations ont été observées comme en atteste l'intensité élevée de la bande « A » mesurée en cathodoluminescence mais ceci était attendu en raison de la nature du procédé de croissance hétéroépitaxiale.

Ces conditions de dépôt ont ensuite été appliquées à des substrats de plus grande taille et ont conduit à la synthèse d'un film autosupporté de 7×7 mm<sup>2</sup>. Ce résultat est particulièrement prometteur sachant qu'en homoépitaxie, les tailles standards de diamant monocristallin de 3×3 ou 4×4 mm<sup>2</sup> sont généralement utilisées. Enfin ces conditions ont été transposées à la synthèse d'un film épais dopé avec une concentration en bore estimé à 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>. Ce résultat constitue une première à l'échelle mondiale, car à notre connaissance aucun résultat dans la littérature n'avait rapporté l'obtention de couches de diamant hétéroépitaxié autosupportées dopé bore.

Cependant, des optimisations du procédé sont encore nécessaires, d'une part pour augmenter le dopage bore des films, et d'autre part pour réduire la densité de dislocations qui se forment lors des dépôts hétéroépitaxiés. Ce dernier point constitue la deuxième partie de ma thèse qui a concerné plus spécifiquement le développement de stratégies de réduction de la densité des dislocations dans le diamant hétéroépitaxié et qui sera présentée dans le chapitre IV.

## **CHAPITRE IV : Ingénierie des défauts étendus et ponctuels par structuration des surfaces de diamant.**

*“There’s plenty of room at the bottom:  
An invitation to enter a new field of physics”*

*By the physicist Richard Feynman at the  
annual American Physical Society meeting  
at Caltech on December 29, 1959.*

## Sommaire

CHAPITRE IV : Ingénierie des défauts étendus et ponctuels par structuration des surfaces de diamant.....	122
Introduction .....	124
I. Nanostructuration de surface du diamant par masquage au moyen d'un autoassemblage de billes .....	126
I.1. La gravure du diamant .....	126
I.2. Masquage et dépôt des billes sur diamant.....	130
I.2.1. Drop coating.....	131
I.2.2. Trempage-retrait (dip coating) .....	132
I.2.3. Spin coating.....	134
I.3. Transfert des motifs et fabrication des structures .....	143
II. Influence de la nanostructuration sur la réduction de la densité des dislocations..	146
III. Centres colorés et structuration de surface du diamant .....	150
III.1. Les centres colorés dans le diamant et leur localisation spatiale.....	150
III.1.1. Centres NV par stratégie top down .....	151
III.1.2. Centres SiV dans des nanopiliers .....	154
III.1.3. Centres GeV .....	156
IV. Macrostructuration de la surface du diamant par perçage laser .....	159
IV.1. Principe et objectifs.....	160
IV.2. Évaluation de la qualité des substrats macrostructurés.....	162
IV.3. Croissance de diamant sur substrat macrostructurés .....	164
IV.4. Évaluation de l'effet de la macrostructuration sur la présence de défauts ..	166
Conclusion.....	172
Références bibliographiques .....	175

## Introduction

Au cours des dernières décennies, la recherche a permis une avancée considérable dans le domaine de la croissance du diamant synthétique. Son intégration comme matériau de base pour diverses applications telles que la fabrication de drains thermiques, de dispositifs pour l'électronique de puissance, de détecteurs de particules, de capteurs quantiques ou de biocapteurs nécessitent une grande maîtrise de la nature et concentration en impuretés et défauts cristallins [210-213]. Cette maîtrise passe par l'optimisation des conditions de croissance de ce matériau par la technique de synthèse CVD. La création de structures (micrométriques et/ou nanométriques) à la surface des substrats utilisés pour la croissance peut également permettre d'améliorer ou de modifier les propriétés des films réalisés. Dans cette optique, de nombreuses études ont été consacrées au développement de nouvelles techniques de structuration du diamant [214, 215] en se basant sur ce qui avait déjà été précédemment développé pour les autres semiconducteurs, tels que le saphir, le GaN, le SiC et le BN [216, 217]. D'une manière générale, l'objectif de la structuration est de modifier la géométrie de surface des échantillons par la réalisation d'objets à l'échelle macro, micro ou nanométrique et ceci de manière reproductible. D'un point de vue fondamental, l'intérêt de ces structures est de conférer à la surface de nouvelles propriétés (électroniques, optiques, magnétiques, etc...) ou bien des propriétés améliorées par rapport à la surface du matériau massif.

La structuration trouve son application dans les techniques de contrôle et d'ingénierie des défauts dans le diamant et notamment dans la réduction de la densité de dislocations pour le diamant CVD. Dans ce but, plusieurs techniques basées sur des reprises de croissance sur des micro/nanostructures diamant ont été développées. L'intérêt de ces micro/nanostructures serait d'autant plus important dans le cas du diamant hétéroépitaxié qui présente des densités de dislocations qui peuvent être aussi élevées que  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  [98]. Une partie de ces techniques de réduction de dislocations à l'aide de la structuration de la surface a déjà été présentée dans le chapitre I de ce manuscrit.

La réalisation de nanostructures dans le diamant trouve aussi son application dans l'ingénierie des centres colorés (NV, SiV, GeV et SnV...etc.). En effet, le couplage de ces centres avec des nanostructures permet d'améliorer certaines de leurs propriétés telles que leur efficacité de collection. Les larges surfaces qu'offre le diamant hétéroépitaxié peuvent aider à développer des composants photoniques de dimensions désirables à l'échelle industrielle. Certains exemples sont donnés dans la partie 4.2 du chapitre I de ce mémoire.

Dans ce chapitre, nous allons présenter deux méthodes de structuration du diamant. La première repose sur un masquage permettant de structurer le diamant en réseau de piliers nanométriques. Pour cette technique, nous utilisons une monocouche de billes de silice ( $\text{SiO}_2$ ) de tailles sub-micrométriques (100, 200 et 400 nm) comme masque avant une gravure RIE-ICP. En effet, la forme sphérique et la nature du matériau de ces billes permettent de créer des piliers de forme cylindrique avec un rapport d'aspect relativement important en raison de la sélectivité de gravure existant entre le diamant et la silice (10:1) [218]. Les avantages de cette méthode résident dans la rapidité de mise en œuvre et le traitement possible de larges surfaces. Nous allons, dans cette partie, présenter l'étude de l'influence de différents paramètres du procédé de dépôt des billes de silice. Notamment, la préparation de la surface des échantillons, la concentration des billes en solution, la taille de ces dernières et la vitesse de rotation. Nous verrons que l'ensemble de ces paramètres a un impact sur l'arrangement des billes et par conséquent sur celui des piliers obtenus après gravure du diamant. L'optimisation du procédé a d'abord été effectuée sur des films de diamant nanocristallin avant d'être mis en œuvre sur des films de diamant monocristallin pour lesquels une expérience importante existe au LSPM. Il a été envisagé de transposer cette approche à des films de diamant hétéroépitaxiés qui sont au cœur de ce travail de thèse mais cela n'a jusqu'à présent pas pu être effectué pour des problèmes de disponibilité de matériau.

La deuxième méthode, réalisée à l'échelle macroscopique, consiste en la fabrication d'un réseau de trous de dimensions  $500 \times 500 \mu\text{m}^2$  par un procédé de perçage laser. Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et rapide à réaliser.

Par souci de coût et de disponibilité des substrats, l'ensemble des études d'optimisation du procédé de reprise de croissance sur le réseau de trous macrométriques a été mené sur des « quasi-monocristaux » issus de films hétéroépitaxiés commercialisés par la spin-off allemande Audiatic.

Les reprises de croissance réalisées ont alors pour objectif d'évaluer l'influence de la structuration sur la densité de dislocations résultante dans les couches diamant. Ainsi que leur influence sur l'incorporation d'impuretés telles que le silicium ou le germanium via la formation associée de centres colorés  $\text{SiV}$  et  $\text{GeV}$ . Dans le cadre de cette dernière application, nous allons également présenter deux voies possibles permettant le dopage du diamant. La première consiste à déposer par pulvérisation une couche de quelques dizaines de nanomètres de germanium ou de silicium et de réaliser une reprise de croissance de diamant par-dessus. La seconde consiste à insérer une source solide à proximité de l'échantillon en croissance de façon

à ce que ces matériaux soient pulvérisés par le plasma et qu'ils s'incorporent dans la couche pendant la croissance.

## **I. Nanostructuration de surface du diamant par masquage au moyen d'un autoassemblage de billes**

### **I.1. La gravure du diamant**

Le processus de nanostructuration d'un échantillon est généralement composé de deux étapes : une première étape de dépôt et de structuration de la couche de masque qui sert à protéger le matériau de l'échantillon selon la forme et les dimensions des motifs voulus. Cette couche de masque doit être résistante à la gravure réalisée dans une deuxième étape. On définit alors la sélectivité de gravure, qui est le rapport entre la vitesse de gravure du masque et la vitesse d'attaque de l'échantillon, et le rapport d'aspect qui est le rapport entre la dimension latérale et la hauteur ou profondeur du motif. Idéalement, la sélectivité doit être la plus élevée possible de manière à pouvoir produire des motifs à fort rapport d'aspect. L'étape de gravure permettant le transfert des motifs du masque dans l'échantillon sera réalisée par voie sèche (en phase gazeuse) ou/et par voie humide (en phase liquide). Grâce à la sélectivité existante entre le masque et le matériau de l'échantillon, les zones découvertes et exposées sont attaquées en laissant intactes les zones couvertes par la couche de masque. Ce processus permet de dupliquer les motifs et de les transférer dans l'échantillon [176, 219].

Les résines photo ou électrosensibles sont les plus fréquemment utilisées pour obtenir une structuration. Néanmoins, la faible sélectivité de gravure avec le diamant nécessite l'utilisation d'une couche de masque plus résistante que les résines organiques classiques (PMMA, HSQ etc...). Un choix possible est l'utilisation d'une couche mince de silice déposée par exemple par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Par conséquent pour graver le diamant, il est nécessaire, dans un premier temps, de structurer les motifs dans une couche de résine déposée sur la silice. Par la suite, cette couche servira de masque durant la gravure de la silice. À la fin, les motifs en silice serviront de masque durant la gravure du diamant (voir le schéma de la **Figure IV.1**).

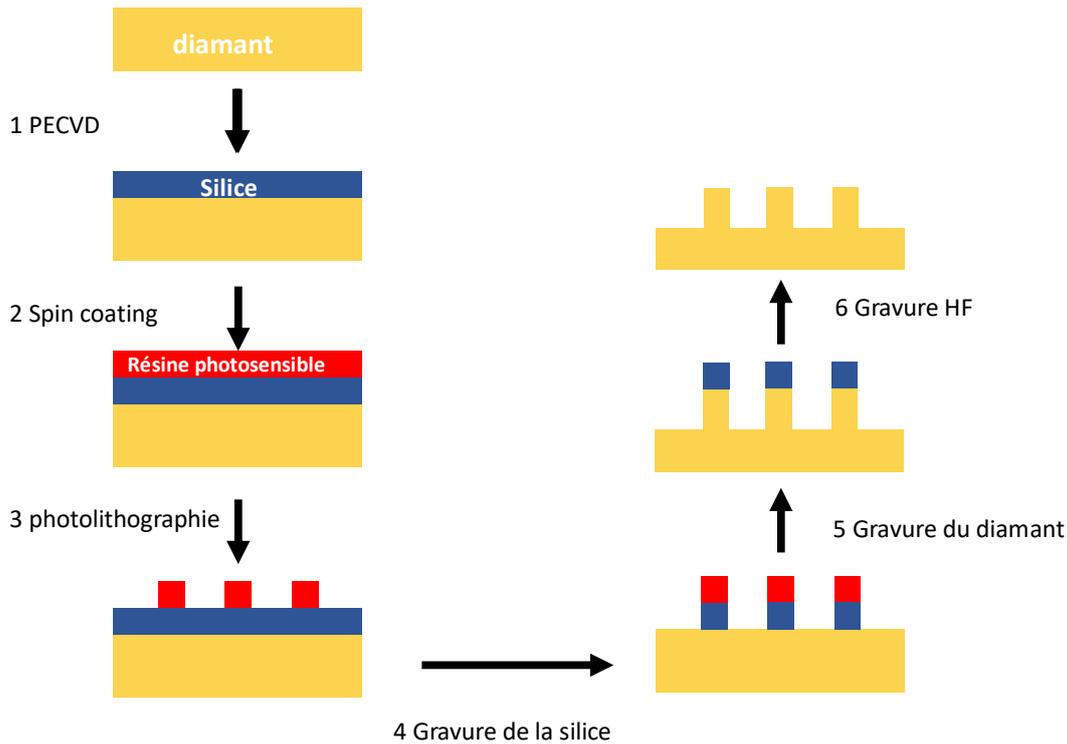


Figure IV.1: schéma du procédé de fabrication de réseau de motif sur un échantillon de diamant. Les étapes du procédé sont dans l'ordre : (1) dépôt d'une couche mince de silice par PECVD, (2) dépôt d'une couche de résine photosensible, (3) structuration de la résine par photolithographie, (4) gravure de la silice par RIE, (5) gravure du diamant par RIE et (6) gravure de la couche de silice restante par un traitement acide.

La structuration préalable de la résine est effectuée en utilisant des techniques dont les deux plus connues sont :

#### ❖ La lithographie optique :

La lithographie optique est un procédé de structuration rapide qui permet de transférer des motifs dans une couche de résine photosensible au rayonnement de type UV. Il existe deux familles de résine. La première famille, dite négative, se réticule et devient, suite à l'exposition UV, insoluble dans les solutions basiques de développement. La deuxième famille, dite positive, devient plus soluble dans la solution de développement suite aux modifications chimiques induites par les UV. Ainsi, une fois la résine exposée, celle-ci est immergée dans une solution de développement qui dissout les parties solubles laissant intacte les parties non solubles. Les parties exposées/ou non exposées sont prédéfinies selon les motifs de chrome opaque aux UV présents sur une plaque en quartz transparent aux UV (cf. **Figure IV.2**).

L'avantage de cette méthode réside dans sa relative facilité de mise en œuvre et dans sa rapidité de fabrication. Elle permet également de traiter des surfaces de grande taille. Néanmoins, sa résolution est limitée à environ 1  $\mu\text{m}$  du fait de la longueur d'onde de la lampe utilisée (des UV à 365 et 405 nm sont classiquement utilisés).

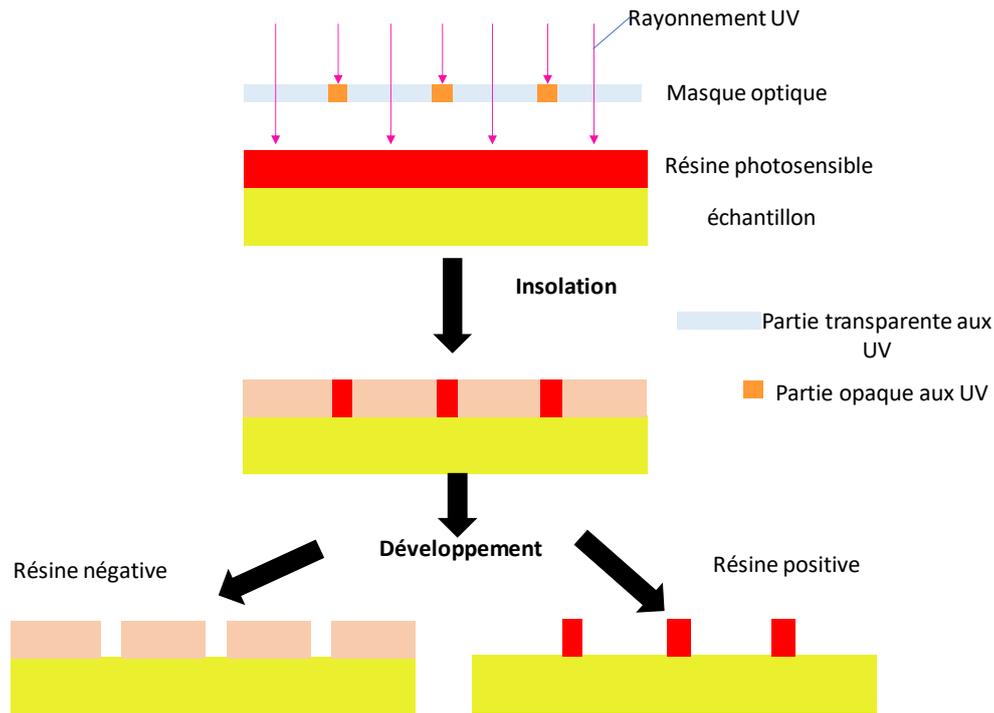


Figure IV.2: principales étapes de la lithographie optique.

❖ **La lithographie par faisceau d'électrons focalisé (EBL, Electron Beam Lithographie) :**

Très utilisée dans la fabrication de circuits électroniques intégrés, la lithographie électronique consiste à balayer un faisceau d'électrons accélérés entre 5 et 20 kV sur une résine électrosensible selon les motifs déjà préfinis par un logiciel de pilotage du faisceau. La résine peut être organique (PMMA) ou inorganique (NaCl, AgF<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>). Cette technique a deux grands avantages :

- ✓ Une très haute résolution pouvant aller jusqu'à quelques dizaines de nanomètres
- ✓ Une grande facilité d'adaptation pour différents types de formes mêmes complexes

Les étapes de gravure par EBL sont illustrées dans le schéma de la **Figure IV.3**.

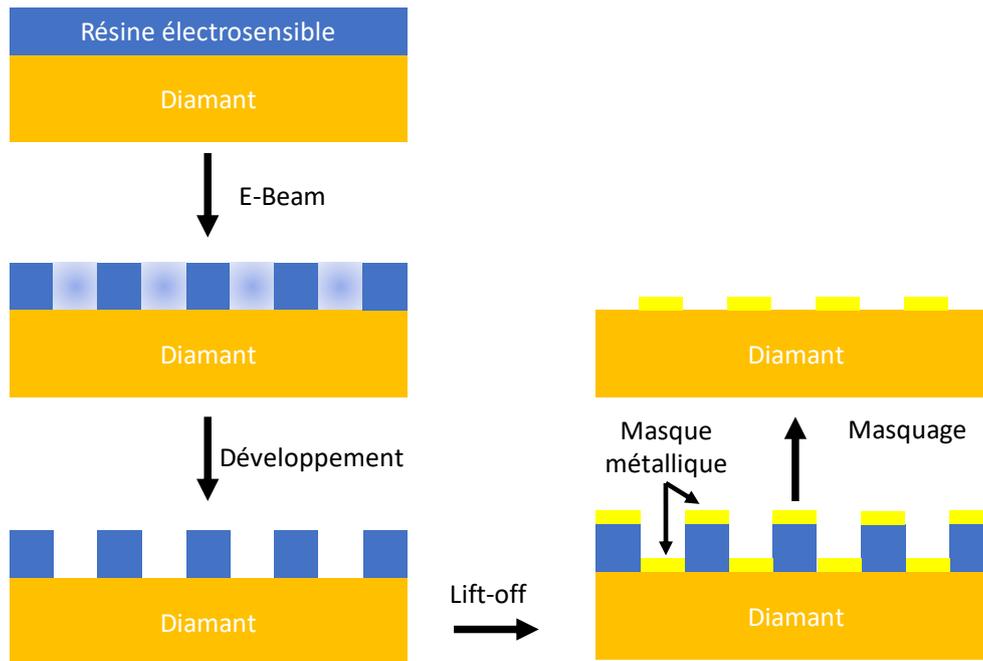


Figure IV.3: schéma illustrant les différentes étapes de définition de motifs par lithographie électronique.

L'inconvénient de l'EBL est sa vitesse d'exécution. En effet, le système de balayage séquentiel lors de la définition des motifs entraîne des vitesses d'écriture très faibles et des durées d'écriture pouvant atteindre 2 à 4 heures par millimètre carré, ce qui limite son utilisation en industrie. De plus, le coût du dispositif et de son installation peut s'avérer très élevé.

Les deux méthodes de lithographie évoquées ci-dessus nécessitent au préalable une étape de dépôt de résine et d'exposition suivie d'une étape de développement de cette résine, ce qui rend le processus de fabrication lent et coûteux. L'alternative à ces méthodes peut être l'utilisation de couche de micro/nano particules autoassemblées sur la surface des échantillons comme masque à la gravure qui, outre la facilité de mise en œuvre, permet de réaliser très facilement des motifs périodiques. En revanche elle ne permet pas d'obtenir des formes très complexes et reste limitée à des structurations relativement simples. Cette technique est appelée lithographie par nano/microparticules (ou lithographie colloïdale, MSL, pour l'acronyme anglais de MicroSphere Lithography ou NSL pour NanoSpheres Lithography).

#### ❖ La Lithographie colloïdale :

Cette technique consiste à fabriquer des motifs en utilisant des micro/nano particules auto-assemblées sur la surface à traiter qui seront utilisées comme masque de gravure (cf. **Figure IV.4**) [176, 219-221]. Les particules sont généralement de nature différente de celle du matériau à graver et elles sont choisies pour obtenir une sélectivité la plus élevée possible. Grâce à leur monodispersité les particules s'auto-assemblent sur la surface de l'échantillon pour

former un masque à la gravure. Les particules utilisées sont souvent de la silice [220, 222, 223] et/ou de polystyrène [224, 225].

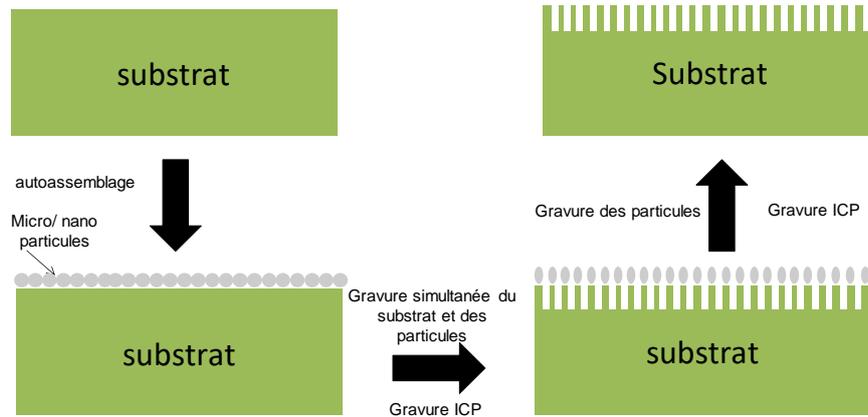


Figure IV.4: schéma du principe de la structuration par lithographie colloïdale.

Dans ce travail de thèse notre objectif était de développer une méthode de masquage répondant à quatre critères majeurs :

- **Rapidité et facilité de mise en œuvre**
- **Faible coût**
- **Possibilité d'utilisation sur de grandes surfaces**
- **Souplesse et flexibilité permettant d'appliquer la méthode à différents matériaux**

Nous avons donc tout naturellement opté pour une structuration utilisant la lithographie colloïdale.

## I.2. Masquage et dépôt des billes sur diamant

Nous avons choisi d'utiliser des billes sphériques de silice de tailles submicrométriques (100, 200 et 400 nm) comme masque à la gravure dans le but de fabriquer des micropiliers en formes de pointes coniques à base cylindrique. La silice a été choisie pour sa grande sélectivité vis-à-vis du diamant qui dans certaines conditions peut atteindre un rapport 1 : 10 (silice : diamant) [218].

Les tests d'optimisation de l'arrangement des nano-billes ont été réalisés sur des films de diamant nanocristallin déposés sur des substrats de silicium. Leurs dimensions étaient de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  et de  $125 \pm 15 \text{ nm}$  d'épaisseur [226].

Dans cette partie, nous étudions l'influence des différents paramètres du procédé de dépôt des billes sur leur stabilisation et leur arrangement sur la surface du diamant. Nous avons tout d'abord essayé de déterminer le procédé de dispersion des nanoparticules le mieux adapté aux objectifs suivants : une bonne répartition des billes pour un recouvrement optimal de la surface du substrat, une facilité de mise en œuvre et un assemblage uniforme en monocouche de nanoparticules.

Dans la littérature, de multiples procédés de dépôt de nanosphères sur substrat sont décrits. Les plus communs sont : la technique de Langmuir blodget [227], le mouillage par une goutte (drop coating) [228, 229], le trempage retrait (dip coating) [217, 230, 231] et la centrifugation (spin coating) [232]. Pour des raisons de facilité de mise en œuvre et de disponibilité du matériel, nous avons seulement testé les trois derniers procédés. La solution utilisée dans l'ensemble de ces tests contient des nanoparticules de diamètre moyen de 200 nm en suspension dans une solution d'eau ultrapure avec une concentration initiale indiquée par le fournisseur (*nanoComposix*) de  $9 \times 10^{12}$  particules/ml et dont le potentiel Zêta est compris entre -56 et -50 mV.

Afin d'éliminer les impuretés présentes et provenant du milieu environnant, les échantillons sont nettoyés successivement dans un bain ultrason d'acétone puis d'éthanol. Les échantillons sont ensuite séchés à l'aide d'un flux d'air.

### I.2.1. Drop coating

Pour assembler les nanoparticules sur la surface du substrat, nous avons déposé à l'aide d'une micropipette un volume  $V$  de la suspension sur l'échantillon de façon à recouvrir la totalité de la surface. Nous avons ensuite effectué un recuit à 50 °C pendant 10 minutes pour accélérer l'évaporation du solvant. Après évaporation de celui-ci, les particules se déposent sur la surface par effet de gravité. Le processus est illustré dans le schéma de la **Figure IV.5**.

Le volume  $V$  nécessaire pour une couverture totale de la surface de l'échantillon sans risque de former des multicouches est déterminé à partir de l'équation suivante [228]:

$$V = N_p / C \quad \text{IV. 1}$$

$$\text{Où } N_p = A / A_p \text{ et } A_p = \pi(\phi/2)^2 \quad \text{IV. 2}$$

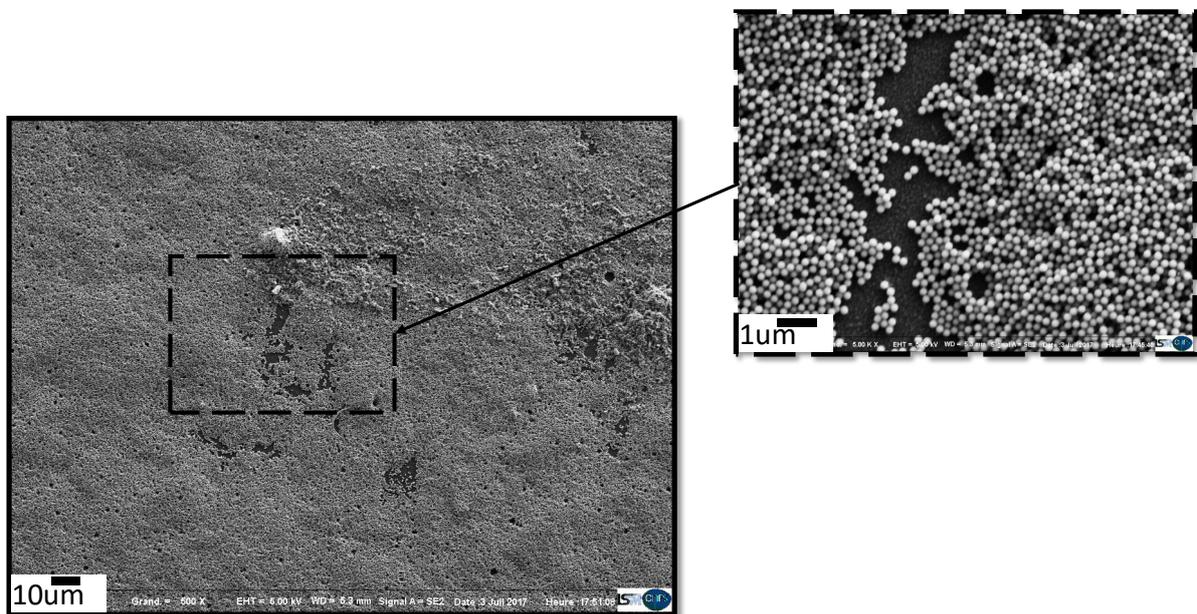
Dans ces équations,  $C$  est la concentration des particules,  $A$  la surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ ,  $A_p$  la surface occupée par une particule en  $\text{cm}^2$  et  $\phi$  le diamètre moyen des particules.

Pour une surface de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , des billes de 200 nm de diamètre en suspension et une concentration de  $9 \times 10^{12}$  particules/ml, il faut déposer un volume  $V$  de 12  $\mu\text{l}$  de suspension pour couvrir totalement la surface avec une monocouche de billes, sans risque d'empilement des particules.



Figure IV.5: schéma du procédé de dépôt par drop coating.

Les images MEB de ce dépôt, présentées sur la **Figure IV.6**, montrent un bon arrangement des billes sur le film nanocristallin de diamant avec un recouvrement quasi-complet de la surface. Cependant l'obtention d'une couche homogène sur toute la surface semble être très difficile à obtenir sans avoir une bonne maîtrise des paramètres tels que la vitesse d'évaporation du solvant et le taux d'humidité de l'environnement de travail. Le contrôle de ces paramètres nécessiterait de travailler sous environnement contrôlé et donc d'utiliser une boîte à gants. En effet, l'observation au MEB montre que dans certaines zones, un empilement multiple de couches de nanobilles a eu lieu. Cela constitue un obstacle car les billes des couches supérieures recouvrent les espaces inter-billes des couches inférieures et vont empêcher la gravure. Cette approche ne semble donc pas idéale dans notre cas.



*Figure IV.6: Images MEB d'un dépôt de billes de silice (de diamètre 200 nm) par drop coating sur un échantillon de diamant nanocristallin.*

### **I.2.2. Trempage-retrait (dip coating)**

Le principe du dip coating, illustré sur la **Figure IV.7 (a)** consiste à immerger un échantillon dans une solution de nanoparticules en suspension et de le retirer avec une vitesse constante bien contrôlée. Lors du retrait de l'échantillon, le solvant s'évapore en laissant les nanoparticules accrochées à l'échantillon grâce à l'énergie d'attraction existante entre la surface du substrat et les nanosphères ainsi que les énergies d'attraction inter particules.

Dans nos expériences, nous utilisons un dip coater motorisé de marque KSV NIMA équipé d'une pince reliée à une barre amovible pour pouvoir immerger et retirer le substrat. L'ensemble est piloté par un logiciel qui facilite le contrôle de la vitesse de retrait (cf. **Figure IV.7 (b)**).

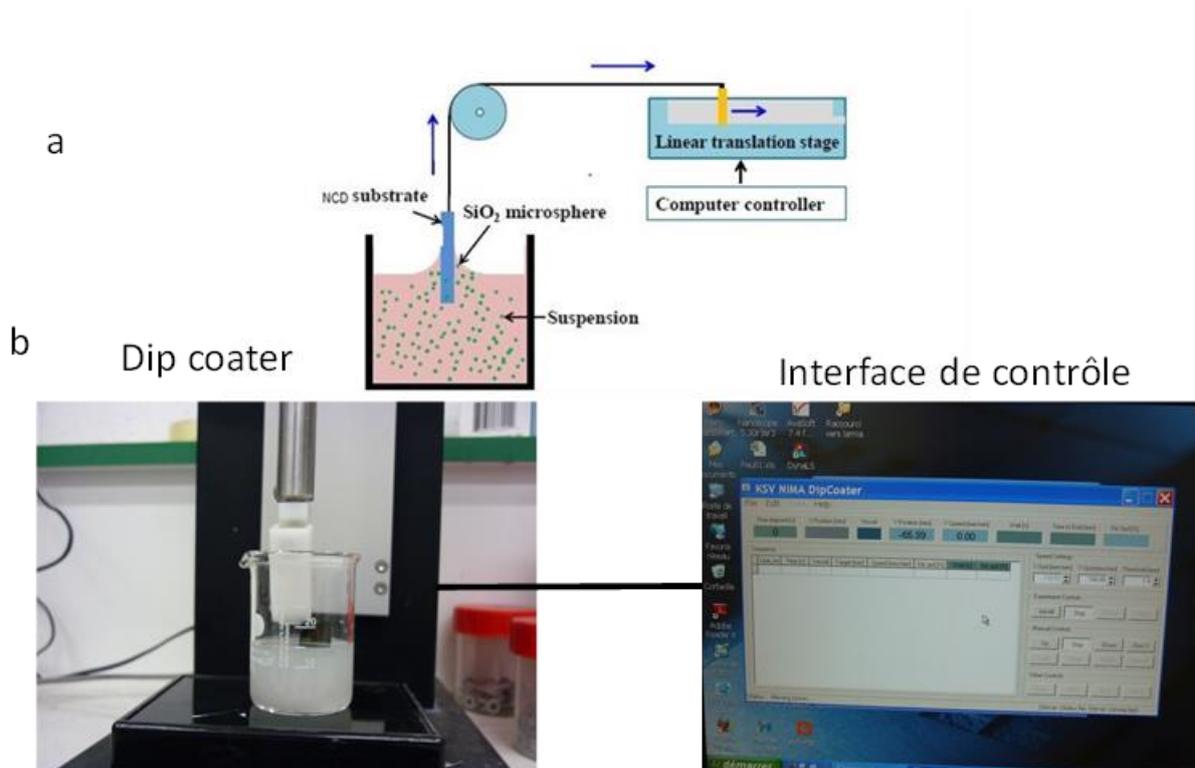


Figure IV.7 : schéma du principe de dépôt par dip coating [217] (a). Image du dip coater utilisé au LSPM (b).

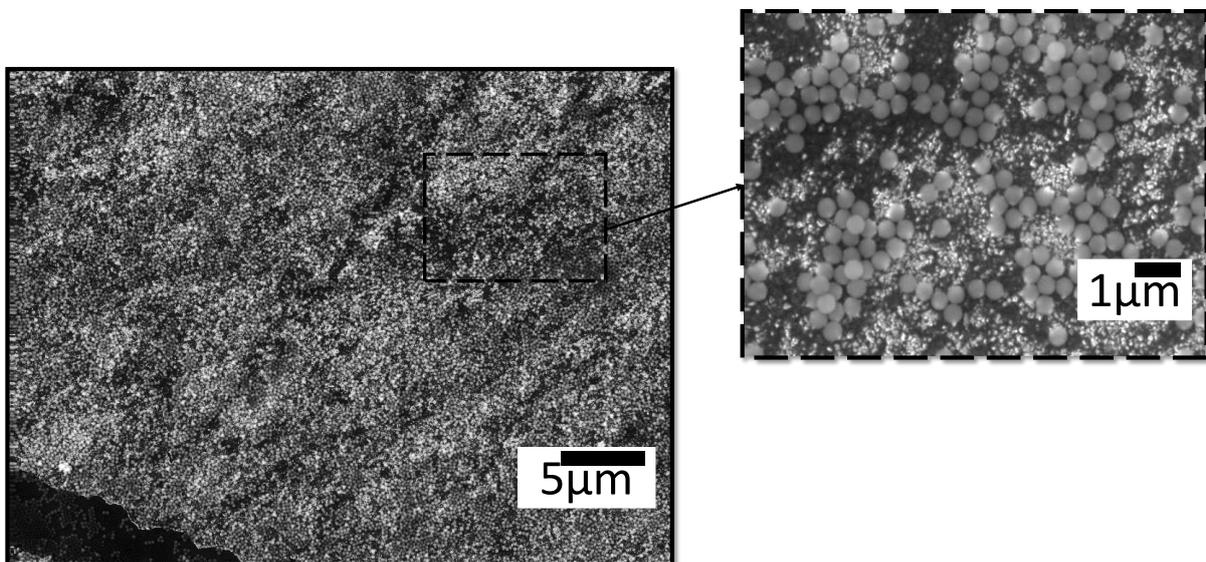


Figure IV.8: image MEB d'un dépôt de billes de silice de 200 nm de diamètre sur un échantillon de diamant nanocristallin par dip coating.

Les images MEB du dépôt montrent que les billes s'auto-assemblent sous forme d'une seule monocouche, mais le recouvrement de la surface reste faible comparé à celui obtenu par drop coating (cf. **Figure IV.8**).

Comme montré sur le schéma de la **Figure IV.9**, le recouvrement et le nombre de couches déposées (dans le cas d'auto-assemblage de particules, on parle de nombre de couches plutôt

que d'épaisseur) dépend de la concentration de la suspension et de la vitesse de retrait, mais il existe aussi d'autres phénomènes qui régissent le processus du dépôt des particules sur la surface du substrat. Notamment, le flux d'évaporation du solvant ( $J_e$ ), le flux de particules et de solvant qui arrivent sur la surface (successivement  $J_p$  et  $J_w$ ), la vitesse de retrait du substrat ( $V_w$ ) et la vitesse de formation de la couche ( $V_c$ ) [230].

Pour augmenter le recouvrement de la surface et optimiser l'arrangement des billes, des pistes d'étude peuvent être envisagées : l'effet de la vitesse de trempage et de retrait de l'échantillon, de l'angle du plan de trempage et de retrait par rapport à la normale, ainsi que le traitement de la surface. Néanmoins, ce type d'étude nécessite l'utilisation d'équipements plus sophistiqués compte-tenu de la complexité de contrôle de ces paramètres, ces études n'ont pas pu être menées jusqu'au bout.

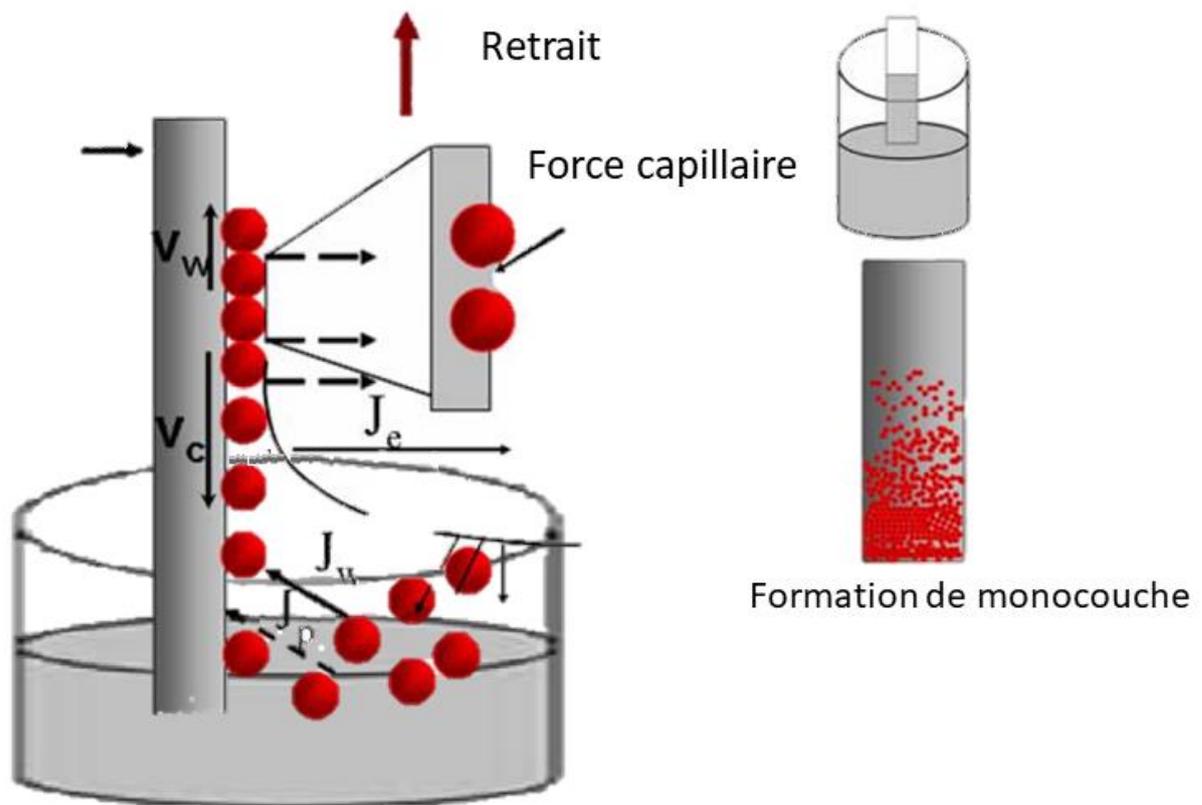


Figure IV.9: schéma illustrant les différents phénomènes qui régissent le processus de dépôt de monocouche de particules par dip coating [230].

### I.2.3. Spin coating

Ce procédé a l'avantage d'être facilement mis en œuvre et de traiter des wafers plans ayant des dimensions allant jusqu'à quelques dizaines de  $\text{cm}^2$ . Il requiert néanmoins de préférence l'utilisation d'échantillons de symétrie circulaire pour une meilleure uniformité. Appelé également enduction par centrifugation, ce procédé consiste à étaler une suspension de

particules sur des substrats posés et maintenus par un vide sur un disque tournant à grande vitesse. La force centrifuge permet d'étaler la suspension sur le wafer et au fur et à mesure que le disque tourne, le solvant s'évapore laissant les particules s'assembler sur la surface du substrat. Ce procédé est largement utilisé pour déposer des couches de résine utilisées dans la lithographie optique et électronique.

L'appareil utilisé au LSPM est une centrifugeuse fabriquée par l'entreprise Süss-Microtec (voir **Figure IV.10**). Le substrat tourne pendant un temps « t » avec une vitesse ajustable entre 50 et 8000  $\text{tr.min}^{-1}$  et une accélération qui peut aller de 200 à 4000  $\text{rad.min}^{-2}$ . L'appareil peut aussi être configuré pour fonctionner par paliers de vitesses et d'accéléérations variés.

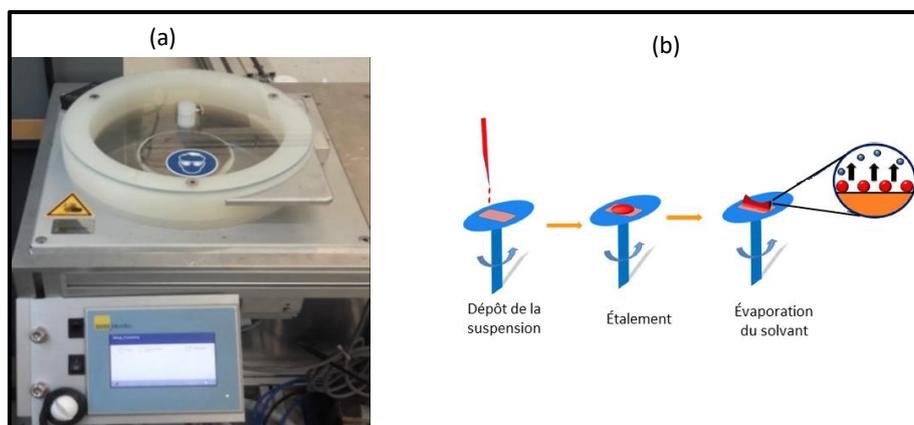


Figure IV.10: (a) Image du spin coater utilisé au LSPM, (b) principe de dépôt par spin coating.

Pour déterminer les paramètres optimaux du procédé de dépôt d'une monocouche de billes avec un recouvrement maximal, nous avons étudié l'influence de trois paramètres du dépôt, à savoir : l'activation de la surface, la concentration de la suspension en billes de silice et la vitesse de rotation de l'échantillon.

### 1.2.3.1. Effet de l'activation de la surface

L'énergie de la surface joue un rôle important lors du dépôt par spin coating, car elle influence directement le mouillage de la surface par le liquide contenant les nanoparticules. Plus cette énergie est forte, plus les billes s'attachent à la surface. Pour déposer des monocouches de nano-billes de silice sur des échantillons de silicium, *Sakshum et al* [233] ont développé un procédé de traitement acide des échantillons de silicium pour augmenter cette énergie qui consiste à tremper les échantillons dans un mélange d'acides appelé piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) et  $\text{H}_2\text{O}_2$  (35%) ; 3 : 1 (v/v)) pendant 18 h et ensuite à les rincer avec de l'eau désionisée avant de les sécher avec un flux d'azote. Les échantillons subissent à nouveau un traitement avec une solution dite RCA (recette développée par « The Radio Corporation of America ») ( $\text{NH}_4\text{OH}$  (30%) :  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$ ) ; 1 : 1 : 5 (v/v/v)) à 75 °C. Ce dernier mélange est

utilisé pour éliminer les contaminants organiques et métalliques sur les substrats de silicium. L'ensemble de ces traitements permet d'augmenter l'hydrophilie de la surface. Les échantillons ainsi traités ont montré une augmentation du taux de recouvrement par les billes de 25% par rapport aux échantillons non traités. Dans la même optique, *Yang et al* [234], ont étudié l'influence de la modification de la terminaison de la surface du diamant sur sa mouillabilité. En comparant l'angle de contact entre une goutte d'eau et un échantillon de diamant recuit à 500°C pendant 30 min (ce traitement conduit à l'oxydation de sa surface) et un autre échantillon traité par un plasma d'hydrogène pendant 5 min, ils ont conclu que contrairement à l'hydrogénation, l'oxydation des échantillons permet de réduire l'angle de contact entre la goutte d'eau et la surface de l'échantillon et par conséquent d'augmenter leur mouillabilité par un solvant aqueux.

Afin de développer une méthode d'oxygénation de la surface simple et rapide, nous avons opté pour le traitement des échantillons dans un système de nettoyage par plasma « fait-maison » utilisant un four micro-onde qui contient une cloche en quartz remplie d'oxygène pur et maintenue à une pression de 1 mbar. Le traitement a été réalisé pendant une durée de 3 minutes. Pour valider la méthode, nous avons comparé la mouillabilité d'un film NCD avec et sans traitement. Pour éliminer tout effet autre que la méthode de traitement (rugosité de surface, état de charge...etc.) les deux films NCD utilisés pour ce test sont issus d'un même wafer. Un volume identique de suspension a été utilisé pour l'ensemble du test. Nous avons ainsi observé que l'étalement d'une goutte de la suspension de silice est moins important sur l'échantillon non traité (A) que sur celui traité par plasma O<sub>2</sub> (B) comme le montre les **Figure IV.11 (a)** et **Figure IV.11 (b)**.

Afin de vérifier la reproductibilité de la méthode de traitement sur du diamant monocristallin, nous avons reproduit des tests identiques sur deux échantillons de ce type. Un échantillon (C) non traité et un échantillon (D) traité par plasma O<sub>2</sub> pendant 3 min. Les images des échantillons (cf. **Figure IV.11 (c)** et **Figure IV.11 (d)**), confirment l'efficacité de ce traitement et on voit que sans le traitement, l'étalement de la suspension est moins important et ne mouille pas la totalité de la surface.

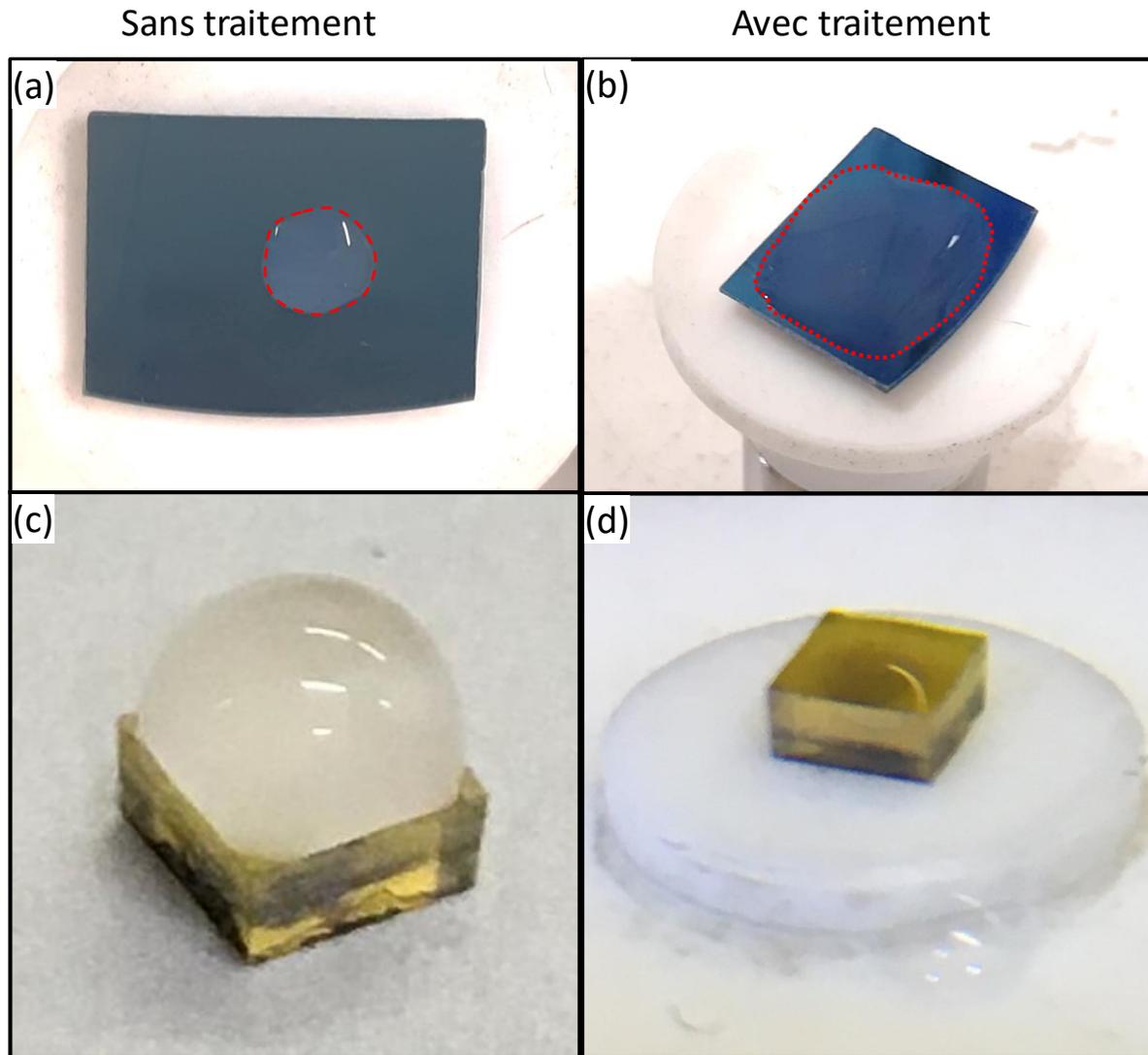


Figure IV.11: Images des 4 échantillons : film nanocristallin sur Si non traité (a) et traité sous plasma O<sub>2</sub> (b), la zone d'étalement est délimitée en pointillés rouges. Monocristal de diamant HPHT non traité (c) et traité sous plasma O<sub>2</sub> (d).

Pour évaluer l'effet du traitement sur l'assemblage des billes, les deux films NCD ont ensuite été enduits par centrifugation à une vitesse de 8000 tours /min pendant 50 s avec une accélération de 4000 rad.min<sup>-2</sup>. Les échantillons ont ensuite été observés par MEB pour apprécier la distribution des billes sur la surface. Les images des couches obtenues sont présentées dans la **Figure IV.12**.

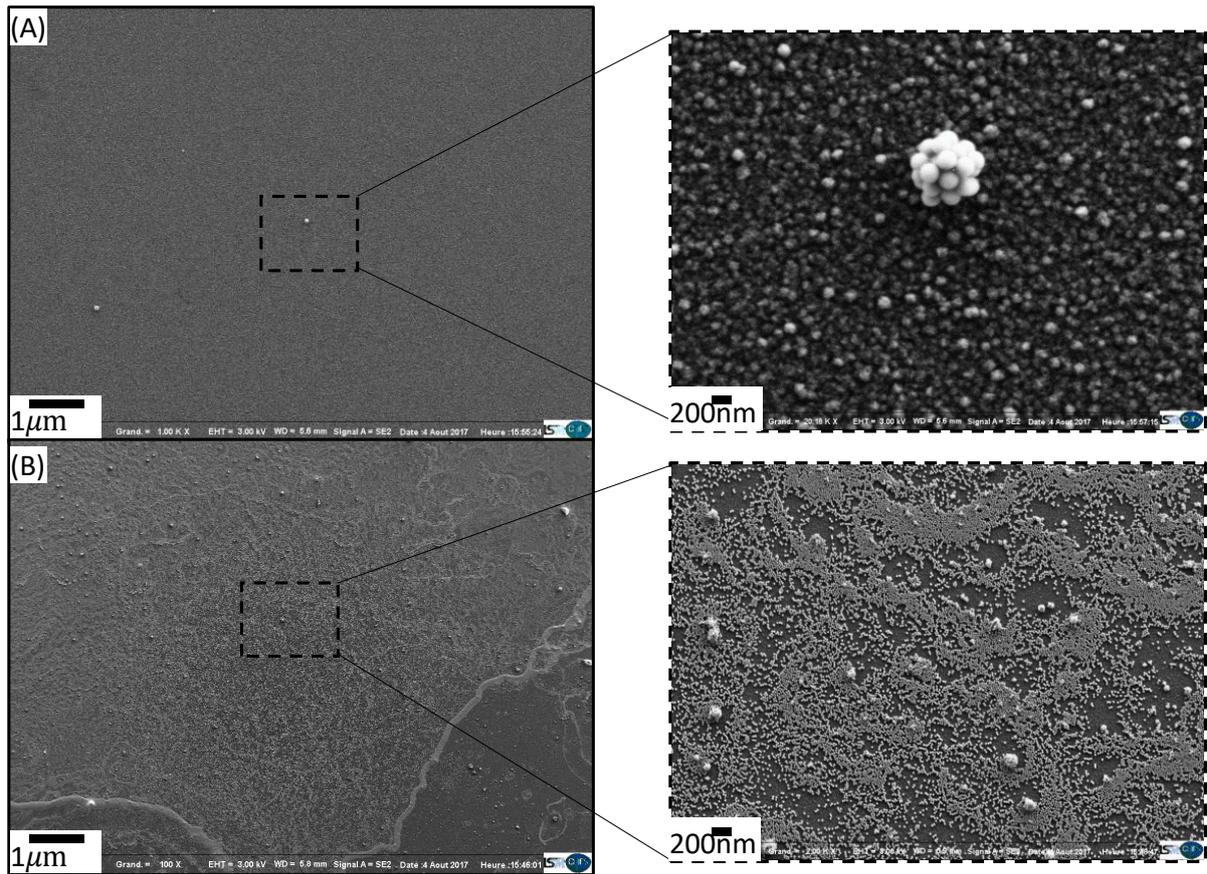


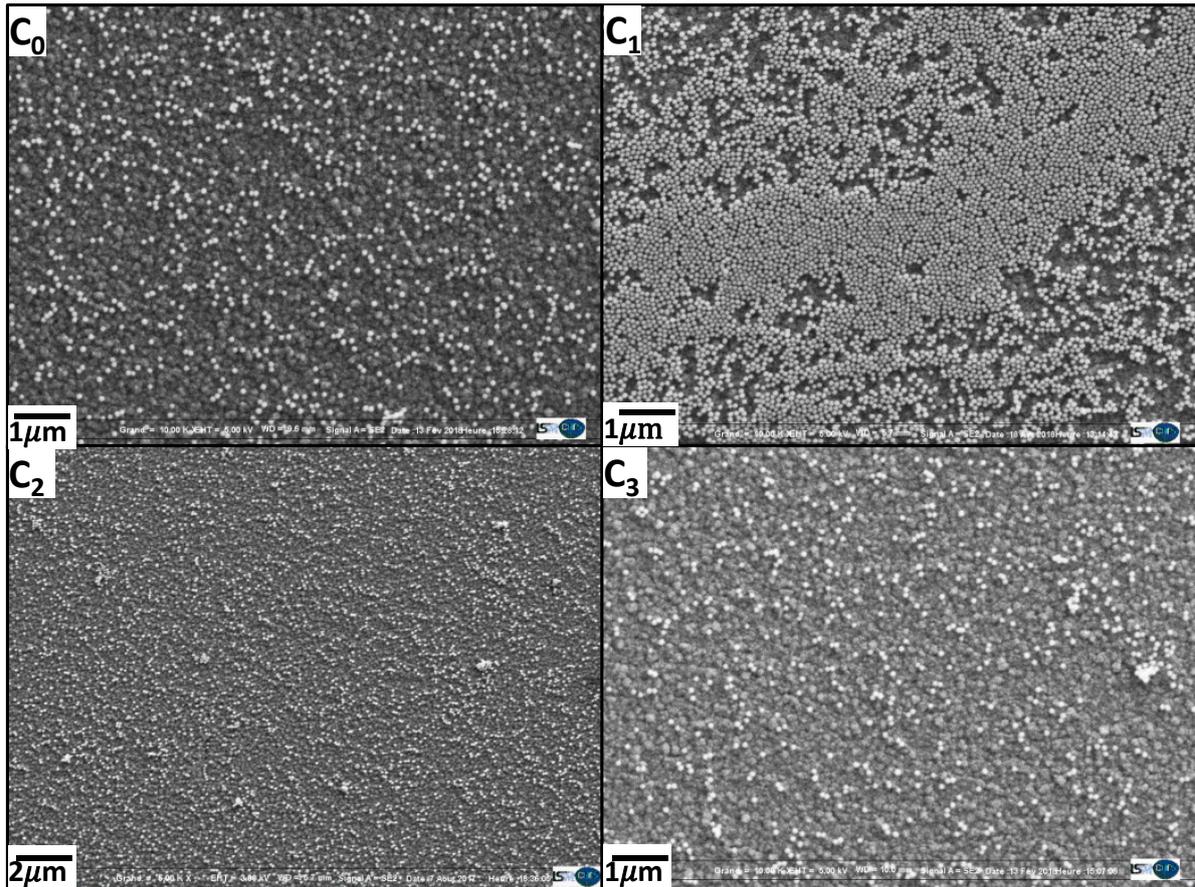
Figure IV.12: Image MEB des échantillons : non-traité (A) et traité par plasma d'oxygène (B) après le spin coating.

L'observation au MEB des deux échantillons A et B (respectivement NCD non traité et NCD traité) montre que le plasma d'oxygène permet de mieux répartir les billes de silice sur la surface de diamant lors de la centrifugation. En effet, on voit que sur l'échantillon non traité peu de billes sont restées à la surface et qu'elles ont tendance à s'agglomérer. Au contraire, pour l'échantillon traité par plasma d'oxygène, les billes sont restées accrochées à la surface et ont formé un auto-assemblage. Néanmoins, sur certaines régions et notamment les bords de l'échantillon, des agglomérats de billes se sont formés donnant lieu à des zones de multicouches alors que d'autres régions sont non-couvertes. Une optimisation de ce procédé est donc nécessaire et nous avons, pour cela, étudié l'influence de la concentration de la suspension et la vitesse de rotation de l'échantillon.

### 1.2.3.2. Influence de la concentration de la solution

Afin de déterminer la concentration optimale de la suspension qui permet un recouvrement maximal de la surface des échantillons tout en évitant la formation de multicouches de billes, nous avons réalisé des tests de spin coating en fixant la vitesse de rotation à  $8000 \text{ tr.min}^{-1}$  durant 50 s et l'accélération à  $4000 \text{ rad.min}^{-2}$ . Nous avons ainsi préparé

4 films NCD traités sous plasma d'oxygène pendant 3 min tout en variant la concentration de la suspension. Dans ces tests, nous avons utilisé une suspension de billes de 100 nm de diamètre avec une concentration initiale  $C_0 = 1 \times 10^{13}$  particules.ml<sup>-1</sup>. Nous avons ensuite varié la concentration de la suspension en la diluant avec de l'éthanol pour obtenir des concentrations de :  $C_0 = 1 \times 10^{13}$  particules.ml<sup>-1</sup>,  $C_1 = 9 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>,  $C_2 = 8 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup> et  $C_3 = 5 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>. Nous avons par la suite observé ces échantillons au MEB et les clichés sont présentés **Figure IV.13**.



*Figure IV.13: Images MEB des échantillons  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ , les 4 échantillons ont été réalisés avec des concentrations successives de :  $C_0 = 1 \times 10^{13}$  particules.ml<sup>-1</sup>,  $C_1 = 9 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>,  $C_2 = 8 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup> et  $C_3 = 5 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>.*

Les images des échantillons  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  montrent que la concentration des billes influence directement le taux de recouvrement de la surface. Ce dernier augmente avec l'augmentation du taux de dilution de la solution. Cela est probablement lié à l'augmentation de la vitesse d'évaporation du solvant de la solution pendant la rotation du substrat [235]. Néanmoins, cette tendance s'inverse pour les dépôts préparés avec des concentrations très diluées ( $C_2$  et  $C_3$ ) contrebalançant cet effet lorsque la densité de nanoparticules devient trop faible.

Un compromis existe donc entre la vitesse d'évaporation du solvant qui contrôle l'adhérence des particules sur la surface et la concentration de la solution qui elle, détermine le nombre de billes présentes dans le volume de suspension déposé, et par conséquent le taux de recouvrement de la surface. Un taux de recouvrement maximal est obtenu pour une concentration médiane  $C_1$  de  $9 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>. Cette concentration sera ensuite utilisée pour réaliser les tests d'influence de la vitesse sur la distribution des billes.

### *1.2.3.3. Influence de la vitesse de rotation*

Afin de comprendre l'effet de la vitesse de rotation de l'échantillon sur la répartition des billes sur la surface, nous avons préparé 4 films NCD sur lesquels un volume fixe  $V$  d'une solution de billes de silice de 100 nm de diamètre, de concentration optimale définie par les tests précédents ( $C_1 = 9 \times 10^{12}$  particules.ml<sup>-1</sup>) a été dispersée. Nous avons ensuite enduit ces échantillons en utilisant 4 vitesses de rotation :  $V_1 = 6000$  tr.min<sup>-1</sup>,  $V_2 = 4000$  tr. min<sup>-1</sup>,  $V_3 = 2000$  tr. min<sup>-1</sup> et  $V_4 = 1000$  tr. min<sup>-1</sup>. L'accélération et la durée du palier de rotation ont été fixées à 4000 rad.min<sup>-2</sup> et 50 s. Les résultats de ces tests sont présentés dans les images de la **Figure IV.14**.

L'observation de ces images et la comparaison avec l'image de l'échantillon  $C_1$  réalisé avec la même solution de billes mais à une vitesse de 8000 tr. min<sup>-1</sup> (voir **Figure IV.13 (C<sub>1</sub>)**), montre que l'augmentation de la vitesse de rotation de l'échantillon s'accompagne d'une augmentation du nombre de billes de silice qui se déposent sur le diamant et par conséquent du recouvrement de la surface. Un recouvrement maximal est obtenu avec une vitesse de rotation de 8000 tr. min<sup>-1</sup> qui est la vitesse maximale que l'on peut fixer sur notre centrifugeuse.

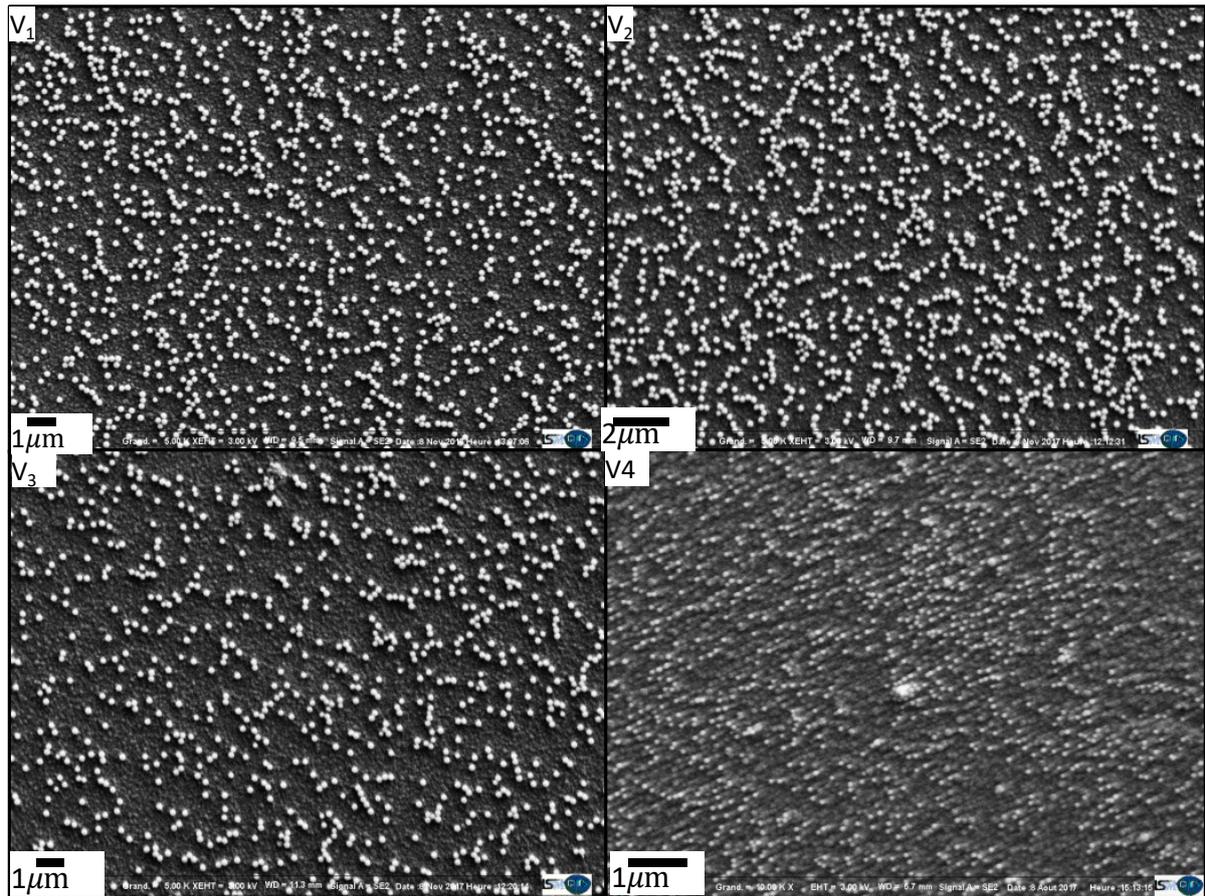


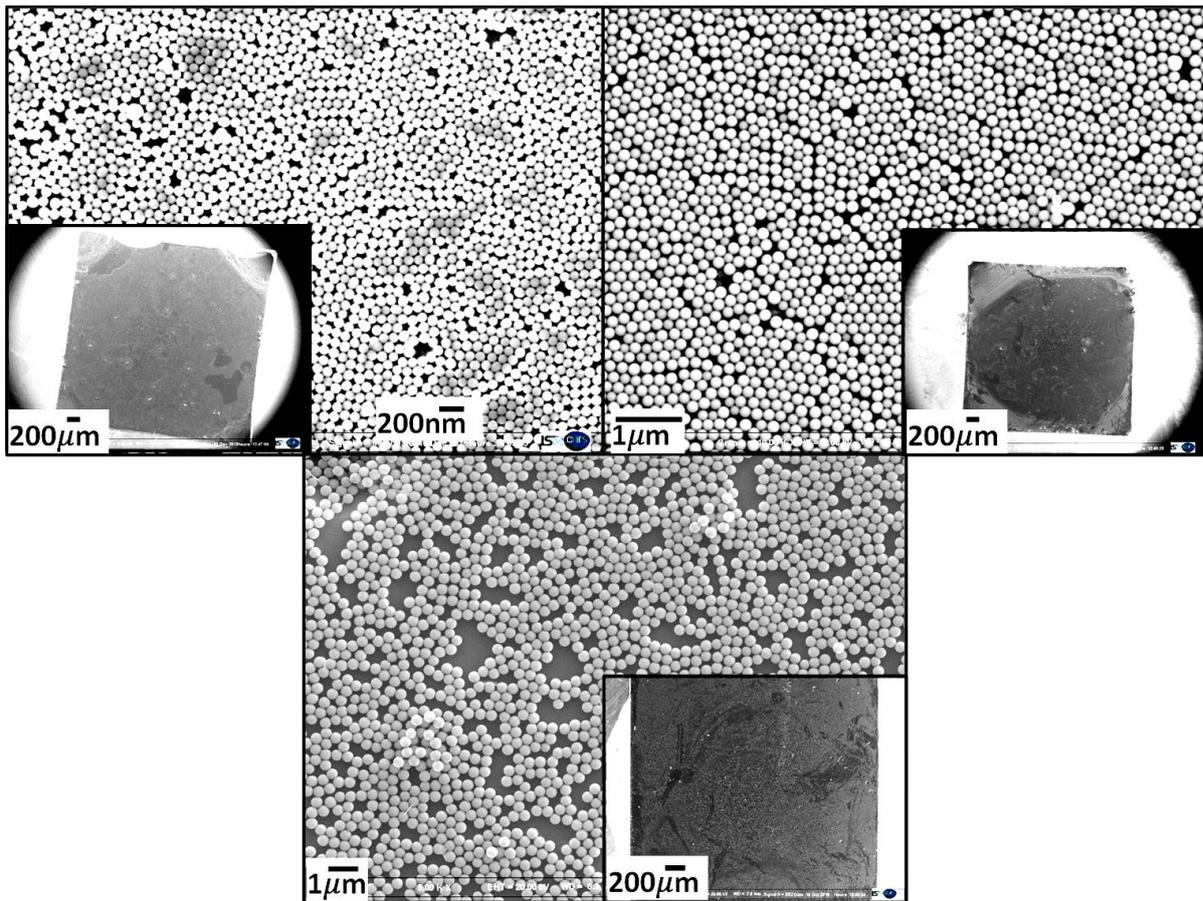
Figure IV.14: images des échantillons V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub> et V<sub>4</sub> réalisés avec des vitesses de rotation successives de : 6000 tr. min<sup>-1</sup>, 4000 tr. min<sup>-1</sup>, 2000 tr. min<sup>-1</sup> et 1000 tr. min<sup>-1</sup>.

Ainsi, ces différentes études nous ont permis de déterminer les paramètres optimaux permettant de maximiser le taux de recouvrement de la surface d'un substrat en conservant une monocouche de billes de silice. Ces paramètres sont résumés dans le **Tableau IV.1**.

Procédé de dépôt	Traitement de surface utilisé	Concentration (Particules.ml <sup>-1</sup> )	Vitesse de rotation (tr.min <sup>-1</sup> )	Accélération (rad.min <sup>-2</sup> .)	Temps de rotation (s)
Spin coating	3 min sous plasma O <sub>2</sub>	9×10 <sup>12</sup>	8000	4000	50

Tableau IV.1 : ensemble des paramètres optimaux pour le dépôt des billes de silice sur la surface de films nanocristallins de diamant.

Après la détermination de ces paramètres optimaux, nous avons essayé de reproduire ce procédé sur du diamant monocristallin. Différentes tailles de billes ont été utilisées. Trois échantillons monocristallins, SCD100\_1, SCD200\_1 et SCD400\_1 avec des tailles de billes successives de 100, 200 et 400 nm ont été préparés. Les résultats de ces dépôts sont présentés dans les images de la **Figure IV.15**.



*Figure IV.15: Images des échantillons SCD100\_1, SCD200\_1 et SCD400\_1. Les inserts en bas des images sont des vues de l'ensemble des échantillons. Sur les images des vues d'ensemble, les zones blanches très claires des échantillons sont des zones où il y a formation de multicouches de billes.*

On montre ainsi que les paramètres de spin coating optimisés précédemment sur le diamant nanocristallin permettent d'obtenir des monocouches de billes de 100 (SCD100\_1), 200 (SCD200\_1) et 400 (et SCD400\_1) nm de diamètre sur du diamant monocristallin, avec des taux de recouvrement élevés. Néanmoins, dans certaines zones des échantillons, notamment sur les bords, il faut noter la formation de multicouches de billes due probablement aux effets de bords généralement observés lors des dépôts par spin coating. Ces effets sont plus marqués pour des échantillons sans symétrie de révolution tels que les échantillons de forme carrée. Des techniques existent pour atténuer ces effets. Par exemple un dépôt en plusieurs étapes et avec des paliers de vitesses variables [233] et/ou la fabrication de supports en forme de disque sur lesquels on peut fixer les échantillons lors du spin coating et ce point ne constitue donc pas un obstacle à ce procédé.

### I.3. Transfert des motifs et fabrication des structures

Après l'optimisation du procédé de dépôt de la monocouche de billes de silice permettant de fabriquer un masque homogène sur la surface de nos échantillons, nous nous sommes intéressés au procédé de gravure. Cette étape permet de transférer les motifs sur les échantillons. Différents mécanismes permettent d'obtenir la gravure d'un matériau :

**La gravure physique**, également appelée gravure par bombardement ionique (ou IBE, Ion Beam Etching), consiste à bombarder le matériau par un faisceau d'ions non réactifs créé dans un plasma d'un gaz d'atomes lourds (par exemple l'argon) et accélérés par un champ électrique. Les ions fortement énergétiques pulvérisent la surface du matériau à graver. Cette technique a l'avantage d'être anisotrope et de graver toutes les familles de matériaux, mais elle a l'inconvénient d'avoir de faibles vitesses de gravure et d'attaquer tous les matériaux quasiment à la même vitesse, ce qui induit une sélectivité relativement faible comparée à d'autres techniques [236, 237].

**La gravure chimique en phase vapeur**. Dans cette technique un flux de gaz, formé par des espèces neutres (atomes, molécules, radicaux) est dirigé vers la surface de l'échantillon pour que les espèces actives puissent réagir avec le matériau par formation d'un produit de réaction chimique volatile. La gravure se passe en plusieurs étapes : générations des espèces réactives dans le plasma, diffusion des espèces, adsorption des espèces sur la surface du matériau, réaction des espèces avec la surface, désorption des produits de réactions dans l'enceinte de gravure et pompage [238]. La gravure chimique est généralement très sélective et anisotrope.

**Gravure chimique assistée par les ions**. Cette technique associe les deux phénomènes physique et chimique abordés précédemment. Elle combine l'attaque d'espèces chimiques du plasma avec l'action de pulvérisation induite par le bombardement d'espèces ionisées. Des plasmas à haute densité d'ionisation (tels que les sources ICP pour Ion coupled plasma, mais il en existe d'autres) fonctionnant à quelques mbar sont propices pour la gravure anisotrope. Ces procédés permettent d'obtenir des gravures profondes et des flancs de gravure verticaux (gravure parfaitement anisotrope). La combinaison des deux phénomènes rend la technique plus flexible et donne plus de degrés de liberté à l'expérimentateur. En effet, pour modifier les profils de gravure, l'expérimentateur peut jouer sur la nature du gaz, la pression, la puissance d'excitation et la polarisation de l'échantillon.

Pour transférer le réseau de motifs sur nos échantillons, nous avons opté pour la gravure de type RIE-ICP. Cette technique est maintenant bien développée au sein de notre équipe de recherche. En effet, différentes études ont déjà été menées sur l'optimisation des paramètres de

gravure permettant de structurer le diamant. En 2014 [239], un procédé permettant de créer des nanopiliers de diamant et de faire varier leur forme en ajustant : les compositions des gaz, la puissance ICP et RF, le flux de gaz et la pression de travail a été développé. Lors de ces travaux, un masquage par lithographie électronique avait été utilisé.

Pour graver nos échantillons, nous utilisons dans un premier temps, un mélange gazeux constitué de 97 sccm d'O<sub>2</sub> et de 3 sccm de trifluorométhane CHF<sub>3</sub>, avec des puissances de 280 W en RF et 500 W en ICP. Le temps de gravure, quant à lui, dépend de la taille des billes. Cette étape permet de graver le diamant entre les billes de silice. Dans une deuxième étape, il est nécessaire d'éliminer complètement les billes de silice et les conditions suivantes sont alors utilisées : un débit de CHF<sub>3</sub> de 30 sccm, un débit d'oxygène de 3 sccm, une puissance RF de 150 W et une puissance ICP de 400 W.

Avant d'appliquer le procédé de gravure sur les échantillons de diamant monocristallin, nous avons effectué un premier test de gravure sur un film nanocristallin (NCD400\_1) couvert d'une couche de nanosphères de silice de 400 nm. Les résultats des différentes étapes (dépôt des billes, gravure diamant et gravure silice) sont présentés dans les images MEB de la **Figure IV.16**.

Lors de la gravure ICP, l'épaisseur de la couche gravée est suivie in situ par un système optique de fin d'attaque EPD décrit dans le chapitre II.

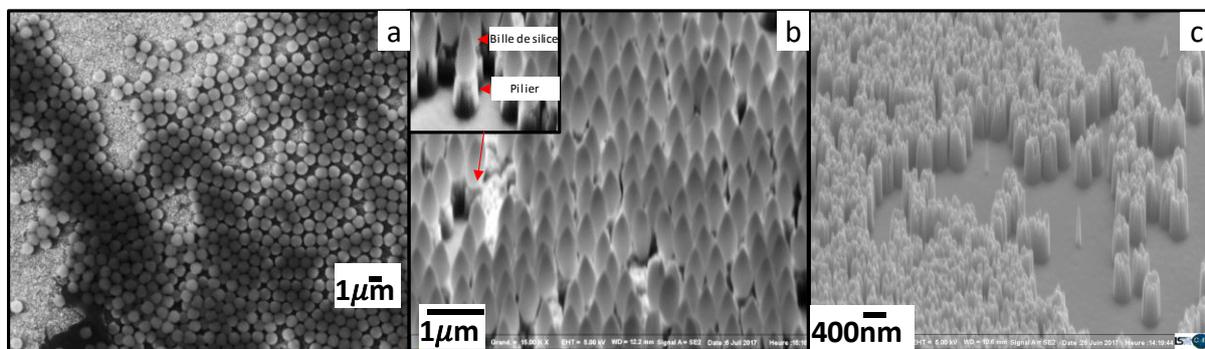


Figure IV.16: Images MEB d'un test de gravure sur l'échantillon NCD400\_1. Après dispersion des billes (a). Après l'étape de gravure diamant (b) et après gravure complète de la silice (c).

Les images de l'échantillon NCD400\_1 montrent que le procédé de gravure ICP utilisé permet d'obtenir des nanopiliers de diamant de forme cylindrique ayant un diamètre de 390 nm à leur base et une hauteur de 1,2 µm. La forme et les dimensions de ces nanopiliers peuvent être modifiées en ajustant le temps de gravure du diamant et/ou en utilisant des billes de différentes tailles.

Afin de valider ce procédé sur des échantillons de diamant monocristallin et obtenir des nanopiliers de différentes tailles, nous avons réalisé trois gravures sur les échantillons

SCD400\_1, SCD200\_1 et SCD400\_1 en adaptant les temps de gravure aux tailles des billes de silice utilisées lors du spin coating. Les résultats de ces tests sont présentés dans les images de la **Figure IV.17**.

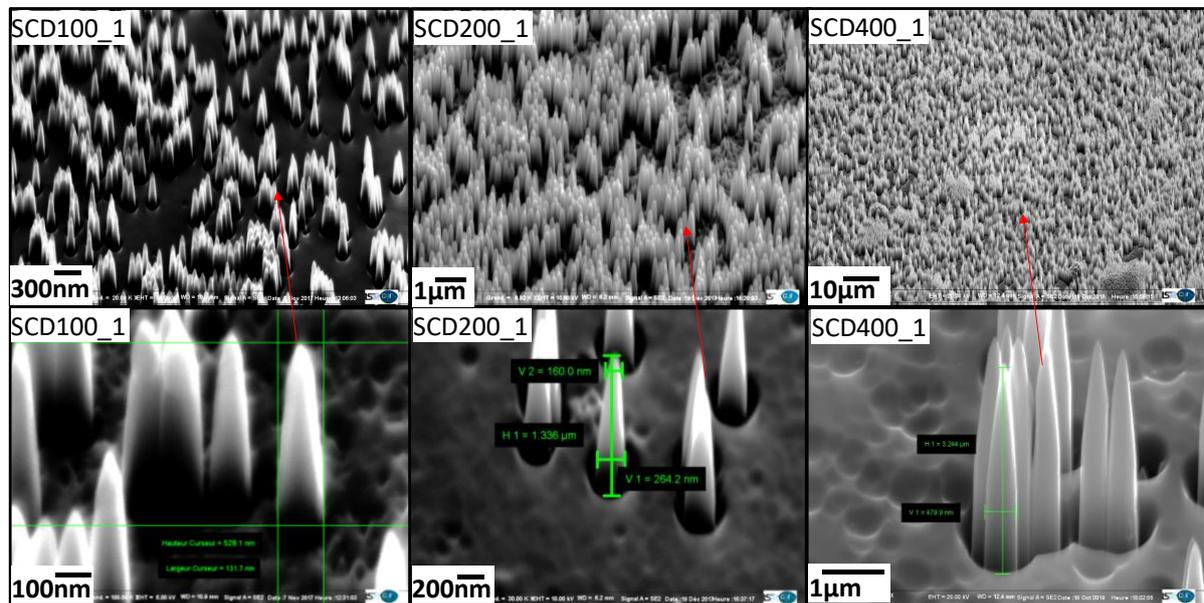


Figure IV.17: Images MEB des échantillons SCD100\_1, SCD200\_1 et SCD400\_1 après la gravure ICP, les images en bas sont des agrandissements sur des zones des échantillons qui permettent de voir la taille et la forme des piliers.

Après les deux étapes de gravure (diamant et silice), nous avons obtenu des piliers de forme pyramidale. Les hauteurs et diamètres des piliers obtenus sur chaque échantillon sont résumés dans le tableau suivant :

Échantillons	Diamètre des billes utilisées (nm)	Hauteur des piliers (nm)	Largeur à la pointe des piliers (nm)	Largeur à la base des piliers (nm)
SCD100_1	100	528	40	131
SCD200_1	200	1336	160	264
SCD400_1	400	3244	125	480

Tableau IV. 2: dimension moyennes des nanopiliers obtenus sur les échantillons monocristallins pour différentes tailles de billes.

Sur les 3 échantillons monocristallins réalisés, un rapport d'aspect (hauteur / largeur) compris entre 5 et 7 a été obtenu. Ce rapport peut être amélioré en augmentant le temps de gravure du diamant. Néanmoins, une augmentation du temps de gravure conduit à des effets indésirables tels que l'éclatement des billes de silice et la formation de micro-masques qui modifient la forme finale des motifs comme l'illustre la **Figure IV.18**. Aussi, à l'issue de cette étude, il nous apparaît difficile, si l'on souhaite conserver une qualité de surface compatible

avec les applications visées, d'aller au-delà de ce rapport 7 pour des dimensions de piliers submicrométriques.

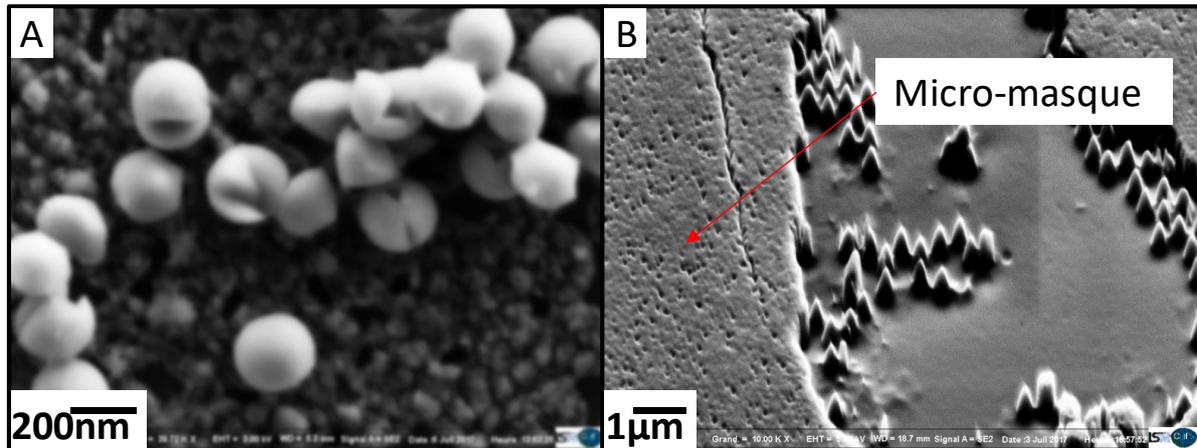


Figure IV.18: image de billes de silice ayant éclaté sous l'effet d'une gravure trop longue (A), images d'un échantillon sur lequel il s'est formé un micro-masquage après une gravure très longue (B).

## II. Influence de la nanostructuration sur la réduction de la densité des dislocations

Afin d'étudier l'efficacité de la nanostructuration dans la réduction de la densité des dislocations dans le diamant CVD, nous avons réalisé deux reprises de croissance sur des échantillons de diamant CVD monocristallins structurés en réseaux de nanopiliers. Pour choisir les substrats et motifs idéaux pour ces reprises de croissance, nous nous sommes fixé comme critère la hauteur et l'espacement minimaux que doivent présenter les piliers pour avoir une coalescence latérale à leur sommet en laissant un espace vide à leur base à l'issue de la reprise de croissance. Compte tenu des vitesses de croissance dans les conditions standards qui sont proches de  $4 \mu\text{m/h}$ , des hauteurs de piliers avoisinant le micron sont nécessaires pour maximiser le temps de croissance nécessaire avant le comblement total des piliers. En effet, un comblement total de ces derniers ne permettrait pas d'observer et d'apprécier le processus de coalescence. Notre choix s'est donc porté sur les échantillons SCD200\_1 et SCD400\_1 qui, du fait de la taille plus grande des billes, permettent d'atteindre des hauteurs de piliers plus importantes.

La première reprise de croissance a été réalisée sur l'échantillon SCD200\_1 qui, pour rappel, a été structuré avec des nanopiliers pyramidaux de  $1,3 \mu\text{m}$  de hauteur, de  $264 \text{ nm}$  de diamètre à leur base et  $160 \text{ nm}$  de diamètre à leur sommet. Les conditions de croissance ont été fixées de telle sorte à favoriser la croissance latérale par rapport à la croissance normale. En effet Tallaire *et al* [117] ont montré que l'augmentation du rapport de la vitesse de croissance latérale par rapport à la vitesse de croissance normale lors d'une reprise de croissance sur un substrat ajouré, permettait d'obtenir une croissance sous forme de pyramide inversée à

l'intérieur du trou laissant ainsi un espace vide dans lequel les dislocations peuvent déboucher et ne plus se propager dans le diamant en croissance. Dans notre cas, nous avons effectué le dépôt à une faible densité de puissance pour obtenir des vitesses de croissance normale très faibles qui nous permettront d'observer la propagation des dislocations avant le comblement total des piliers.

Les conditions de croissance choisies sont résumées dans le **Tableau IV.3**:

Échantillon	% CH <sub>4</sub>	Température (°C)	Pression (mbar)	Puissance micro-onde (W)	Durée de croissance (min)
SCD200_1	4	850	100	1500	7

Tableau IV.3: ensemble des conditions utilisées pour la reprise de croissance sur l'échantillon SCD200\_1.

À la fin de la croissance, l'échantillon a été analysé au MEB pour observer le processus de croissance. Différentes images ont été prises sur plusieurs zones de l'échantillon ayant différentes densités de piliers afin de mieux pouvoir décrire les étapes de leur processus de croissance. Les résultats sont rassemblés dans la **Figure IV.19**. Dans les régions où la densité de piliers était la plus grande, on obtient une coalescence de ces derniers **Figure IV.19 (a)** et **IV.19 (b)** alors que dans les zones moins denses, des espaces vides subsistent **Figure IV.19 (f)**.

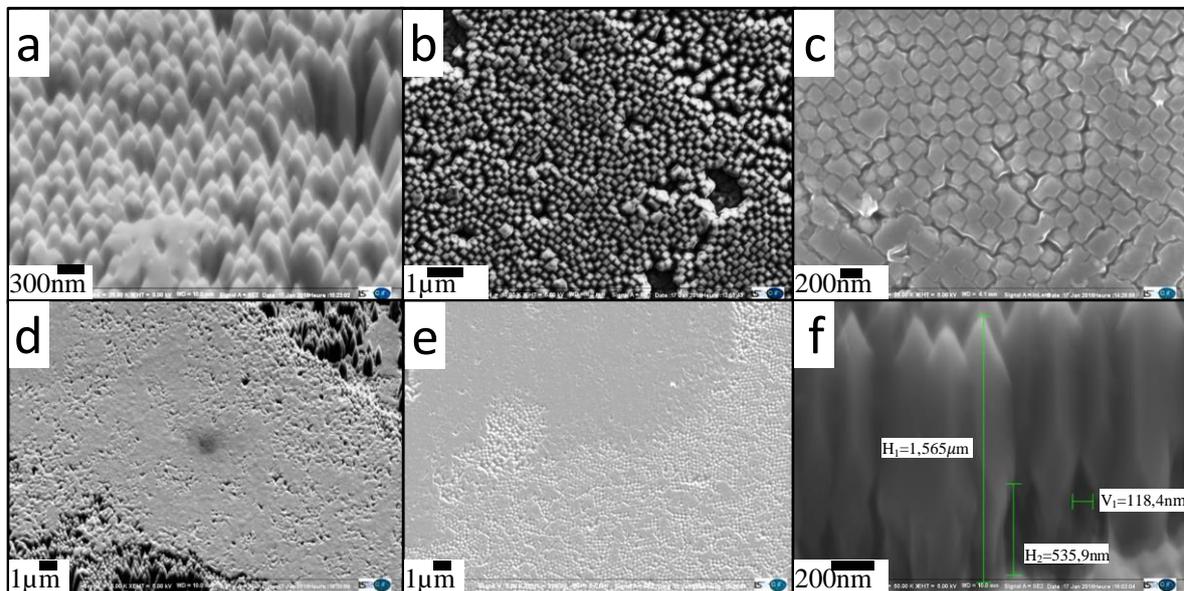


Figure IV.19: images MEB de différentes zones de l'échantillons SCD200\_1 après la reprise de croissance (a)- (e), image à fort agrandissement d'une vue latérale sur un ensemble de nanopiliers (f).

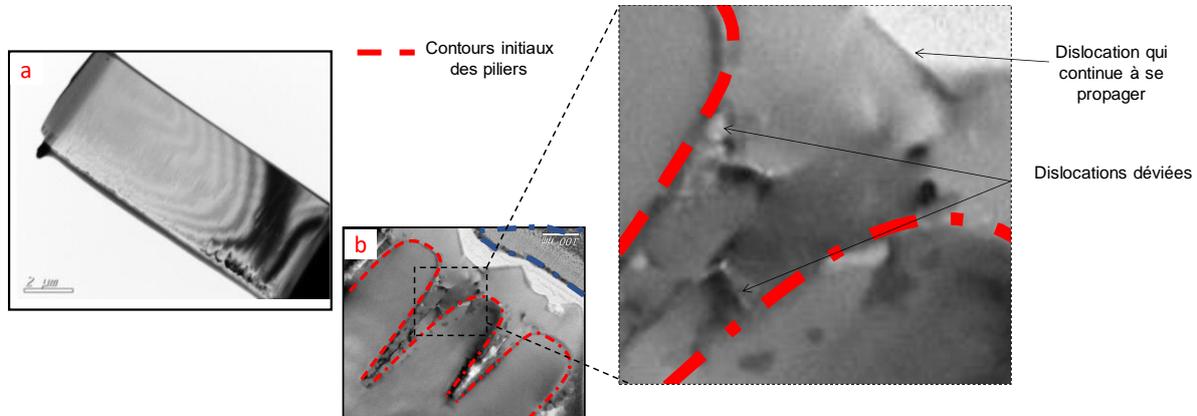
L'observation des différentes zones de l'échantillon SCD200\_1 a montré que le processus de croissance entre les piliers se passe en plusieurs étapes successives :

- Élargissement des nanopiliers, images (a)-(c)
- Coalescence du diamant entre les piliers, image (d)

- Formation d'un film continu et couverture totale des piliers, image (e).

La coalescence entre les piliers se produit de manière latérale, donnant forme à une pyramide avec un espace vide d'une centaine de nm de largeur et environ 500 nm de hauteur, pour une hauteur totale des piliers de 1,5  $\mu\text{m}$  (**Figure IV.19 (f)**). Ce processus de croissance est semblable à celui montré par *Aida et al* [132, 133] lors de la reprise de croissance sur des micro-aiguilles formées par lithographie électronique sur des échantillons hétéroépitaxiés, mais également par *Tallaire et al* [117] lors de la reprise de croissance sur un échantillon monocristallin CVD ajouré à l'échelle macroscopique. La présence de ces zones évidées est encourageant car elles peuvent ainsi servir de surfaces libres sur lesquelles les dislocations se terminent.

Afin d'observer l'évolution des dislocations au sein de la couche de coalescence entre les piliers, une lame FIB a ensuite été préparée dans une zone remplie de piliers pour observation au MET. Cette lame a été préparée au centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de Microanalyse (CP2M) d'Aix-Marseille en utilisant un FIB de type FEI Helios 600 nanolab. Pendant l'étape de découpe, la surface de l'échantillon a été protégée avec une couche nanométrique de platine, cette couche servant à éviter la délamination de la couche de diamant. Les images sont regroupées dans la **Figure IV.20**.



**Figure IV.20:** image MET de la lame FIB découpée à partir de l'échantillon SCD200\_1 après reprise de croissance (a). Images MET de régions inter-piliers après reprise de croissance (b). Les contours initiaux des piliers sont indiqués avec des pointillés rouges et la couche de platine avec des pointillés bleus.

L'analyse MET des zones inter-piliers après reprise de croissance a montré que la croissance entre les piliers induit la formation d'une zone de coalescence, née de la rencontre des fronts de croissance progressant dans des directions opposées. Sur les images, on observe également que certaines dislocations ont continué leur propagation dans la couche intermédiaire jusqu'à arriver au sommet des piliers, et que d'autres dislocations ont été déviées lors de la croissance. Ce dernier point est un résultat positif. En effet, la déviation de dislocations peut aider à la réduction de leur densité, surtout si celles-ci restent piégées dans l'espace vide à la

base des piliers. Néanmoins, de manière à conforter ces observations et à optimiser le procédé, un deuxième test sur l'échantillon SCD400\_2 a été réalisé (cf. **Figure IV.21**). En effet, cet échantillon qui est couvert d'une forêt de nanopiliers de 3,5  $\mu\text{m}$  de hauteur,  $\sim 200$  nm de diamètre à leur sommet et 400 nm de diamètre à leur base, permet de travailler sur un échantillon présentant un rapport d'aspect des piliers plus important. Cette approche vise à augmenter la taille de l'espace vide qui se crée à leur base et par conséquent, à augmenter le nombre de dislocations piégées.

Toutefois, une étude des dislocations par observation au MET n'a pas été possible en raison de la difficulté de découpe des lames FIB. Par conséquent, nous avons utilisé ici la méthode de comptage des figures de gravure pour estimer la densité de dislocations après la reprise de croissance. Cette méthode utilisée pour la révélation des dislocations dans certains semi-conducteurs tels que GaN et le SiC [240, 241] a été adaptée au diamant grâce à une gravure chimique par plasma  $\text{H}_2/\text{O}_2$  (98/2 %). En effet, après une courte exposition à ce mélange gazeux réactif, des motifs spécifiques apparaissent à la surface des échantillons et leur densité est directement reliée à celle des dislocations présentes dans les couches de diamant [242].

Pour appliquer cette méthode dans notre étude, nous avons comparé la densité des motifs entre deux zones de l'échantillon SCD400\_2 : une zone structurée avec des nanopiliers et une zone non structurée. Cette dernière a été obtenue simplement en la masquant en totalité pendant la gravure ICP.

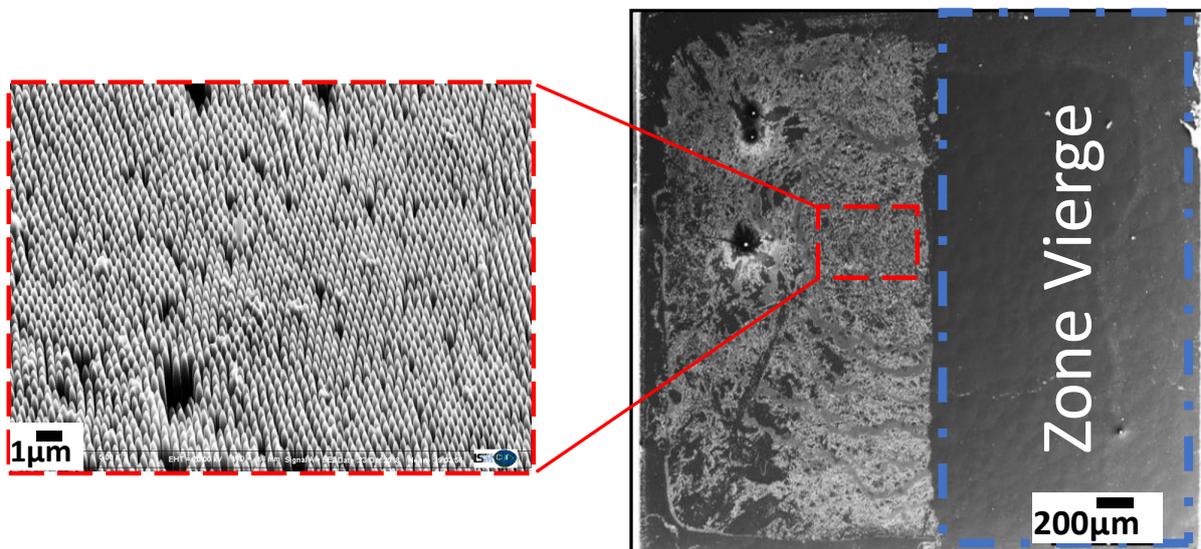


Figure IV.21: Image MEB de l'échantillon SCD400\_2. La zone non structurée est délimitée par des pointillés bleus.

La reprise de croissance a été effectuée dans les conditions précédemment définies pour un temps de croissance de 15 h (57  $\mu\text{m}$ ), la pression et la puissance micro-onde ont été augmentées à 200 mbar et 3000 W respectivement afin d'obtenir des vitesses de croissance plus

élevées permettant de couvrir complètement les piliers. Rappelons qu'ici l'efficacité de la méthode pour la réduction des dislocations sera évaluée par le comptage des dislocations dans les différentes zones (structurées et non structurées). Par conséquent, il n'est pas nécessaire de conserver les piliers apparents. L'échantillon a ensuite été gravé pendant 10 min avec un plasma  $H_2/O_2$  (98/2). Afin de comparer la densité des etch-pits entre la zone structurée et la zone vierge, nous avons observé l'échantillon au microscope optique à balayage laser. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure IV.22**.

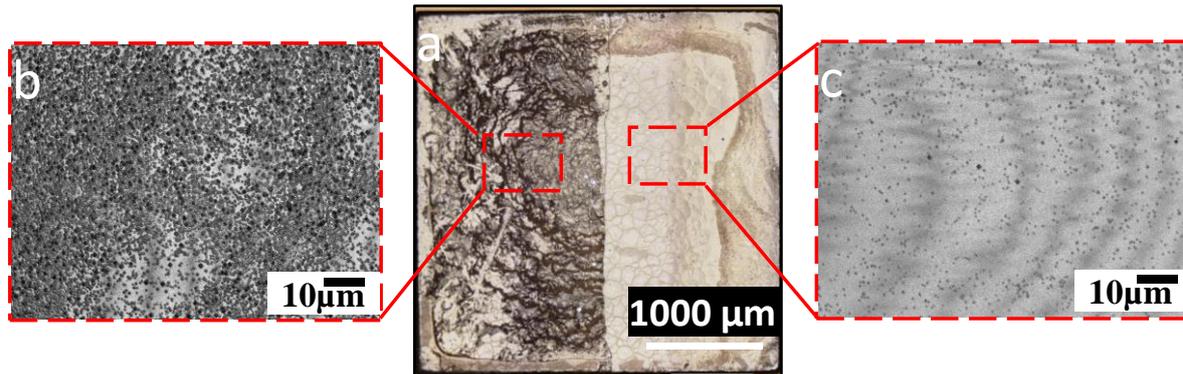


Figure IV.22: image au microscope optique de l'échantillon SCD400\_2 après 10 min de gravure  $H_2/O_2$  (a). Images élargies de la zone structurée (b) et de la zone vierge (c).

La comparaison de la densité des etchpits entre la zone structurée avec des nanopiliers et la zone non structurée est sans appel. La densité des etch-pits est largement plus grande dans la zone structurée. Elle est de  $1 \times 10^8 \text{cm}^{-2}$  dans la zone structurée et seulement  $3 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  dans la zone non structurée). Ce résultat est malheureusement à l'inverse de celui escompté et n'est donc pas favorable à notre objectif. Il est difficile, sans observation par MET, d'expliquer finement ce résultat mais cela set peut être lié au rapport d'aspect des piliers qui ne serait pas suffisant pour préserver l'espace vide à leur base lors de la reprise de croissance. Pour améliorer cela, il serait possible de travailler avec de plus grandes tailles de billes et/ou augmenter la densité des billes pour réduire la distance entre les piliers. La présence de contaminants résiduels ou de faces cristallines défavorables pourrait également ne pas jouer en notre faveur. Une optimisation fine du nettoyage de la surface et de la reprise de croissance dans les premiers instants devra être entreprise.

### III. Centres colorés et structuration de surface du diamant

#### III.1. Les centres colorés dans le diamant et leur localisation spatiale

L'utilisation de nanostructures photoniques a depuis quelques années été adoptée comme technique d'amélioration de l'efficacité de collection de la lumière émise par les centres photoluminescents dans le diamant. En effet, l'indice de réfraction élevé du diamant ( $n = 2,4$ )

conduit à une réduction de la sensibilité de détection liée à la difficulté d'extraire les photons générés dans le matériau. De nombreuses études ont ainsi été menées au moyen de nanopiliers, de structures photoniques, ou de lentilles à immersion solide en vue d'améliorer l'extraction de la lumière provenant de ces centres [178, 213, 243] .

Dans cette partie, nous présentons une étude qui a été menée en vue d'exploiter les propriétés des nanopiliers fabriqués par la méthode de nanostructuration précédemment décrite pour de futures applications en technologies quantiques qui nécessitent des centres luminescents tels que les complexes azote-lacune (NV), les complexes silicium-lacune (SiV) et les complexes germanium-lacune (GeV) bien localisés.

### III.1.1. Centres NV par stratégie top down

Pour la fabrication de nanopiliers contenant des centres NV, nous avons utilisé une fine couche de diamant CVD (environ 10  $\mu\text{m}$ ) intentionnellement dopée en azote (50 ppm de  $\text{N}_2$  dans la phase gazeuse) et en utilisant une source de méthane enrichie en  $^{12}\text{C}$ . L'utilisation de carbone isotopiquement enrichi permet d'améliorer le temps de décohérence ( $T_2$ ) des centres NV jusqu'à près de 2 ms (contre typiquement 300  $\mu\text{s}$  lorsque la croissance est faite à partir de carbone naturel qui a 1,1 % de  $^{13}\text{C}$ ) [244]. Ceci est lié au spin nucléaire non nul du  $^{13}\text{C}$  qui perturbe l'environnement des centres NV [245], réduisant les temps de cohérence ( $T_2$ ) pendant lesquels le défaut reste dans un état de spin donné. Il est donc désirable de synthétiser des monocristaux de diamant non seulement ultrapurs mais excluant autant que possible l'isotope  $^{13}\text{C}$ .

Les nanostructures ont été réalisées en utilisant la méthode de nanostructuration décrite dans la première partie de ce chapitre mais en utilisant des billes de silice de 4  $\mu\text{m}$  de diamètre comme masque de gravure. Ces tailles de billes ont été choisies de façon à obtenir des hauteurs de piliers au moins supérieure à 10  $\mu\text{m}$  permettant leur décrochement et leur manipulation afin d'étudier leurs propriétés optiques en collaboration avec une équipe de recherche du Laboratoire Pierre Aigrain de l'École Normale Supérieure [246]. Les nanopiliers obtenus présentaient finalement des hauteurs de 15 à 20  $\mu\text{m}$  et des diamètres de 3 à 4  $\mu\text{m}$ . Une partie de l'échantillon a été masqué avec un wafer silicium pendant le transfert des motifs pour obtenir deux zones : l'une structurée et l'autre vierge (zone bulk). La partie vierge servira de référence pour comparer les propriétés des centres incorporés dans la couche à ceux localisés dans les nanopiliers (cf. **Figure IV.23**).

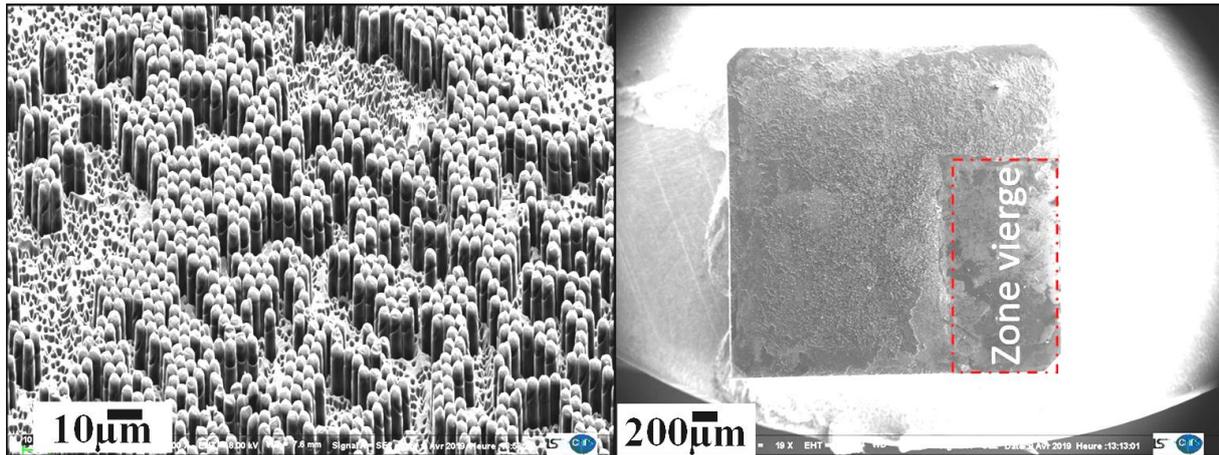


Figure IV.23: image MEB de l'échantillon AT1902M : à gauche micropiliers réalisés et à droite image de l'ensemble de l'échantillon, avec une zone vierge délimitée par des pointillés en rouge.

Le détachement des piliers s'est fait à l'aide d'une pointe en tungstène qui permet l'accroche des piliers par effet électrostatique ou par simple « grattage » de la surface avec une lame. Afin d'évaluer la qualité des nanopiliers réalisés par cette méthode et apprécier les caractéristiques des centres NV incorporés, le matériau a été analysé au LPA par résonance électronique de spin (ESR pour l'acronyme anglais de Electron Spin Resonance). Deux mesures préalables ont été effectuées sur cet échantillon : une première mesure sur la zone non structurée (bulk) et une autre sur un nanopilier décroché avec la pointe en tungstène. Les mesures sont présentées dans la **Figure IV.24**.

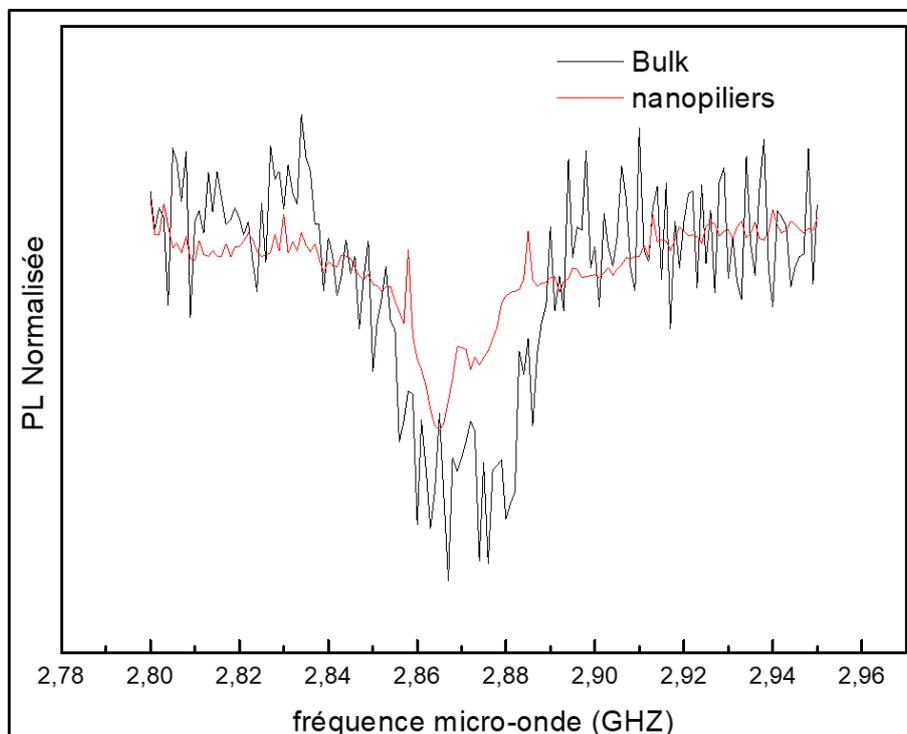
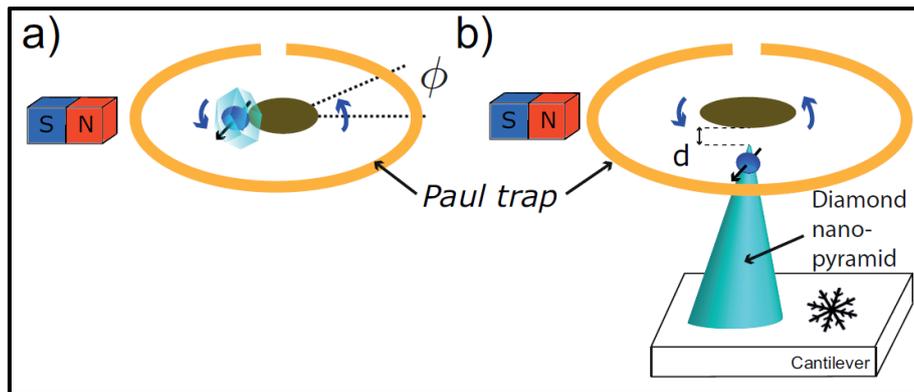


Figure IV.24: spectres ESR mesuré au LPA sur l'échantillon AT1902M : en noir surface non structurée, en rouge sur un nanopilier.

L'analyse du spectre ESR sur les deux régions a montré que les propriétés des centres NV produits ne sont pas détériorées par notre méthode de structuration. En effet, la résonance de spin en l'absence de champ magnétique appliqué, qui correspond à la transition  $|0\rangle \rightarrow |-1\rangle$  est visible pour des fréquences micro-onde de 2.87 GHz [247] et la largeur de raie reste quasi inchangée après structuration (<500 kHz sur le bulk et 350 kHz sur le pilier). Ce résultat encourageant tient en partie à la bonne qualité des couches isotopiquement purifiées, à la taille relativement grande des piliers (plusieurs microns) et à l'endommagement limité par la gravure sèche.

Par la suite, ces nanopiliers devront être injectés dans un piège ferromagnétique appelé « Paul trap » qui les retient en lévitation [246]. Ce piège est constitué d'une boucle de fil métallique dans lequel circule un courant. Le système est relié à un banc de mesure ESR qui permettra ainsi de remonter aux propriétés de spin des centres colorés et en particulier le temps de cohérence (voir la **Figure IV.25**).



*Figure IV.25: schéma du principe du système de mesure ESR utilisé au LPA. Configuration dans laquelle l'échantillon (ici un nanodiamant) est directement injecté dans le piège et lévite à l'intérieur (a), configuration avec une pointe diamant qui est approché du piège et qui lévite à proximité (b). Schéma issu de la référence [246].*

En plus des centres NV qui sont très largement étudiés, commencent à émerger des familles de centres colorés dans le diamant basés sur des éléments du groupe IV dans le tableau périodique. Ces centres ont attiré l'attention en raison de leur structure symétrique conduisant à une émission élevée au niveau de la zéro-phonon line (ZPL) associée à une largeur d'émission très faible. Les plus connus sont les complexes silicium-lacune (SiV, 738 nm [56, 58-61]), germanium-lacune (GeV 602 nm [62-65]), étain-lacune (SnV 620 nm [66]) et plomb-lacune (PbV 552 nm [67, 68]) (cf. **Figure IV.26**).

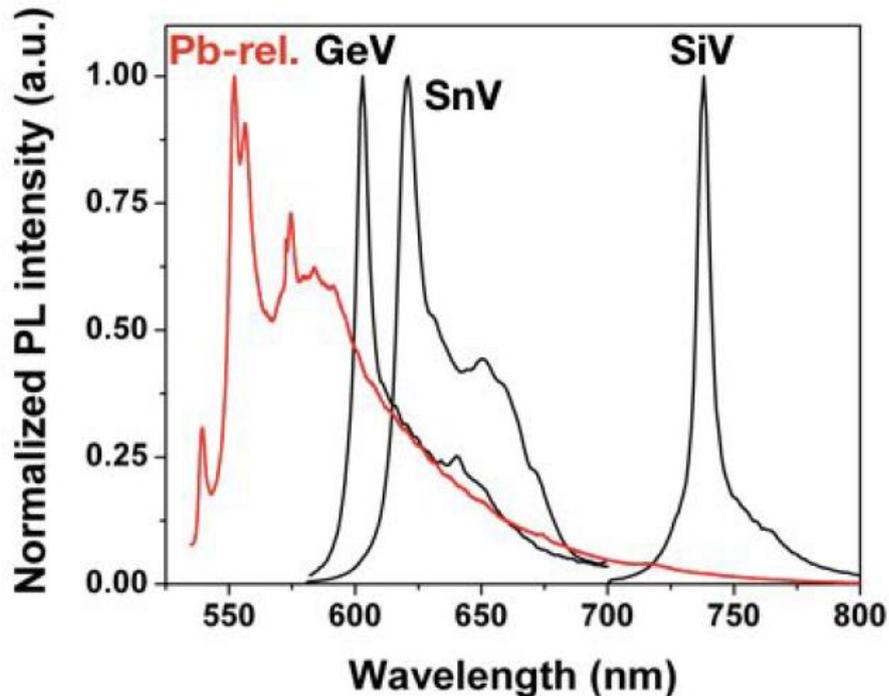


Figure IV.26: Spectres PL des différents complexes composés d'un métal du groupe IV du tableau périodique et une lacune de carbone dans la structure diamant [248].

Les deux premiers vont faire l'objet des paragraphes suivants de ce manuscrit.

### III.1.2. Centres SiV dans des nanopiliers

Comme décrit dans la partie 4 du chapitre I, grâce à son court temps de vie (1- 2,4 ns [249-251]) et sa forte luminescence (70% de sa luminescence est basée dans la ZPL [144]), le centre SiV est souvent utilisé pour la fabrication de source de photons uniques pour les mémoires quantiques [157-159] et pour l'imagerie *in vivo* des cellules et des neurones par l'implantation de nanodiamant dopés SiV [160, 161]. Récemment des études ont rapporté l'amélioration des propriétés de ces centres ( $T_2$ , efficacité de collection) par l'utilisation de structures photoniques telles que les nanopiliers [144, 174].

Pour étudier l'efficacité des nanostructures créées par notre méthode dans l'incorporation des centres SiV, nous avons mesuré l'intensité du pic SiV<sup>-</sup> (737 nm) entre deux zones : une zone A recouverte de piliers et une zone B sans piliers sur l'échantillon SCD200\_1. Nous avons également effectué un mapping Raman du pic diamant pour comparer la qualité cristalline entre les deux zones (cf. **Figure IV.27**). Il est nécessaire de rappeler que dans ce dépôt aucune source de silicium n'a été utilisée, ce qui signifie que toutes les impuretés de silicium présentes dans ces films proviennent soit de la gravure de la cloche de la chambre de dépôt qui est en quartz par le plasma, soit des résidus des billes de silice qui sont restées à la surface de l'échantillon (même si une étape de gravure ICP de la silice a été faite) et qui se réincorporent dans les films lors de la reprise de croissance.

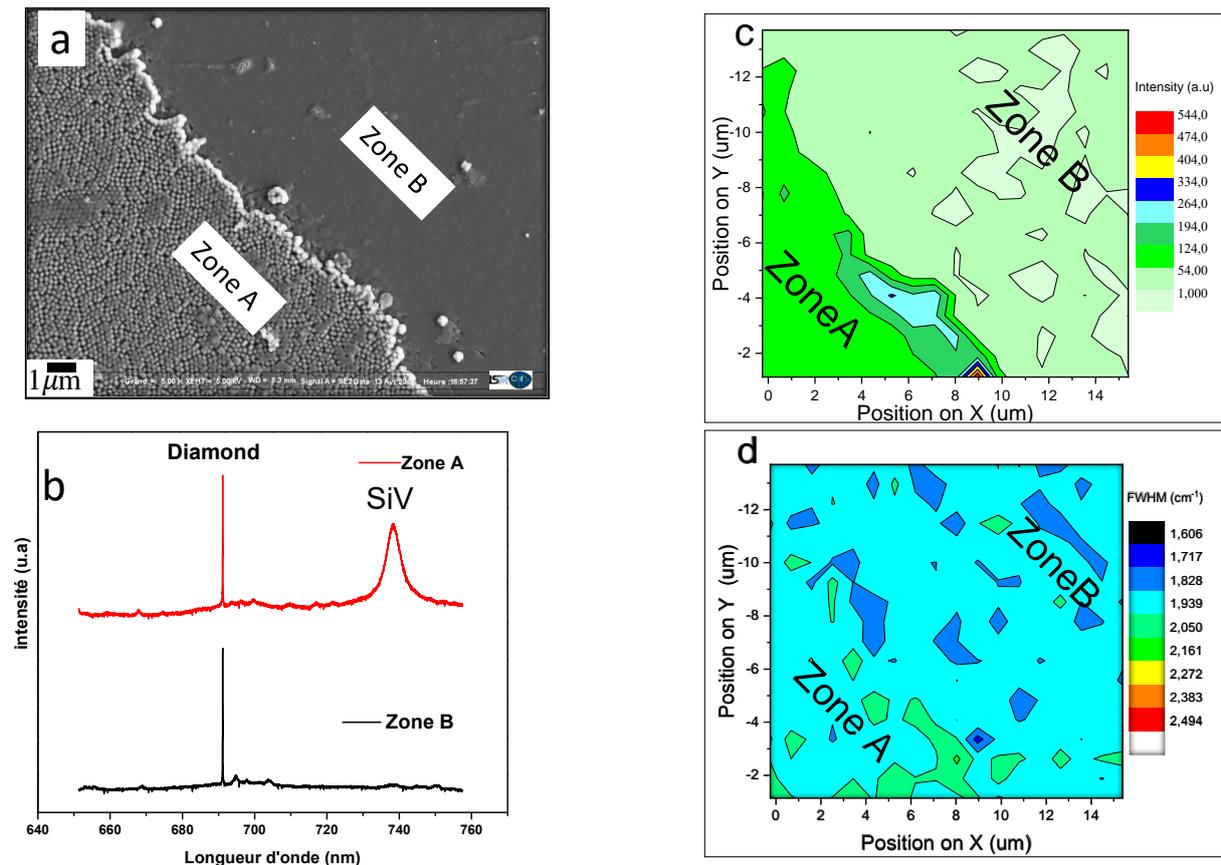


Figure IV.27: image MEB des deux zones A (avec piliers) et B (sans piliers) de l'échantillon SCD200\_1 (a). Spectres Raman mesurés sur les deux zones A (en rouge) et B (en noir) (b). Mapping Raman de l'intensité du pic SiV (737 nm) (c) et la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic diamant ( $1332\text{ cm}^{-1}$ ) (d).

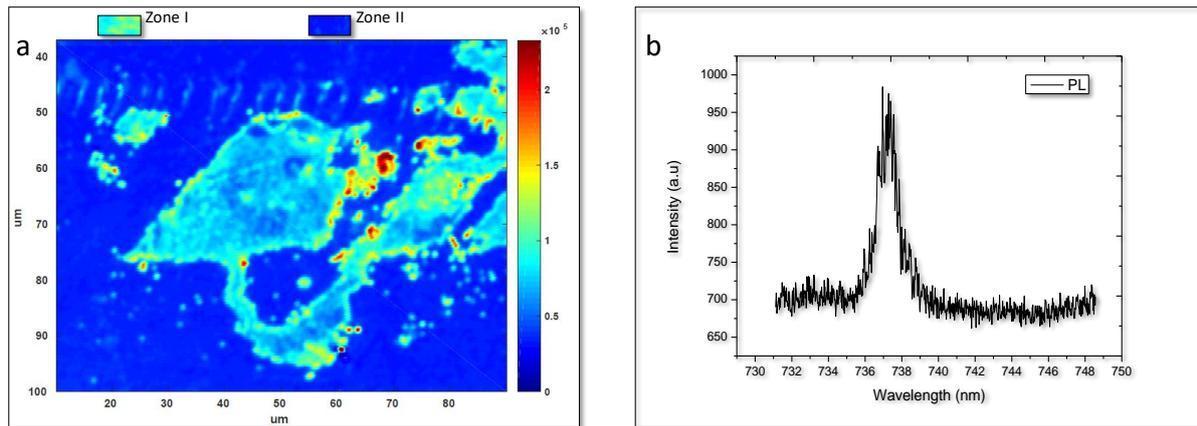
La comparaison de l'intensité du pic SiV entre la zone nanostructurée et la zone vierge montre que l'incorporation de ces centres est plus importante jusqu'à 3 fois plus importante dans la première (cf. **Figure IV.27 (b)** et **Figure IV.27 (c)**). Ainsi, ces nanopiliers favorisent l'incorporation de ces impuretés dans le diamant. Cet effet est peut-être produit par l'apparition de faces plus favorables à l'incorporation des atomes de silicium sur les parois des piliers.

Par ailleurs, l'analyse Raman du pic diamant entre les deux zones (cf. **Figure IV.27 (d)**) montre que la largeur à mi-hauteur du pic à  $1332\text{ cm}^{-1}$ , indicateur de la qualité cristalline, est similaire, ce qui démontre que notre méthode de nanostructuration ne détériore pas les couches déposées.

Une cartographie fine de l'intensité du pic à 737 nm a ensuite été effectuée au LPA-ENS au moyen d'un microscope confocal de photoluminescence à température ambiante (voir **Figure IV.28 (a)**). Ces mesures ont confirmé l'incorporation préférentielle des centres SiV dans les nanopiliers. Ce même résultat a déjà été observé par *Felgen et al.* [174] qui ont observé une incorporation préférentielle dans des nanopiliers de diamant monocristallin après une reprise de croissance sur un échantillon monocristallin structuré en nanopiliers et recouvert d'un polymère à base de silice nommé PHPS (Perhydropolysilazane). Leur étude a démontré que les

atomes de silicium provenant de la réaction du PHPS sous plasma s'incorporent dans la couche diamant lors de la reprise de croissance avec une forte préférence pour les zones structurées.

Des mesures de PL à température cryogénique (9 K) sur la zone couverte de piliers (zone I) (cf. **Figure IV.28 (b)**) ont également été effectuées. Malheureusement, ces mesures n'ont pas permis d'apprécier la structure électronique fine de ces centres et l'obtention des quatre raies optiques attendues pour les centres  $\text{SiV}^-$  [166, 252]. Cela est peut-être dû à la densité trop élevée de centres  $\text{SiV}^-$  dans la zone structurée ou à la présence de contraintes dans le matériau.



**Figure IV.28:** mapping PL du pic  $\text{SiV}$  à 737 nm à température ambiante après reprise de croissance (zones I et II respectivement avec et sans piliers) (a). Spectre PL du pic 737 nm à température cryogénique (9K) mesuré au-dessus de la zone I (b).

### III.1.3. Centres GeV

Ces dernières décennies, une attention particulière est portée sur le centre GeV. En effet, de récentes études ont montré des efficacités d'émission et un domaine d'absorption de ce centre très supérieur à celui du centre  $\text{SiV}$ , propriétés très utiles pour le couplage et la fabrication de guides de photons à base de centres colorés [165]. De plus la sensibilité de sa ZPL à la température le positionne comme un candidat idéal pour la fabrication de dispositifs de mesures de température pour des applications biomédicales [163]. Néanmoins, seulement quelques études ont rapporté la production de ces centres. En effet, contrairement au centre  $\text{SiV}$ , le GeV dans le diamant reste difficile à produire à cause de la difficulté d'incorporation du germanium dans la maille diamant, lié probablement en partie à la grande taille de l'atome de germanium (125 pm contre 110 pm pour le silicium) mais également à la difficulté de former ces centres du fait de la faible énergie de liaison reliant les deux atomes (Ge et C) (238 KJ/mol pour la liaison C-Ge contre 318 KJ/mol pour la liaison C-Si [253]).

Dans cette partie nous présentons deux méthodes d'incorporation de germanium dans le diamant : l'une utilisant une source solide en proximité du film pendant la croissance, l'autre en déposant une fine couche de Ge à la surface du film de diamant avant reprise de croissance.

### Dopage par une source solide de Ge

La méthode de dopage par une source solide consiste à déposer un wafer de germanium (d'environ 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  de surface) à côté de l'échantillon de diamant pendant la croissance CVD, ce qui permet d'introduire dans la phase gazeuse des atomes de Ge par gravure de ce wafer par le plasma. La croissance a été effectuée sur un échantillon CVD structuré en réseau de piliers de 15  $\mu\text{m}$  de hauteur, l'utilisation de ces nanopiliers ayant pour but d'augmenter l'incorporation de l'atome de Ge dans la maille diamant. Les conditions de croissance ont été choisies de façon à minimiser la vitesse de croissance afin de favoriser l'incorporation des atomes de Ge dans les piliers avant leur couverture totale.

Le schéma de la **Figure IV. 29** présente les différentes étapes de fabrication de l'échantillon et les conditions de croissance utilisées à chaque étape sont illustrées dans le **Tableau IV.4**.

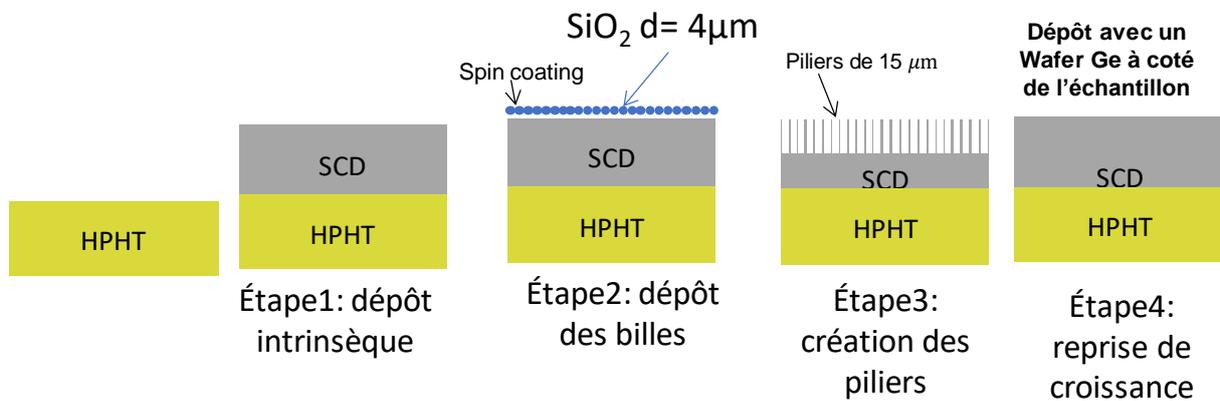


Figure IV. 29 : schéma du procédé de fabrication de l'échantillon LM\_GeV01.

Étapes	Pression (mbar)	Puissance micro-onde (W)	Température (°C)	% CH <sub>4</sub>	Temps (h)
Étape 1 : dépôt intrinsèque	200	3000	900	5	7
Étape 4 : reprise de croissance	75	1400	850	2	3

Tableau IV.4 : Conditions de croissance utilisées dans les deux étapes de dépôt CVD.

L'analyse Raman/PL de l'échantillon LM\_GeV01 (cf. **Figure IV.30**) montre la présence de centres GeV incorporés dont la luminescence correspond au pic d'émission à 602,8 nm. Le spectre montre également la présence de centres SiV<sup>-</sup> (738 nm) pouvant provenir du fait de la

gravure plasma des parois en quartz de la chambre de dépôt ou des résidus de billes de silice ayant résisté à la gravure RIE-ICP.

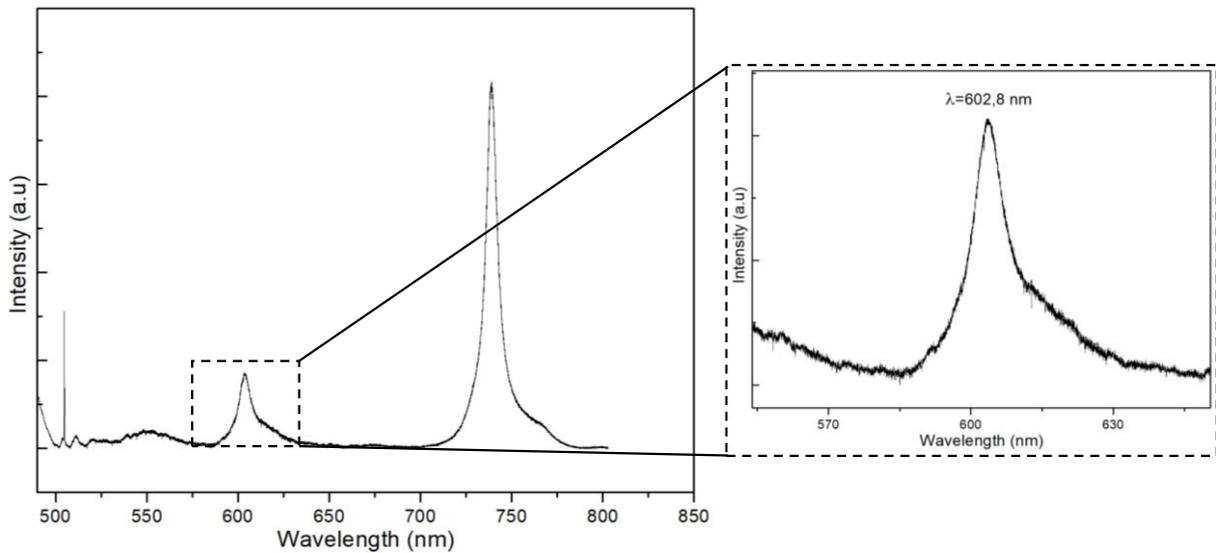


Figure IV.30: Spectre Raman/PL de l'échantillon LM\_GeV01 obtenu par excitation laser à 473nm.

Afin d'évaluer l'efficacité des nanostructures sur l'incorporation de Ge lors du dépôt, nous avons effectué une cartographie de l'intensité du pic GeV (602.8nm) sur une surface contenant des piliers. Le résultat de l'analyse est présenté sur la **Figure IV.31**.

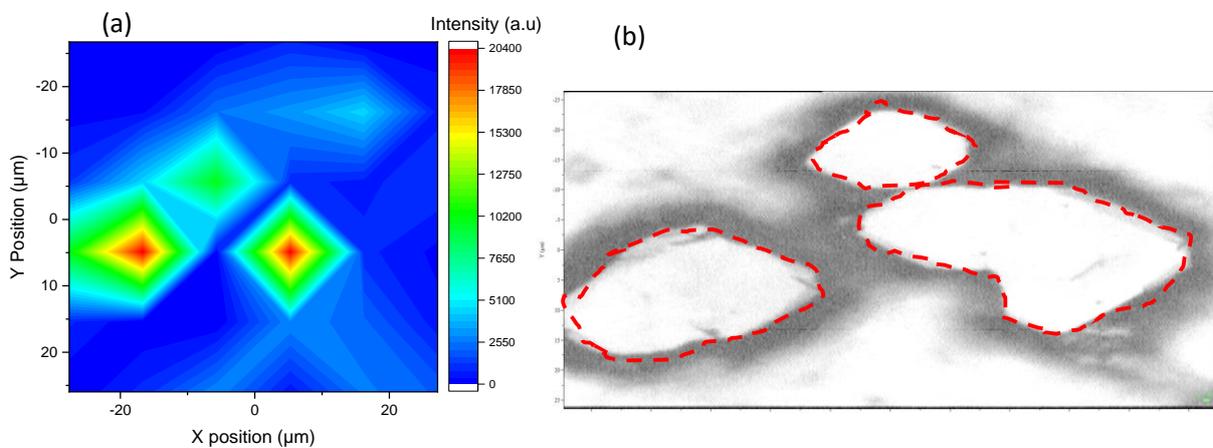
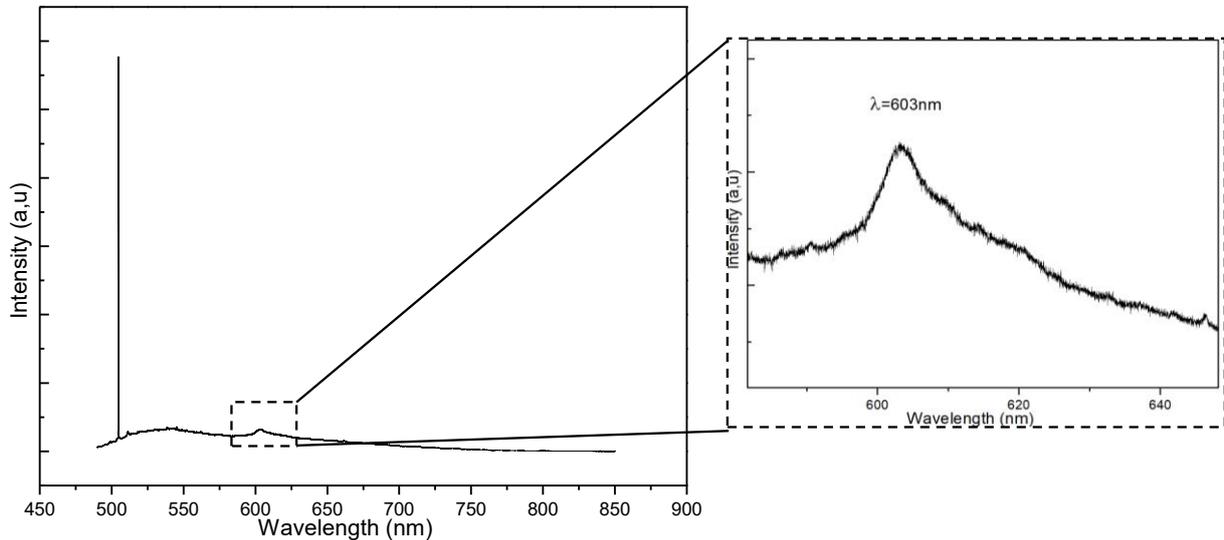


Figure IV.31: Cartographie de l'intensité d'émission du pic GeV (602 nm) sur une zone de l'échantillon LM\_GeV01 contenant des micropiliers à l'issue de la reprise de croissance en présence d'une source solide de germanium (a). Image de la zone analysée. Les contours des piliers sont délimités par des pointillés de couleur rouge (b).

Cette caractérisation montre que l'intensité du pic augmente dans les zones au-dessus des micropiliers. Cette intensité est multipliée par un facteur 4 à 5 quand on passe de la zone sans piliers à la zone au-dessus des piliers prouvant ainsi que la microstructuration de l'échantillon favorise la formation des centres GeV de manière similaire à ce qui avait été observé pour le SiV. Il s'agit à notre connaissance de la première démonstration de la synthèse de nanopiliers de diamant dopés par des centres GeV.

#### Dopage par dépôt d'une couche mince de Ge

Dans cette deuxième méthode, nous avons utilisé comme source d'atomes pour le dopage, une couche de 200 nm de germanium déposée par PVD à la surface d'un échantillon CVD ayant une épaisseur de 30  $\mu\text{m}$ . Nous avons ensuite effectué une reprise de croissance de 3 h à basse puissance (70 mbar, 1400 W) avec un mélange gazeux de 98 %  $\text{H}_2$  et 2 %  $\text{CH}_4$ . Cet échantillon a ensuite été analysé par spectroscopie Raman. Le spectre est présenté dans la **Figure IV.32**.



*Figure IV.32: spectre Raman de l'échantillon LM\_GeV02, obtenu après une reprise de croissance sur un échantillon recouvert d'une couche de 200 nm de Ge déposée par PVD.*

Il montre clairement la présence du pic de luminescence localisée à 602 nm caractéristique des centres GeV dans le diamant même si celle-ci est moins intense que dans l'échantillon précédent. Cela permet de valider cette méthode de dopage qui est, à notre connaissance, une première. De par sa simplicité de mise en œuvre et sa versatilité, cette méthode peut ouvrir de nouvelles portes pour de futures applications des centres GeV, mais également pour d'autres centres tels que le SnV et PbV, en remplaçant la couche germanium par des couches d'étain ou de plomb.

#### **IV. Macrostructuration de la surface du diamant par perçage laser**

Comme décrit dans le chapitre I de ce manuscrit, la technique de réduction de la densité des dislocations dans le diamant CVD par la reprise de croissance sur substrats ajourés est inspirée des techniques dites ELOG déjà appliquées sur les matériaux semiconducteurs tels que le GaN et l'AlN) [122, 125, 126]. L'utilisation de cette méthode sur un échantillon monocristallin ajouré a permis d'obtenir des surfaces de diamant avec une densité de dislocation de l'ordre de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  [117]. Cette valeur constitue à l'heure actuelle la plus faible densité de dislocation obtenue en partant d'un substrat HPHT standard. L'avantage de cette méthode

réside dans sa facilité de mise en œuvre. En effet, cette technique nécessite une seule étape de structuration réalisée par perçage laser.

#### **IV.1. Principe et objectifs**

Le principe de la technique, consiste à réduire les dislocations primaires qui se propagent à partir du substrat en modifiant leur direction de propagation de manière à ce qu'elles émergent sur une surface latérale du substrat. Pour ce faire, un espace vide de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  est créé dans le substrat de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ . Cet espace sert à réduire au maximum la surface initiale du substrat tout en permettant, en utilisant des conditions de croissance favorisant la croissance latérale, de le recouvrir à l'issue de la croissance [117, 254]. L'espace vide est créé par découpe laser (voir le schéma dans la **Figure IV.33**). À l'issue d'une croissance de  $600 \text{ }\mu\text{m}$ , un plasma de gravure permettant de révéler les dislocations a montré que dans la zone de l'échantillon au-dessus du substrat présentait une densité de dislocation de  $8 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  alors que celle située au centre de l'échantillon ne présentait qu'une densité de  $10^3 \text{ cm}^{-2}$  montrant ainsi l'efficacité de la méthode (cf. **Figure IV.33 (c) et (d)**).

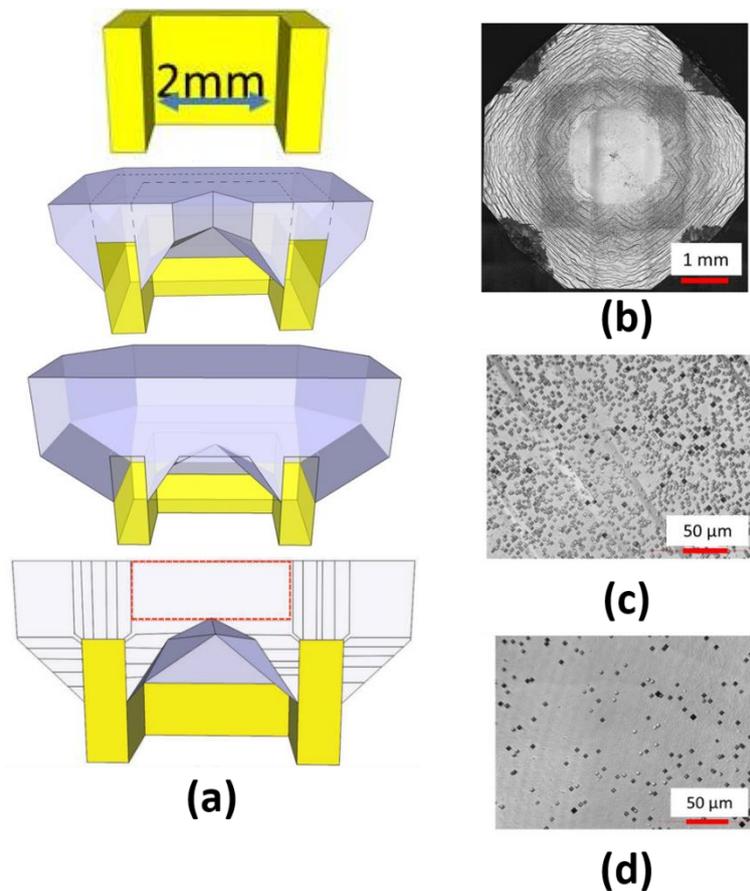


Figure IV.33: schéma du principe de la méthode de croissance sur substrats ajourés (a). Images au microscope optique laser de la surface de la couche CVD après le traitement de gravure pour révélation des dislocations : vue d'ensemble (b), région au-dessus du substrat (c), région centrale où la croissance latérale a eu lieu (d).

L'objectif de cette partie de mon travail est la mise en œuvre et l'évaluation de l'efficacité de cette méthode pour la réduction de la densité de dislocations dans des films de diamant hétéroépitaxié autosupportés. En raison de la faible disponibilité de ce type d'échantillons dans le projet DiamWafel, nous avons réalisé les tests d'évaluation sur des substrats hétéroépitaxiés de 10x10 mm<sup>2</sup> commercialisés par l'entreprise allemande Audiatic.

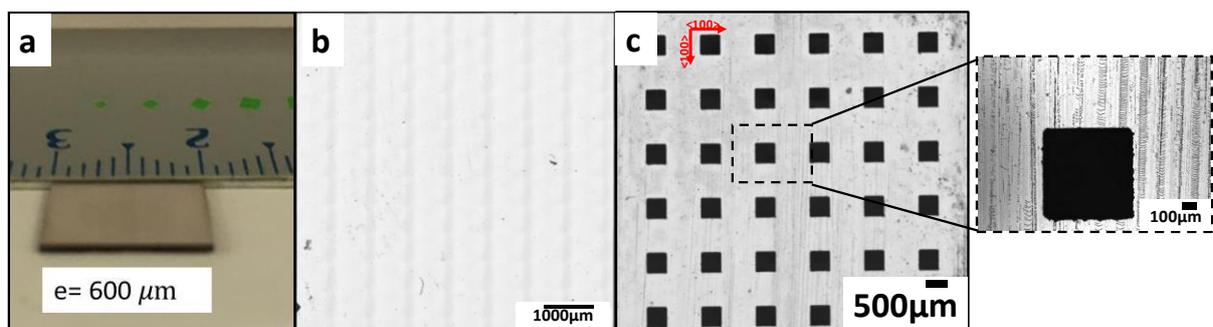
Les dimensions attendues en termes de substrats hétéroépitaxiés étant supérieures à celle des substrats monocristallins classiques, la reprise de croissance sur un substrat ajouré avec un seul trou n'est pas envisageable. En effet, pour un substrat hétéroépitaxié de 10 ×10 mm<sup>2</sup> la formation d'un trou de 9 ×9 mm<sup>2</sup> nécessiterait la croissance d'un film de 4500 μm demandant plus de 200h de croissance pour combler tout l'espace vide, compte-tenu des vitesses de croissance latérale obtenues. Nous avons donc opté pour la réalisation d'un réseau de trous micrométriques de 500×500 μm<sup>2</sup> compatible avec des temps de dépôt raisonnables. Les faces latérales de ces trous sont alignées avec les faces latérales de l'échantillon qui correspondent à une direction <100>.

## IV.2. Évaluation de la qualité des substrats macrostructurés

L'usinage du réseau de trous sur le substrat Audiatec a été effectué par découpe laser. À l'issue de cette préparation, les substrats ont été traités par gravure ICP d'une part, pour éliminer les dommages induits par le laser sur les faces latérales des trous, et d'autre part pour enlever la couche endommagée pendant l'étape de polissage [116, 120, 121].

L'état de surface des échantillons a été observé par microscopie confocale laser et leur qualité a été évaluée à l'aide de la microscopie Raman. Nous présentons ici, un ensemble de caractérisations effectuées sur cet échantillon noté Audiatec 1.

Les images par microscopie laser illustrées dans la **Figure IV.34** montrent que les substrats utilisés ont une surface présentant une rugosité moyenne estimée à  $0,9 \mu\text{m}$  (valeur moyenne mesurée sur 10 carrés de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  de surface chacun). Néanmoins, la gravure ICP a révélé la présence de traces de polissage profondes (environ  $150\text{nm}$ ) sur l'ensemble de la surface du substrat (cf. **Figure IV.34 (c)**) qui contribue à la forte valeur de rugosité.



*Figure IV.34: images du substrat Audiatec 1 : image optique (a), image au microscope laser à balayage de la surface du substrat (b). Image après usinage laser (c). L'encadré de la figure met en évidence des traces de polissages sur l'ensemble de la surface.*

Pour estimer la qualité cristalline des substrats et choisir le côté sur lequel la reprise de croissance sera faite, les deux faces du substrat ont été analysées par spectroscopie Raman (voir la **Figure IV.35**). On remarque que la qualité cristalline est légèrement meilleure sur l'une des 2 faces. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic diamant est de  $3,11 \text{ cm}^{-1}$  sur une face alors que sur l'autre elle est de  $4,78 \text{ cm}^{-1}$ . L'élargissement du pic peut être dû à la présence de défauts tels que des dislocations qui, sur ce type de matériau, tendent à se réduire avec l'épaississement de la couche diamant [98]. Nous avons donc supposé que la première face est la face côté croissance et la seconde celle côté substrat. Dans la suite de ce manuscrit nous allons noter la première face, face avant et la deuxième face, face arrière.

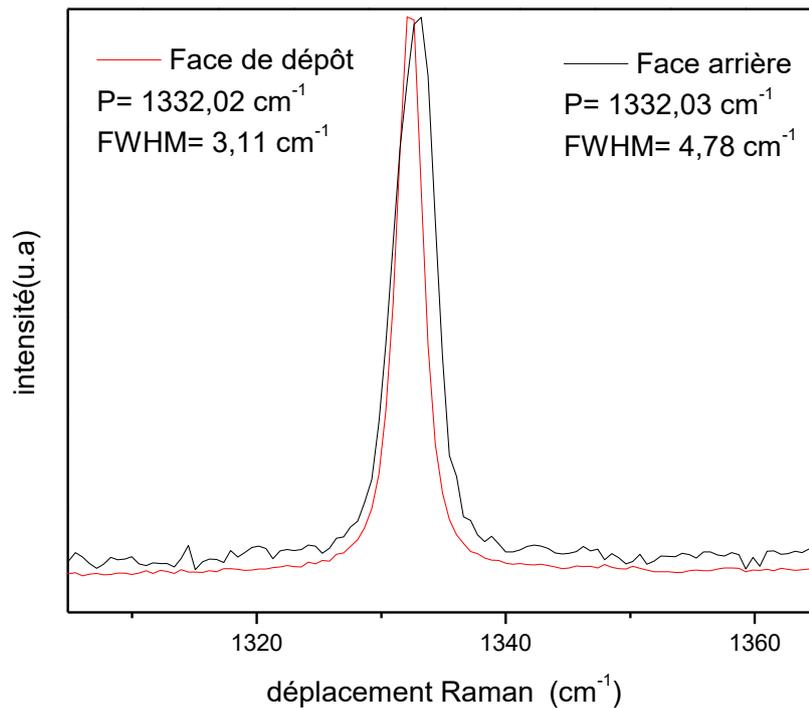


Figure IV.35: Spectre Raman du substrat Audiatec 1

Pour se placer dans les conditions optimales de dépôt, la croissance sera faite sur la face avant. Nous avons donc estimé la densité de dislocations émergeant sur cette face en utilisant un traitement de révélation par gravure plasma  $H_2/O_2$  (96% / 4%). La **Figure IV.36** illustre une image de l'échantillon après 10 min de gravure à une pression de 120 mbar, une puissance de 2000 W et une température de 620 °C. La densité des dislocations a été alors estimée à  $8 \times 10^7$   $cm^{-2}$ . Cette valeur est proche de la valeur obtenu sur ce matériau épais ( $4 \times 10^7$   $cm^{-2}$ ) [58].

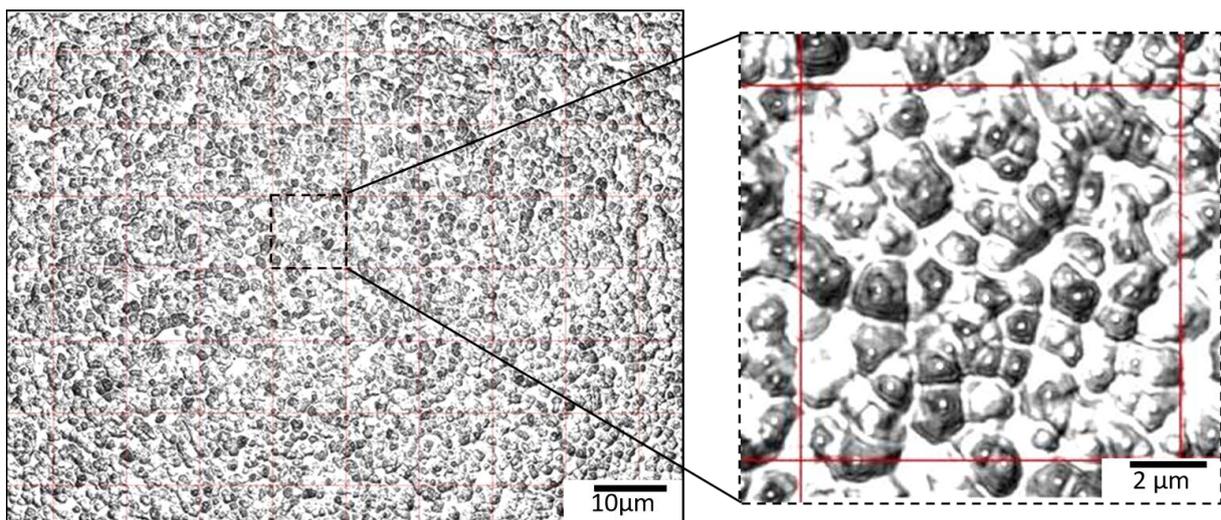


Figure IV.36: image de l'échantillon Audiatec 1 après l'étape de révélation des dislocations.

Enfin, le substrat a été observé au microscope optique sous polariseurs croisés (cf. **Figure IV.37**) et cette observation a montré que les dislocations ont une orientation particulière peut-

être due à la désorientation de 5° des substrats de départ classiquement utilisés par le fournisseur [255].

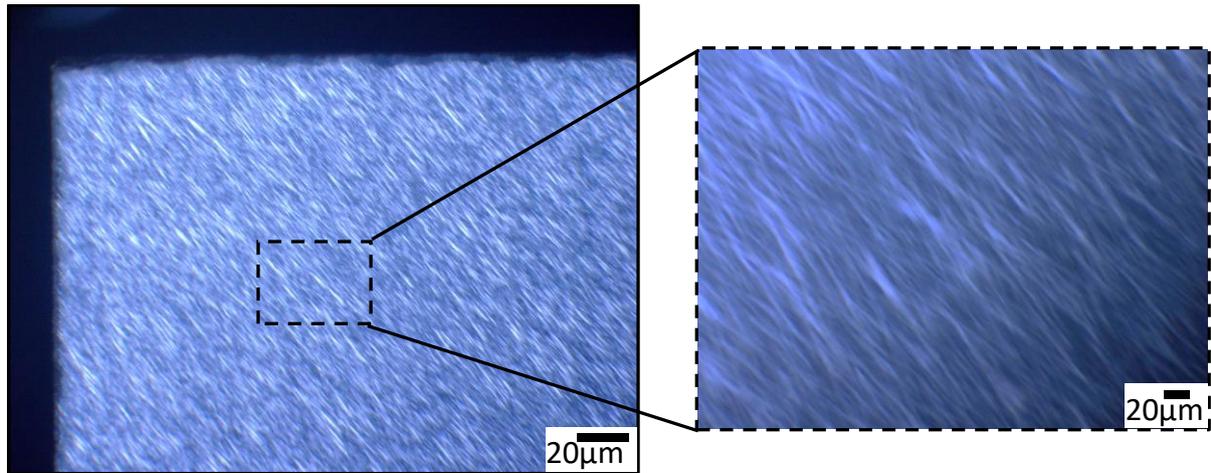


Figure IV.37: image par biréfringence du substrat Audiatic 1 avant dépôt (a). Image agrandie d'une zone de l'échantillon (b).

### IV.3. Croissance de diamant sur substrat macrostructurés

La reprise de croissance sur l'échantillon Audiatic 1 a été effectuée à une pression de 170 mbar, une puissance micro-onde de 2600 W et un mélange gazeux  $H_2/CH_4$  contenant 5 % de méthane. La température du dépôt a été fixée à 870 °C pendant toute la durée de la croissance. Un film de 600 µm a ainsi été obtenu après 140 h de dépôt.

La morphologie et la qualité cristalline du film déposé ont été analysées par microscopie laser et spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés dans la **Figure IV.38**.

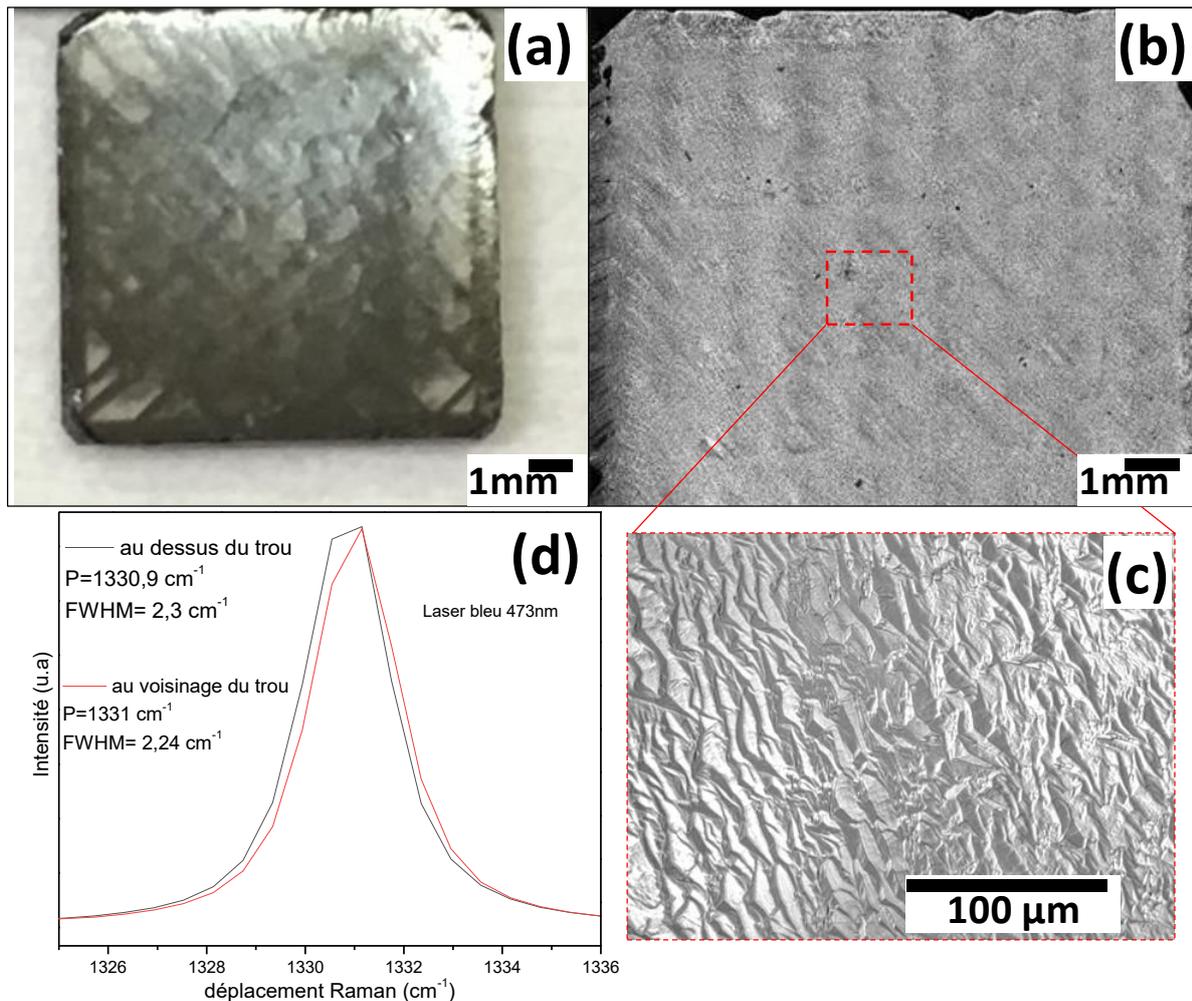


Figure IV.38: image optique de l'échantillon Audiatec 1 après 140 h de croissance (a). Image au microscope laser de cet échantillon (b). Cliché élargi d'une zone de l'échantillon (c). Spectres Raman mesurés au-dessus et au voisinage d'un trou (d).

L'image optique (cf. **Figure IV.38 (a)**) montre que tous les trous ont été recouverts et que le film est maintenant continu. La morphologie de surface présente un aspect lisse (voir **Figure IV.38 (b)** et **(c)**) proche de celui d'un film de diamant monocristallin d'une épaisseur comparable. La rugosité moyenne de surface est de 132 nm. La bonne qualité cristalline de cette couche a été validée par des largeurs à mi-hauteur des pics diamant mesurés sur différentes zones de l'échantillon (cf. **Figure IV.38 (d)**) de 2,24 et 2,3 cm<sup>-1</sup> selon que l'on se trouve sur la zone de croissance latérale (au-dessus du trou) et sur la zone de croissance normale (entre les trous). Ces valeurs sont proches des valeurs mesurées habituellement sur des films monocristallins. Les décalages des pics indiquent des contraintes en compression de 0,78 GPa dans les zones entre les trous et 0,84 GPa dans les zones au-dessus des trous.

#### IV.4. Évaluation de l'effet de la macrostructuration sur la présence de défauts

Pour évaluer l'impact de cette méthode sur la densité de dislocations, nous avons effectué un plasma de gravure de 20 minutes pour les révéler (**Figure IV.39**). Des motifs de gravure sont apparus sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Les densités de dislocations ont été estimées à  $4.5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  sur les zones de croissance normales (entre les trous) alors que dans les zones de croissance latérales (au-dessus des trous), cette valeur est plus élevée et atteint  $6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ . Ce résultat est ainsi en contradiction avec l'effet attendu.

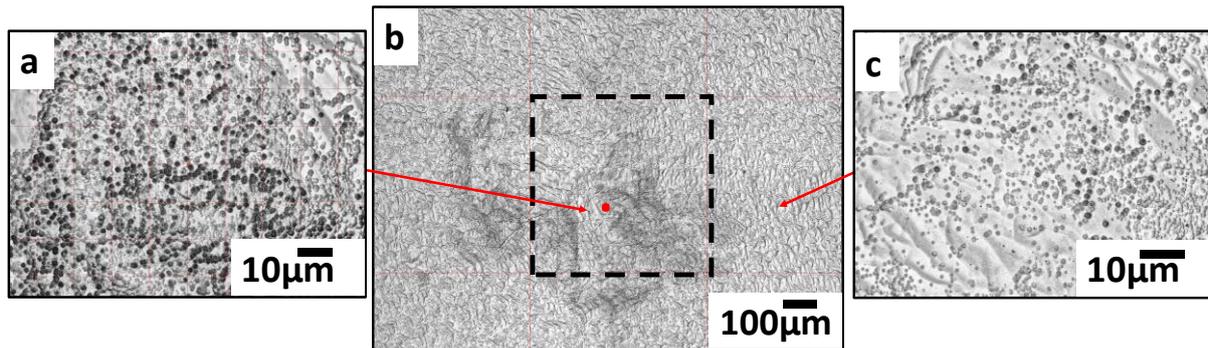


Figure IV.39: images au microscope laser de la surface de l'échantillon Audiatec 1 après traitement pour révélation des dislocations. Région au-dessus d'un trou (a). Vue d'une zone autour d'un trou (b), les contours initiaux du trou sont indiqués en pointillés noirs. Région au voisinage d'un trou (c).

Pour essayer de comprendre ce résultat, nous avons imagé la photoluminescence du film au DiamondView™ et nous avons également tracé une cartographie de la position du pic diamant et de sa largeur à mi-hauteur sur une région couvrant quatre trous.

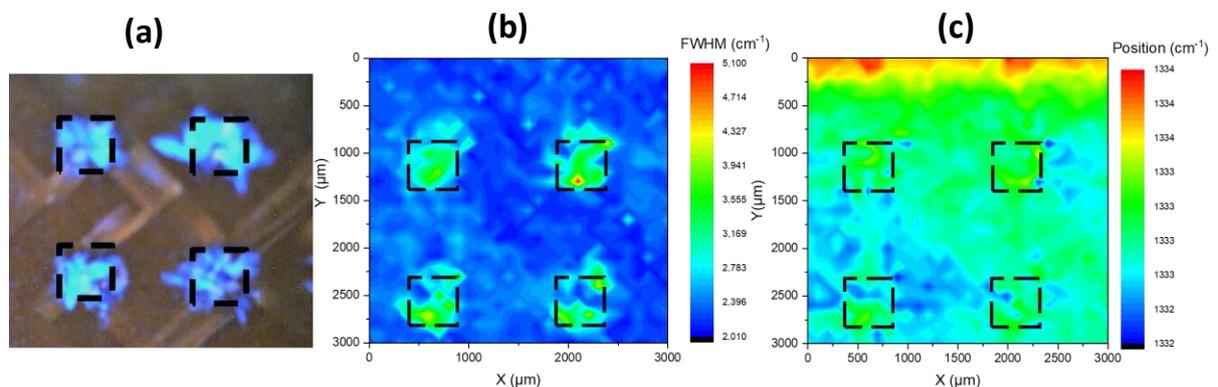


Figure IV.40: image en photoluminescence DiamondView™ d'une zone couvrant 4 trous de l'échantillon (a). Mapping des largeurs à mi-hauteur (b) et des positions (c) des pics diamant mesurés sur cette zone. Excitation avec un laser bleu 473 nm. Les carrés en traits noirs indiquent les contours initiaux des trous.

L'image DiamondView™ de l'échantillon Audiatec 1 (cf. **Figure IV.40 (a)**) présente une forte luminescence bleue concentré dans les zones de croissance latérale c'est-à-dire à l'intérieur des trous. Cela traduit la présence de fortes contraintes dans ces régions. Ceci est confirmé par la cartographie des largeurs à mi-hauteur et des positions du pic diamant mesurées sur cet échantillon (cf. **Figure IV.40 (b) et (c)**), où on voit un décalage du pic et son

élargissement dans les zones au-dessus des trous. En effet, des largeurs à mi-hauteur pouvant aller jusqu'à  $4 \text{ cm}^{-1}$  et des décalages de  $0,5$  à  $1,5 \text{ cm}^{-1}$  (ce qui représente des contraintes de  $0,26$  à  $0,78 \text{ GPa}$ ) ont été relevés dans ces zones.

Pour essayer d'identifier l'origine de ces contraintes, nous avons réalisé un deuxième échantillon (noté Audiatec 2) sur lequel un réseau de trous identique a été réalisé. Les conditions de croissance ont été conservées excepté la durée qui a été diminuée de manière à pouvoir observer le processus de croissance à l'intérieur des trous avant leur recouvrement total.

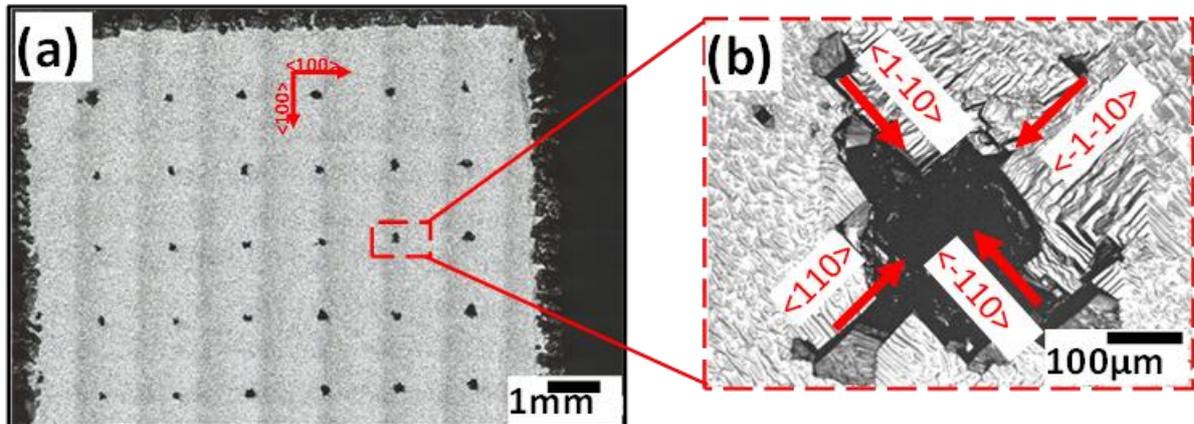


Figure IV.41: images au microscope Laser de l'échantillon Audiatec 2 après dépôt d'une couche CVD de  $100 \mu\text{m}$  : vue d'ensemble (a), cliché élargi d'un trou (b). L'image élargie montre une croissance avec un profil en dents de scie.

Les images obtenues au microscope confocal laser sur ce film montrent que lors de la reprise de croissance, le diamant à l'intérieur des trous croît avec un profil en dents de scie qu'on peut apercevoir plus finement sur l'image agrandie de cette zone (**Figure IV.41 (b)**). Ce profil est lié à l'avancement des secteurs de croissance selon les directions  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle -1-10 \rangle$ ,  $\langle -110 \rangle$  et  $\langle 1-10 \rangle$  au cours de la croissance. La rencontre de ces secteurs est probablement à l'origine des contraintes observées.

Afin de limiter la formation de ce profil en dents de scie, nous avons préparé un nouveau substrat (Audiatec 3) avec le même réseau mais avec les faces latérales orientées selon les directions  $\langle 110 \rangle$  comme l'illustre la **Figure IV.42 (a)**.

La reprise de croissance a été réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées dans le dépôt précédent (Audiatec 2). Nous avons ainsi arrêté la croissance avant la fermeture complète des trous pour observer leur profil. L'épaisseur de la couche déposée est de  $390 \mu\text{m}$  pour un temps de dépôt de 95 h.

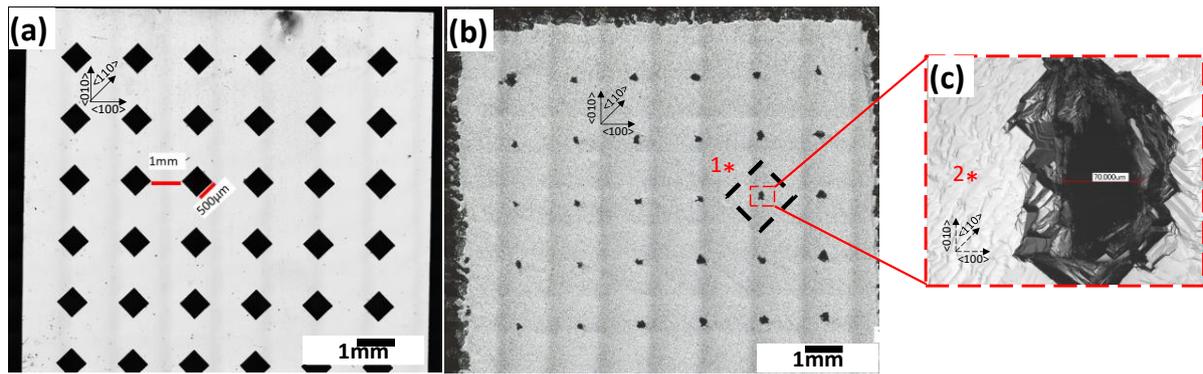


Figure IV.42 : image de microscopie confocale laser du substrat Audiatec3 après la découpe laser (a) et du film obtenu après croissance (b). Le carré en pointillés noirs indique les contours initiaux du trou. Image en microscopie confocale laser agrandie d'une zone autour d'un trou après la reprise de croissance (c).

Sur la **Figure IV.42 (b)**, on peut observer que la morphologie obtenue est proche de celle du diamant monocristallin. L'image élargie de la zone autour d'un des trous montre que le profil en dents de scie ne s'est pas formé avec cette géométrie des trous. Pour comparer la qualité de la couche diamant obtenue au voisinage d'un trou et celle obtenue entre les trous initiaux, nous avons reporté les spectres Raman correspondants à ces deux zones (point 1 et 2 sur la **Figure IV.43 (b)** et **Figure IV.43 (c)**).

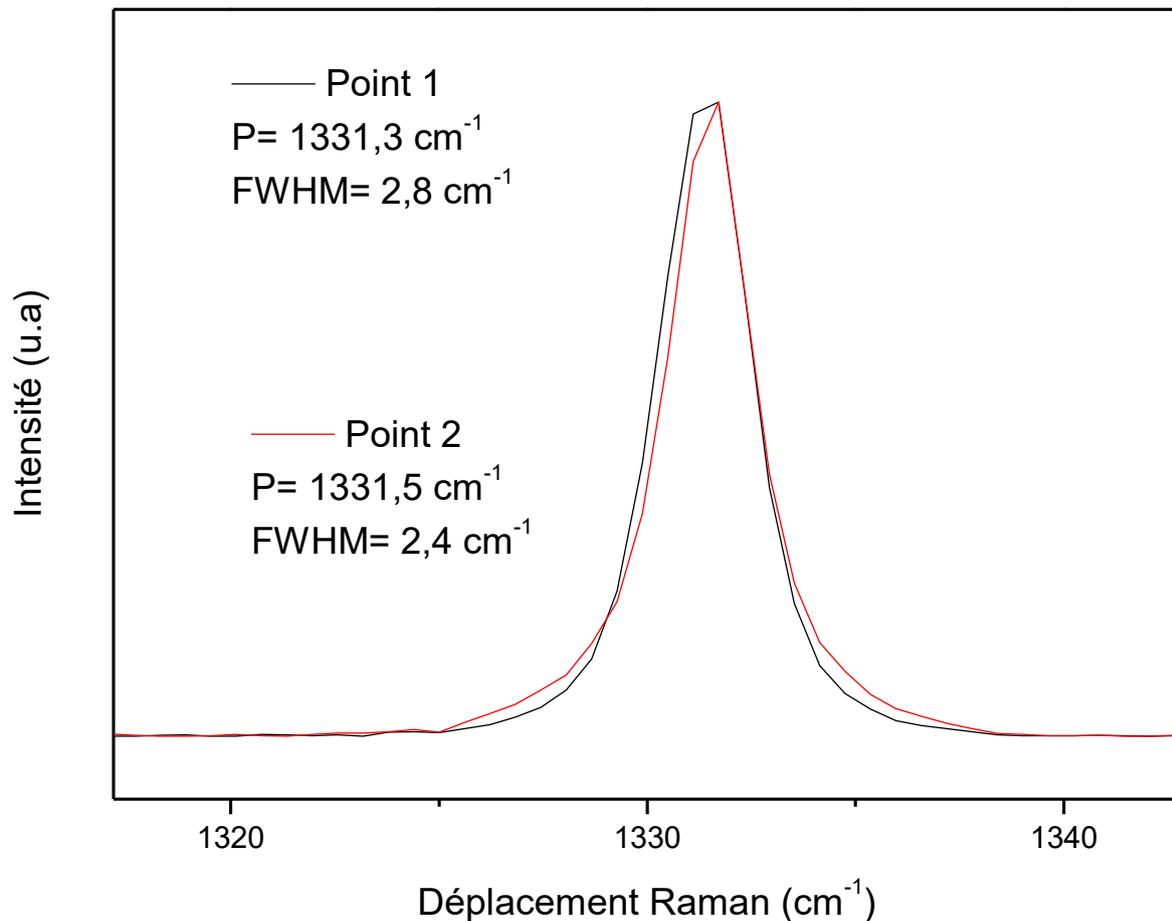


Figure IV.43 : spectres Raman de deux zones de l'échantillons Audiatec 3.

Les largeurs à mi-hauteur des pics diamant sont quasi comparables, de même pour la position de ces pics ce qui tend à montrer que l'on a ainsi limité les contraintes au voisinage du trou.

Pour estimer l'efficacité de cette nouvelle configuration sur la réduction de la densité de dislocations, nous avons effectué un traitement de révélation de 20 min par gravure  $H_2/O_2$ .

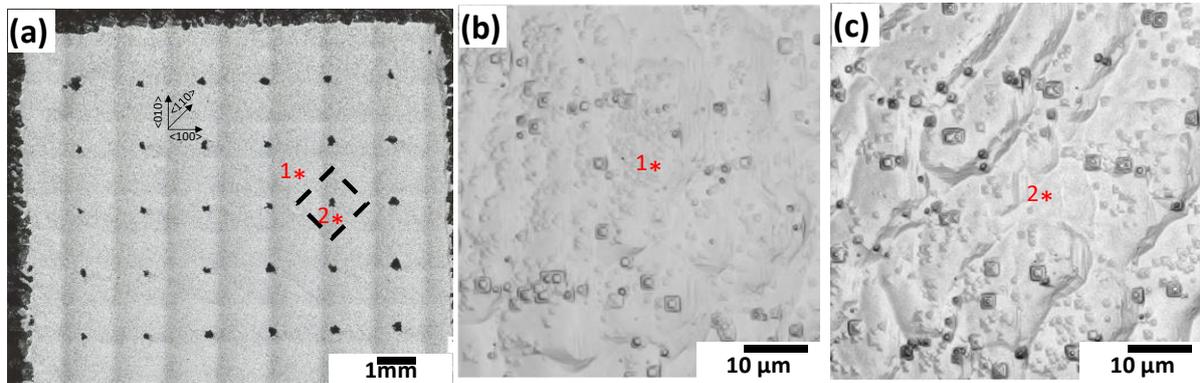


Figure IV.44 : image au microscope laser du dépôt Audiatec 3 après le traitement de révélation. Vue d'ensemble (a). Vue d'une zone de croissance normale (b) et d'une zone de croissance latérale (c) (respectivement points 1 et 2 sur la figure (a)).

La densité de ces dernières n'a malheureusement pas été réduite au voisinage des trous puisqu'une valeur de  $4 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  (cf. **Figure IV.44 (c)**) été estimée dans cette zone contre une valeur de  $5 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$  dans les régions éloignées du trou (**Figure IV.44 (b)**). Cela indique que malgré l'utilisation des trous orientés selon  $\langle 110 \rangle$  conduisant à une diminution des contraintes au-dessus du trou, la densité de dislocations n'a pas été réduite.

Ce résultat nous amène à penser que le phénomène de déviation des dislocations et leur élimination par croissance latérale n'est pas seulement gouverné par l'orientation des motifs, mais que d'autres paramètres sont en jeu. Pour essayer d'interpréter ces résultats, nous les avons comparés à ceux obtenus précédemment dans notre équipe sur un substrat HPHT ajouré [117]. Une des différences fondamentales réside dans le rapport de la vitesse de croissance latérale ( $GR_{\text{lat}}$ ) sur la vitesse de croissance normale ( $GR_{\text{norm}}$ ) qui était dans ce cas-là de 2,5 alors qu'il n'est, dans le cas de la croissance sur substrat hétéroépitaxié, que de 0,8.

La vitesse de croissance latérale est ainsi inférieure à la vitesse de croissance normale, ce qui pourrait expliquer le fait que les dislocations ne sont pas déviées vers le centre du trou comme c'est le cas avec le diamant monocristallin.

Un moyen d'augmenter la vitesse de croissance latérale est de réduire le pourcentage du méthane dans la phase gazeuse. Nous avons alors réalisé une nouvelle reprise de croissance sur un nouveau substrat (Audiatec 4) structuré de la même façon que le précédent. La croissance a

été réalisée dans les mêmes conditions, excepté pour le pourcentage de méthane qui a été réduit à 4 % au lieu de 5 %. Le dépôt a été arrêté au bout de 42h de croissance de manière à ce que les trous ne se soient pas complètement rebouchés pour pouvoir observer leur géométrie avant obturation complète. Une couche de 220  $\mu\text{m}$  d'épaisseur a été obtenue ce qui correspond à une vitesse de croissance normale de 5  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Les images du substrat initial et du dépôt obtenus sont présentées dans la **Figure IV.45**.

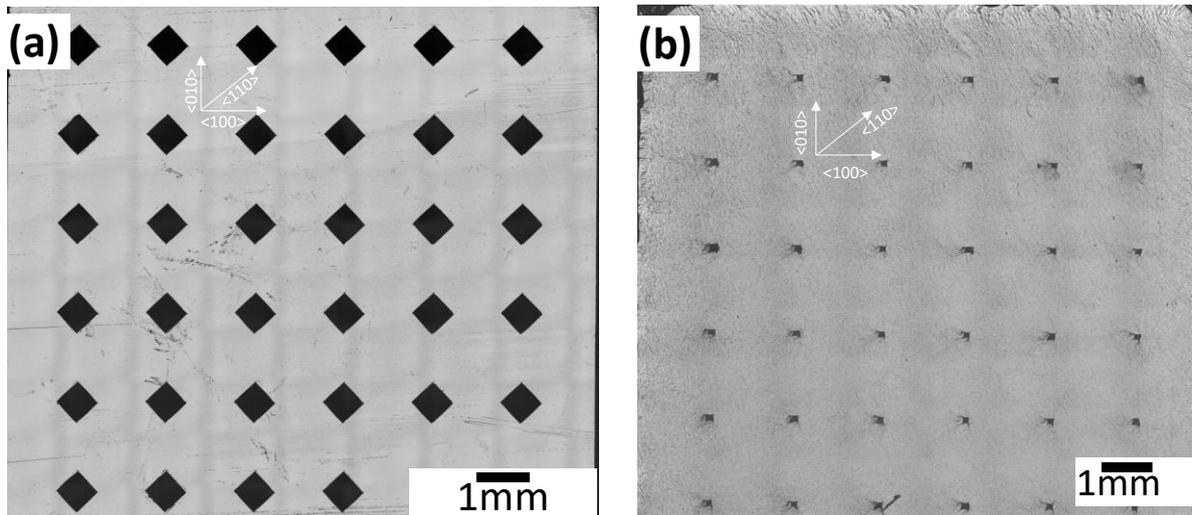


Figure IV.45: image laser du substrat Audiatec4 (a) et du dépôt obtenu dessus après la reprise de croissance CVD (b).

À la fin du dépôt les dimensions moyennes des trous étaient de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  ce qui correspond à une vitesse de croissance latérale de 7  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Le rapport de la vitesse de croissance latérale sur la vitesse de croissance normale est alors égal à 1,5.

Les densités de dislocations des différentes zones de l'échantillon ont été évaluées comme précédemment, en comptant les motifs de gravures formés après 10 min d'un plasma  $\text{H}_2/\text{O}_2$ . Une valeur de  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  a été estimée dans les zones au-dessus des trous (zone de croissance latérale) et de  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  dans les zones éloignées des trous (cf. **Figure IV.46**). Ainsi, une réduction de la densité de dislocations d'un ordre de grandeur est démontrée lorsque la vitesse de croissance latérale devient supérieure à la vitesse de croissance normale. Cette valeur de densité est, à notre connaissance, la plus faible reportée jusqu'à présent en hétéroépitaxie.

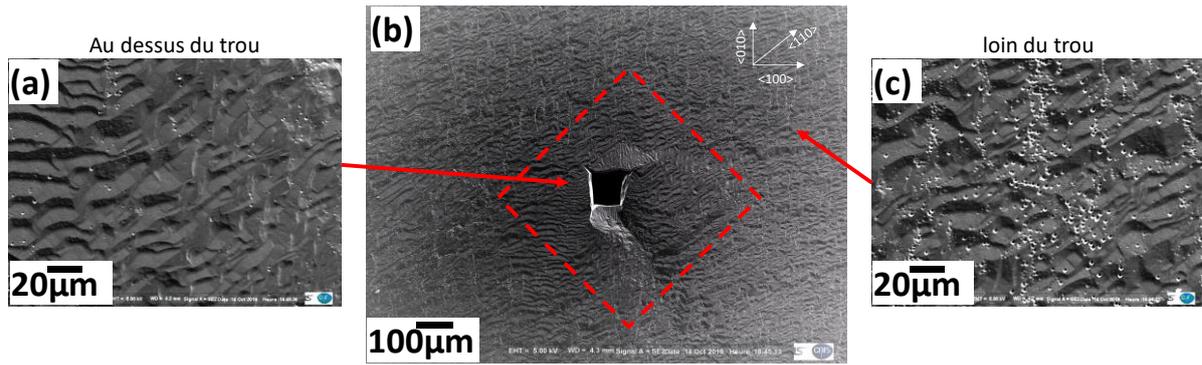


Figure IV.46 : images au microscope laser du dépôt Audiatec 4 après le traitement de gravure. Zone autour d'un trou (a), les contours du trou initial sont indiqués en ligne discontinues rouges. Zone au-dessus du trou (b). Zone éloignée du trou (c).

Les études se poursuivent actuellement au LSPM pour optimiser encore ces conditions de croissance et augmenter la vitesse de croissance latérale.

## Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre vise à déterminer les éléments nécessaires au développement de méthodes de structuration du diamant pour l'ingénierie des défauts dans le diamant CVD. Nous avons ainsi développé et étudié deux méthodes de structuration. L'une par la création de structures sub-micrométriques par gravure ICP en utilisant des billes de silice comme masque et l'autre par la création de structures macroscopiques destinées plus particulièrement à la réduction de la densité de dislocation dans le diamant hétéroépitaxié.

Les techniques développées devaient répondre à certaines exigences et en particulier, la facilité de mise en œuvre, l'adaptabilité pour différentes tailles de structures et un faible coût de réalisation.

Pour la création de structures micro/nanométriques, nous avons opté pour la lithographie colloïdale qui répond à ces critères. Cette technique est basée sur l'utilisation de micro/nanosphères de silice comme masque à la gravure RIE-ICP. La réalisation des structures macroscopiques a quant à elle été faite par perçage laser.

Les travaux présentés dans ce chapitre sont scindés en cinq parties :

Une première consacrée à la détermination du procédé d'arrangement des billes pour l'obtention d'une monocouche à la surface d'un film de diamant. Pour des raisons de disponibilité des échantillons, cette étude a été effectuée sur des wafers de Si recouverts d'un film de diamant nanocristallin. Notre choix de technique d'étalement des billes s'est finalement porté sur le spin coating du fait de sa rapidité de mise en œuvre et des différents paramètres accessibles permettant d'obtenir une monocouche sur une surface importante (quelques dizaines de centimètres carrés). Ainsi, un traitement de surface des échantillons par plasma d'oxygène de 3 min, associé à l'utilisation d'une vitesse de rotation de  $8000 \text{ tr. min}^{-1}$  et une solution d'éthanol avec une concentration en billes de  $9 \times 10^{12} \text{ particules.ml}^{-1}$  a permis d'étaler en monocouche des billes de silice de 100, 200 et 400 nm de diamètre et ce avec des taux de recouvrement relativement élevés.

La deuxième partie était centrée sur la production de nanostructures par transfert des motifs définis par le dépôt d'une monocouche de billes de silice sur la surface diamant par gravure RIE-ICP. Des piliers de formes pyramidales avec une hauteur allant de 500 nm à 20  $\mu\text{m}$  et des largeurs de base allant de 100 nm à 4  $\mu\text{m}$  ont été obtenus. Ces rapports de hauteur/largeur de 5 à 7 sont comparables avec ceux obtenus et publiés dans la littérature. Ces résultats ont permis de mettre en évidence la facilité d'adaptation de notre méthode de structuration pour obtenir différentes dimensions. En effet, pour changer la taille des piliers, il

suffit d'utiliser des billes de tailles adaptées et par la suite d'ajuster les temps de gravure. Des piliers spécifiques, ayant des hauteurs de 15 à 20  $\mu\text{m}$  et des diamètres de 3 à 4  $\mu\text{m}$  ont ainsi pu être réalisés.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons évalué l'influence de ces nanostructures sur la réduction de la densité des dislocations lors d'une reprise d'épitaxie. Pour cela, nous avons effectué deux croissances sur des échantillons structurés avec des piliers de 1,3  $\mu\text{m}$  de hauteur et 264 nm de largeur et des piliers de 3,5  $\mu\text{m}$  de hauteur et 400 nm de diamètre. Ces croissances ont donné lieu à la coalescence des sommets des piliers en laissant des espaces vides à leur base. Ce processus de croissance est semblable à celui observé par *Tallaire et al.*[117] lors de la reprise de croissance sur des substrats HPHT ajourés. Malgré la formation de ces espaces vides à la base des piliers, il n'a pas été possible de réduire de manière pertinente la densité de dislocations dans le film. Un travail visant à augmenter le rapport d'aspect des piliers pour permettre le piégeage d'un plus grand nombre de dislocations doit être entrepris.

La quatrième partie quant à elle nous a permis d'explorer l'utilisation des nanopiliers créés pour favoriser l'incorporation de centres colorés et d'augmenter l'efficacité de collection des photons émis. Des premières structures avec des micropiliers de 15 à 20  $\mu\text{m}$  de hauteur et 3 à 4  $\mu\text{m}$  de diamètres contenant des centres NV ont ainsi été fabriquées. L'analyse des propriétés de spin des centres incorporés dans ces piliers a été réalisée en collaboration avec le laboratoire Pierre Aigrain par ESR et a montré que notre méthode de structuration ne détériore pas les propriétés de ces centres. Dans cette partie, nous avons également démontré l'efficacité de ces nanopiliers pour faciliter l'incorporation des centres SiV et GeV qui est multipliée par un facteur 3 pour les centres SiV et par un facteur allant de 4 à 5 pour les centres GeV, ces derniers étant connus pour s'incorporer très difficilement dans le diamant. Cette technique pourra être étendue à d'autres centres colorés d'intérêt tels que le Sn-V et le Pb-V.

La dernière partie de ce chapitre était consacrée à l'étude de la réduction de la densité des dislocations dans le diamant hétéroépitaxié par la reprise de croissance sur un réseau de trous macroscopiques. Il a ainsi été montré que l'orientation des faces latérales permet de limiter l'apparition de contraintes dans le matériau et qu'une orientation de ces dernières selon la direction (110) est importante. L'utilisation de cette géométrie, associée à des conditions de croissance permettant d'obtenir une vitesse de croissance latérale supérieure à une vitesse de croissance normale a ainsi permis de réduire la densité de dislocations jusqu'à une valeur de  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  correspondant à la valeur la plus faible démontrée sur du diamant hétéroépitaxié. Des études sont en cours dans notre laboratoire pour étudier l'influence des autres paramètres

de croissance tels que la température et la densité de puissance pour améliorer l'efficacité de cette méthode et diminuer encore les densités de dislocations.

## Références bibliographiques

- [1] F. P. BUNDY, "The P, T Phase and Reaction Diagram for Elemental Carbon", Journal of geophysical research, VOL. 85 ( 1980) 6930-6936.
- [2] J. E. Field, The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1992.
- [3] <https://www.sumitool.com/en/products/diamond-cbn/>, "site internet de sumitomo diamond".
- [4] <https://www.e6.com/>, site internet d'elementsix.
- [5] C. D. Clark, A. T. Collins and G. S. Woods, Absorption and Luminescence Spectroscopy, in: J. E. Field (Ed.) The Properties of Natural and Synthetic Diamond, Academic Press, Harcourt Brace Janovich, London, 1992, pp. 35-79.
- [6] Semiconductors.co,
- [7] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong and R. H. Wentorf, "Man-made diamond", Nature, 176 (1955) 51-55.
- [8] H. Sumiya, K. Harano and K. Tamasaku, "HPHT synthesis and crystalline quality of large high-quality (001) and (111) diamond crystals", Diamond and Related Materials, 58 (2015) 221-225.
- [9] A. K. Ulrika F.S. D'Haenens-Johansson, Kyaw Soe moe, Paul Johnson, Brian Bujarski, and W. Wang, "Large colorless HPHT-grown synthetic gem diamonds from new diamond technology, russia", Gems & gemology, 51 (2015) 260-279.
- [10] B. Deljanin, M. Alessandri, A. Peretti and M. Åström, "NDT breaking the 10ct barrier: World Record faceted and gem-quality diamonds investigated", Contributions to Gemology, 15 (2015).
- [11] [http://www.wtocd.be/en/Fundamental/Fundamental\\_research.html](http://www.wtocd.be/en/Fundamental/Fundamental_research.html), "site internet de WTOCD".
- [12] <http://diamondabrasives.eu/synthetic-diamonds/>, Diamond Abrasives and Mineral Polishers. Synthetic diamonds, <http://diamondabrasives.eu/synthetic-diamonds/>.
- [13] W. G. Eversole, "Synthesis of diamond", US patent n° 3030187, (1958).
- [14] R. E. Clausing, L. Heatherly, K. L. More and G. M. Begun, "Electron microscopy of the growth features and crystal structures of filament assisted CVD diamond films", Surface and Coatings Technology, 34/40 (1989) 199-210.
- [15] G. Janssen, W. J. P. Van-Enckevort, J. J. D. Schaminee, W. Vollenberg, L. J. Giling and M. Seal, "Rapid single crystalline diamond growth by acetylene-oxygen flame deposition", Journal of Crystal Growth, 104 (1990) 752-757.
- [16] T. R. Anthony, "Metastable synthesis of diamond", Vacuum, 41 (1990) 1356-1359.
- [17] A. Gicquel, in: Le diamant métastable : matériau stratégique ?-partie I-: Les procédés de production, les applications optiques et opto-électroniques, ENS, 1996.
- [18] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva and J. Achard, "CVD diamond films: from growth to applications", Current Applied Physics, 1 (2001) 479-496.
- [19] G. Lombardi, K. Hassouni, G. D. Stancu, L. Mechold, J. Röpcke and A. Gicquel, "Modeling of microwave discharges of admixed with for diamond deposition", Journal of Applied Physics, 98 (2005) 53303-53303.
- [20] K. Hassouni, G. Lombardi, X. Duten, G. Haagelar, F. Silva, A. Gicquel, T. A. Grotjohn, M. Capitelli and J. Röpcke, "Overview of the different aspects in modelling moderate pressure H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> microwave discharges", Plasma Sources Science and Technology, 15 (2006) 117.
- [21] J. Achard, A. Tallaire, R. Sussmann, F. Silva and A. Gicquel, "The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD", Journal of Crystal Growth, 284 (2005) 396-405.
- [22] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann and A. Gicquel, "Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters", Diamond and Related Materials, 14 (2005) 249-254.

- [23] J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, X. Bonnin, G. Lombardi, K. Hassouni and A. Gicquel, "High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 6175-6188.
- [24] T. Teraji, M. Hamada, H. Wada, M. Yamamoto and T. Ito, "High-quality homoepitaxial diamond (100) films grown under high-rate growth condition", *Diam. Relat. Mat.*, 14 (2005) 1747-1752.
- [25] F. Silva, "Cours GDR diamant (reacteur).", (2010).
- [26] S. Hitoshi and T. Kenji, "Large Defect-Free Synthetic Type IIa Diamond Crystals Synthesized via High Pressure and High Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 090102.
- [27] R. Issaoui, J. Achard, L. William, L. Mehmel, M. A. Pinault Thauray and F. Bénédic, "Thick and widened high quality heavily boron doped diamond single crystals synthesized with high oxygen flow under high microwave power regime", *Diamond and Related Materials*, 94 (2019) 88-91.
- [28] M. W. S. Geis, Henry I. Argoitia, A. Angus, J. Ma, G. -H M. Glass, J. T. Butler, J. Robinson, C. J. Pryor, R., "Large-area mosaic diamond films approaching single-crystal quality", *Applied Physics Letters*, 58 (1991) 2485-2487.
- [29] J. J. S. a. L. J. G. Ger JANSSEN, "towards large area diamond substrates: the mosaic process", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 416 (1995).
- [30] L. J. G. G. Janssen, "'Mosaic' growth of diamond", *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 1025-1031.
- [31] A. G. Corinne Findeling-Dufour, "Study for fabricating large area diamond single-crystal layers", *Thin Solid Films* 308-309 (1997) 178-185.
- [32] A. G. C. Findeling-Dufour, R. Chiron, "Growth of large single-crystal diamond layers: analysis of the junctions between adjacent diamonds", *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 986-998.
- [33] D. P. M. J.B. Posthill, G.C. Hudson, R.E. Thomas, T.P. Humphreys, R.C. Hendry, R.A. Rudder, R.J. Markunas, "Demonstration of a method to fabricate a large-area diamond single crystal", *Thin Solid Films*, 271 (1995) 3949.
- [34] L. J. G. G. Janssen, "'Mosaic' growth of diamond ", *Diamond and Related Materials* 4 ((1995) 1025-1031.
- [35] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, N. Tsubouchi and S.-i. Shikata, "Uniform growth and repeatable fabrication of inch-sized wafers of a single-crystal diamond", *Diamond and Related Materials*, 33 (2013) 27-31.
- [36] H. Yamada, A. Chayahara, Y. Mokuno, Y. Kato and S. Shikata, "A 2-in. mosaic wafer made of a single-crystal diamond", *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 102110.
- [37] A. van der Drift, in, *Philips Research Reports*, 1967, pp. 267-288.
- [38] F. Silva, "Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins, réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde", thèse de doctorat, Paris XIII, Paris, 1998
- [39] J. E. Field, "The mechanical and strength properties of diamond", *Reports on progress in physics. Physical Society*, 75 (2012) 126505.
- [40] A. Bongrain, E. Scorsone, L. Rousseau, G. Lissorgues, C. Gesset, S. Saada and P. Bergonzo, "Selective nucleation in silicon moulds for diamond MEMS fabrication", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 19 (2009) 074015.
- [41] M. W. GEIS, "Diamond Transistor Performance and Fabrication," (1991.).
- [42] J.W. Vandersande, " Properties and growth of diamond, " G Davies ( Ed.) , IEE INSPEC, ch. 1, section 1.7, 1994, pp. 33., (1994).
- [43] M. Lions, "Synthèse et caractérisation de films ultraminces de diamant polycristallin pour les applications Silicon-On-Diamond", thèse de doctorat, 2011
- [44] M. S. R. Hessmer, S. Geier and B. Stritzker, "Correlation between breakdown voltage and structural properties of polycrystalline and heteroepitaxial CVD diamond films", *Diamond and Related Materials*, 16, 4-7, 1278-1281, 3 (1994) 951-956 (1994).
- [45] R. L. M. Werner, W. Kohly, D.S. Holmes, S. Klose, H.J. Fecht "The diamond Irvin curve", *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 308-313.

- [46] G. H. M. B. R. Stoner, S. D. Wolter, W. Zhu, Y.-C. Wang, R. F. Davis and J. T. Glass, "Epitaxial nucleation of diamond on SiC via bias-enhanced microwave plasma chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials*, 2 (1993) 142-146.
- [47] J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikstrom, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe and G. A. Scarsbrook, "High carrier mobility in single-crystal plasma-deposited diamond", *Science*, 297 (2002) 1670-1672.
- [48] A. R. N. M. R. V.I. Polyakov, A.I. Krikunov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, V.P. Varnin, I.G. Teremetskaya "Photodetectors with CVD diamond films: electrical and photoelectrical properties photoconductive and photodiode structures", *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 821-825.
- [49] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka, "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", *Journal of Materials Science*, V17 (1982) 3106-3112.
- [50] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjaguin, "Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces", *Journal of Crystal Growth*, 52 (1981) 219-226.
- [51] G. Cicala, P. Bruno, F. Benedic, F. Silva, K. Hassouni and G. S. Senesi, "Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 421-425.
- [52] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat and T. Chauveau, "Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density", *Diamond and Related Materials*, 5 (1996) 338-344.
- [53] V. Podgursky, A. Bogatov, V. Sedov, I. Sildos, A. Mere, M. Viljus, J. G. Buijnsters and V. Ralchenko, "Growth dynamics of nanocrystalline diamond films produced by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition in methane/hydrogen/air mixture: Scaling analysis of surface morphology", *Diamond and Related Materials*, 58 (2015) 172-179.
- [54] O. A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Osawa and M. Takahashi, "Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond", *Chemical Physics Letters*, 445 (2007) 255-258.
- [55] A. Kromka, S. Potocký, J. Cermák, B. Rezek, J. Potmesil, J. Zemek and M. Vanecek, "Early stage of diamond growth at low temperature", *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1252-1255.
- [56] M. Daenen, O. A. Williams, J. D'Haen, K. Haenen and M. Nelsádek, "Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates", *physica status solidi (a)*, 203 (2006) 3005-3010.
- [57] A. Samoto, S. Ito, A. Hotta, T. Hasebe, Y. Ando, A. Sawabe and T. Suzuki, "Investigation of heterostructure between diamond and iridium on sapphire", *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1039-1044.
- [58] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia and M. Fischer, "Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers", *Scientific reports*, 7 (2017) 44462.
- [59] N. Vaissière, "Synthèse de films de diamant de haute qualité cristalline pour la réalisation de dosimètres pour la radiothérapie", thèse de doctorat, 2014
- [60] X. Jiang, C. P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg and H. J. Füsser, "Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates", *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 3438-3440.
- [61] W. J. D. Wittorf, K. Urban, T. Gutheit, H. Grittner, G. Schulz, R. Zachai "Microstructure and growth of MWCVD diamond on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> buffer layers", *Diamond and Related Materials*, 6 (1997) 649-653.
- [62] A. Tallaire, "Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance", thèse de doctorat, Paris 13, 2005
- [63] C. Findeling-Dufour, "De la mosaïque au monocristal centimétrique de diamant : étude d'un procédé de croissance homoépitaxiale par plasma micro-onde", thèse de doctorat, Université Paris13, LIMHP-CNRS, 1997
- [64] O. Brinza, "Stratégies pour la croissance de monocristaux de diamante par CVD assisté plasma micro-onde", thèse de doctorat, Université Paris 13 2009
- [65] R. ISSAOUI, "Elaboration de films épais de diamant monocristallin dopé", thèse de doctorat, 2011

- [66] H. Kawarada, T. Suesada and Y. Mizuochi, in: 4th NIRIM International Symposium on Advanced Materials, NIRIM, Tsukuba, Japan, 1997, pp. 109-114.
- [67] Y. Y. Takeshi Tachibana, Kazushi Hayashi, Koji Kobashi, "Growth of {111}-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire", *Diamond and Related Materials* . , 10 (2001) 1633-1636.
- [68] T. Bauer, M. Schreck, S. Gsell, F. Hörmann and B. Stritzker, "Epitaxial rhenium buffer layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): a substrate for the deposition of (111)-oriented heteroepitaxial diamond films", *physica status solidi (a)*, 199 (2003) 19-26.
- [69] S. K. a. T. Inuzuka., " Initial Growth Process of Epitaxial Diamond Thin Films on cBN Single Crystals.", *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9) :3920–3927 (1993).
- [70] H. F. Atsuhito Sawabe, Toshiyuki Suzuki , Yuichi Ikuhara, Tetsuya Suzuki, "Interface between CVD diamond and iridium films", *Surface Science Letters*, (2000).
- [71] X. Jiang and C. L. Jia, "Diamond epitaxy on (001) silicon: An interface investigation", *Applied Physics Letters*, 67 (1995) 1197-1199.
- [72] H. Kawarada, C. Wild, N. Herres, R. Locher, P. Koidl and H. Nagasawa, "Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide", *Journal of Applied Physics*, 81 (1997) 3490-3493.
- [73] M. Schreck, A. Schury, F. Hörmann, H. Roll and B. Stritzker, "Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimental results and numerical simulations", *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 676-685.
- [74] M. Fischer, R. Brescia, S. Gsell, M. Schreck, T. Brugger, T. Greber, J. Osterwalder and B. Stritzker, "Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111)", *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 123531.
- [75] R. Sussmann, *CVD diamond for electronic devices and sensors*, Wiley, 2009.
- [76] E. Moore, J. Jarrell and L. Cao, "Heteroepitaxial diamond growth on 4H-SiC using microwave plasma chemical vapor deposition", *Heliyon*, 3 (2017) e00404.
- [77] H. O. T. B. Massalski, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak. , "Binary Alloy Phase Diagrams", *Advanced Materials*, 3(12) :628–629,, Second edition ( 1991.).
- [78] S. Saada, J. C. Arnault, N. Tranchant, M. Bonnauron and P. Bergonzo, "Study of the CVD process sequences for an improved control of the Bias Enhanced Nucleation step on silicon", *physica status solidi (a)*, 204 (2007) 2854-2859.
- [79] W. J. A. a. R. B. McLellan, "THE SOLUBILITY OF CARBON IN RHODIUM RUTHENIUM, IRIDIUM AND RHENIUM", *Scripta METALLURGICA*, Vol. 6, (1972) pp. 1013 1018,.
- [80] A. CHAVANNE, "HETEROEPITAXIE DU DIAMANT SUR IRIDIUM", thèse de doctorat, 2011
- [81] K. H. LEE, "Hétéroépitaxie de films de diamant sur Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (001) : une voie prometteuse pour l'élargissement des substrats", thèse de doctorat, 2017
- [82] M. O. Toshiaki Tsubota, Katsuki Kusakabe, Shigeharu Morooka, Midori Watanabe, Hideaki Maeda, "Heteroepitaxial growth of diamond on an iridium (100) substrate using microwave plasma-assisted chemical vapor deposition", *Diamond and Related Materials* 9 (2000). (2000) 1380-1387.
- [83] K. Ichikawa, H. Kodama, K. Suzuki and A. Sawabe, "Dislocation in heteroepitaxial diamond visualized by hydrogen plasma etching", *Thin Solid Films*, 600 (2016) 142-145.
- [84] M. Schreck, F. Hörmann, H. Roll, J. K. N. Lindner and B. Stritzker, "Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films", *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 192-194.
- [85] S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia, B. Stritzker, P. N. Arendt and J. R. Groves, "Iridium on Biaxially Textured Oxide Templates: A Concept to Grow Single Crystals on Arbitrary Substrates", *Japanese Journal of Applied Physics*, 47 (2008) 8925-8927.
- [86] C. Stehl, M. Schreck, M. Fischer, S. Gsell and B. Stritzker, "Thermal diffusivity of heteroepitaxial diamond films: Experimental setup and measurements", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 787-791.
- [87] T. Bauer, S. Gsell, M. Schreck, J. Goldfuß, J. Lettieri, D. G. Schlom and B. Stritzker, "Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO<sub>3</sub> buffer layers", *Diam. Relat. Mat.*, 14 (2005) 314-317.

- [88] S. Gsell, T. Bauer, J. Goldfuß, M. Schreck and B. Stritzker, "A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers", *Applied Physics Letters*, 84 (2004) 4541-4543.
- [89] M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, R. Brescia and B. Stritzker, "Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) substrates for the large-area deposition of single-crystal diamond", *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 1035-1038.
- [90] G. Saint-Girons, R. Bachelet, R. Moalla, B. Meunier, L. Louahadj, B. Canut, A. Carretero-Genevri, J. Gazquez, P. Regreny, C. Botella, J. Penuelas, M. G. Silly, F. Sirotti and G. Grenet, "Epitaxy of SrTiO<sub>3</sub> on Silicon: The Knitting Machine Strategy", *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 5347-5355.
- [91] Y. Wei, X. Hu, Y. Liang, D. C. Jordan, B. Craigo, R. Droopad, Z. Yu, A. Demkov, J. L. Edwards and W. J. Ooms, "Mechanism of cleaning Si(100) surface using Sr or SrO for the growth of crystalline SrTiO<sub>3</sub> films", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20 (2002) 1402.
- [92] K. H. Lee, S. Saada, J.-C. Arnault, R. Moalla, G. Saint-Girons, R. Bachelet, H. Bensalah, I. Stenger, J. Barjon, A. Tallaire and J. Achard, "Epitaxy of iridium on SrTiO<sub>3</sub>/Si (001): A promising scalable substrate for diamond heteroepitaxy", *Diamond and Related Materials*, 66 (2016) 67-76.
- [93] D. T. A. Brambilla, N. Amoud, C. Mer, P. Bergonzo, F. Foulon, "CVD diamond gamma dose rate monitor for harsh environment", *Nuclear Instruments and Methods A* 458 (2001) 220.
- [94] C. Manfredotti, "CVD diamond detectors for nuclear and dosimetric applications", *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 531-540.
- [95] N. tranchant, "Croissance de diamant monocristallin et application à la détection," thèse de doctorat, Université de Rennes,
- [96] A. Stolz, M. Behravan, M. Regmi and B. Golding, "Heteroepitaxial diamond detectors for heavy ion beam tracking", *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 807-810.
- [97] E. Berdermann, M. Pomorski, W. de Boer, M. Ciobanu, S. Dunst, C. Grah, M. Kiš, W. Koenig, W. Lange, W. Lohmann, R. Lovrinčić, P. Moritz, J. Morse, S. Mueller, A. Pucci, M. Schreck, S. Rahman and M. Träger, "Diamond detectors for hadron physics research", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 358-367.
- [98] C. Stehl, M. Fischer, S. Gsell, E. Berdermann, M. S. Rahman, M. Traeger, O. Klein and M. Schreck, "Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications", *Applied Physics Letters*, 103 (2013) 151905.
- [99] E. Neu, R. Albrecht, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck and C. Becher, "Electronic transitions of single silicon vacancy centers in the near-infrared spectral region", *Physical Review B*, 85 (2012).
- [100] E. Neu, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck and C. Becher, "Fluorescence and polarization spectroscopy of single silicon vacancy centers in heteroepitaxial nanodiamonds on iridium", *Physical Review B*, 84 (2011).
- [101] J. Riedrich-Moller, L. Kipfstuhl, C. Hepp, E. Neu, C. Pauly, F. Mucklich, A. Baur, M. Wandt, S. Wolff, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck and C. Becher, "One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond", *Nature nanotechnology*, 7 (2011) 69-74.
- [102] C. Arend, P. Appel, J. N. Becker, M. Schmidt, M. Fischer, S. Gsell, M. Schreck, C. Becher, P. Maletinsky and E. Neu, "Site selective growth of heteroepitaxial diamond nanoislands containing single SiV centers", *Applied Physics Letters*, 108 (2016) 063111.
- [103] K. I. Richard Monflier, Alain Cazarré, Josiane Tasselli, Alexandra Servel, Jocelyn Achard, David Eon, Maria José Valdivia Birnbaum, in, 2016.
- [104] R. Kumaresan, H. Umezawa, N. Tatsumi, K. Ikeda and S. Shikata, "Device processing, fabrication and analysis of diamond pseudo-vertical Schottky barrier diodes with low leak current and high blocking voltage", *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 299-302.
- [105] R. Kumaresan, H. Umezawa and S. Shikata, "Vertical structure Schottky barrier diode fabrication using insulating diamond substrate", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 1324-1329.
- [106] A. Traoré, P. Muret, A. Fiori, D. Eon, E. Gheeraert and J. Pernot, "Zr/oxidized diamond interface for high power Schottky diodes", *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 052105.

- [107] K. I. Richard Monflier, Alain Cazarré, Josiane Tasselli, Alexandra Servel, Jocelyn Achard, David Eon, Maria José Valdivia Birnbaum, "Diamond Schottky diodes operating at 473 K", (2017).
- [108] V. D. Blank, V. S. Bormashov, S. A. Tarelkin, S. G. Buga, M. S. Kuznetsov, D. V. Teteruk, N. V. Kornilov, S. A. Terentiev and A. P. Volkov, "Power high-voltage and fast response Schottky barrier diamond diodes", *Diamond and Related Materials*, 57 (2015) 32-36.
- [109] H. Umezawa, S.-i. Shikata and T. Funaki, "Diamond Schottky barrier diode for high-temperature, high-power, and fast switching applications", *J. J. Appl. Phys.*, 53 (2014) 05FP06.
- [110] H. Kawashima, H. Noguchi, T. Matsumoto, H. Kato, M. Ogura, T. Makino, S. Shirai, D. Takeuchi and S. Yamasaki, "Electronic properties of diamond Schottky barrier diodes fabricated on silicon-based heteroepitaxially grown diamond substrates", *Applied Physics Express*, 8 (2015) 104103.
- [111] N. K. Yoshihiro Yokota, Shintaro Maeda, Y. Ando, Takeshi Tachibana, and a. A. S. Koji Kobashi, "Device operation of p+-i-p+ diamond metal-insulator-semiconductor field-effect transistors on heteroepitaxial diamond films grown on Ir(100)/MgO(100)", *New Diamond and Frontier Carbon Technology* 17(4) :211–217 (2007).
- [112] D. B. H. a. B. G. Yacobi, "Extended Defects in Semiconductors: Electronic Properties, Device Effects and Structures", Cambridge University Press (2007).
- [113] Y. Kato, H. Umezawa, H. Yamaguchi and S. Shikata, "X-ray Topography Used to Observe Dislocations in Epitaxially Grown Diamond Film", *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 090103.
- [114] H. Umezawa, Y. Kato, H. Watanabe, A. M. M. Omer, H. Yamaguchi and S.-i. Shikata, "Characterization of crystallographic defects in homoepitaxial diamond films by synchrotron X-ray topography and cathodoluminescence", *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 523-526.
- [115] I. A. Prokhorov, V. G. Ralchenko, A. P. Bolshakov, A. V. Polskiy, A. V. Vlasov, I. A. Subbotin, K. M. Podurets, E. M. Pashaev and E. A. Sozontov, "Analysis of synthetic diamond single crystals by X-ray topography and double-crystal diffractometry", *Crystallography Reports*, 58 (2013) 1010-1016.
- [116] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William and A. Gicquel, "Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates", *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2264-2267.
- [117] A. Tallaire, O. Brinza, V. Mille, L. William and J. Achard, "Reduction of Dislocations in Single Crystal Diamond by Lateral Growth over a Macroscopic Hole", *Advanced materials*, (2017).
- [118] Y. Mokuno, Y. Kato, N. Tsubouchi, A. Chayahara, H. Yamada and S. Shikata, "A nitrogen doped low-dislocation density free-standing single crystal diamond plate fabricated by a lift-off process", *Applied Physics Letters*, 104 (2014) 252109.
- [119] H. Umezawa, N. Tatsumi, Y. Kato and S.-i. Shikata, "Leakage current analysis of diamond Schottky barrier diodes by defect imaging", *Diamond and Related Materials*, 40 (2013) 56-59.
- [120] P.-N. Volpe, P. Muret, F. Omnes, J. Achard, F. Silva, O. Brinza and A. Gicquel, "Defect analysis and excitons diffusion in undoped homoepitaxial diamond films after polishing and oxygen plasma etching", *Diamond and Related Materials*, 18 (2009) 1205-1210.
- [121] C. Tavares, S. Koizumi and H. Kanda, "Effects of RIE treatments for {111} diamond substrates on the growth of P-doped diamond thin films", *physica status solidi (a)*, 202 (2005) 2129-2133.
- [122] Z. Yu, M. A. L. Johnson, J. D. Brown, N. A. El-Masry, J. W. Cook Jr and J. F. Schetzina, "Study of the epitaxial-lateral-overgrowth (ELO) process for GaN on sapphire", *Journal of Crystal Growth*, 195 (1998) 333-339.
- [123] P. Gibart, "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth", *Reports on Progress in Physics*, 67 (2004) 667-715.
- [124] O. Svensk, M. Ali, L. Riuttanen, P. T. Törmä, S. Sintonen, S. Suihkonen, M. Söpanen and H. Lipsanen, "Fabrication of GaN structures with embedded network of voids using pillar patterned GaN templates", *Journal of Crystal Growth*, 370 (2013) 42-45.

- [125] A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui, "Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density", *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 2259-2261.
- [126] S. E. Bennett, "Dislocations and their reduction in GaN", *Materials Science and Technology*, 26 (2013) 1017-1028.
- [127] P. Frajtag, N. A. El-Masry, N. Nepal and S. M. Bedair, "Embedded voids approach for low defect density in epitaxial GaN films", *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 023115.
- [128] K. Ichikawa, K. Kurone, H. Kodama, K. Suzuki and A. Sawabe, "High crystalline quality heteroepitaxial diamond using grid-patterned nucleation and growth on Ir", *Diamond and Related Materials*, 94 (2019) 92-100.
- [129] S. Washiyama, S. Mita, K. Suzuki and A. Sawabe, "Coalescence of Epitaxial Lateral Overgrowth-Diamond on Stripe-Patterned Nucleation on Ir/MgO(001)", *Applied Physics Express*, 4 (2011) 095502.
- [130] Y. Ando, J. Kuwabara, K. Suzuki and A. Sawabe, "Patterned growth of heteroepitaxial diamond", *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1975-1979.
- [131] H. Aida, S.-W. Kim, K. Ikejiri, Y. Kawamata, K. Koyama, H. Kodama and A. Sawabe, "Fabrication of freestanding heteroepitaxial diamond substrate via micropatterns and microneedles", *Applied Physics Express*, 9 (2016) 035504.
- [132] H. Aida, S.-W. Kim, K. Ikejiri, D. Fujii, Y. Kawamata, K. Koyama, H. Kodama and A. Sawabe, "Microneedle growth method as an innovative approach for growing freestanding single crystal diamond substrate: Detailed study on the growth scheme of continuous diamond layers on diamond microneedles", *Diamond and Related Materials*, 75 (2017) 34-38.
- [133] H. Aida, K. Ikejiri, S.-W. Kim, K. Koyama, Y. Kawamata, H. Kodama and A. Sawabe, "Overgrowth of diamond layers on diamond microneedles: New concept for freestanding diamond substrate by heteroepitaxy", *Diamond and Related Materials*, 66 (2016) 77-82.
- [134] T. Yoshikawa, H. Kodama, S. Kono, K. Suzuki and A. Sawabe, "Wafer bowing control of free-standing heteroepitaxial diamond (100) films grown on Ir(100) substrates via patterned nucleation growth", *Thin Solid Films*, 594 (2015) 120-128.
- [135] Y. Ando, T. Kamano, K. Suzuki and A. Sawabe, "Epitaxial Lateral Overgrowth of Diamonds on Iridium by Patterned Nucleation and Growth Method", *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (2012) 090101.
- [136] Y. H. Tang and B. Golding, "Stress engineering of high-quality single crystal diamond by heteroepitaxial lateral overgrowth", *Applied Physics Letters*, 108 (2016) 052101.
- [137] B. B. Y-H Tang, and B. Golding, "Diamond Heteroepitaxial Lateral Overgrowth", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1734 © 2015 Materials Research Society*, (2015).
- [138] P. M. Martineau, M. P. Gaukroger, K. B. Guy, S. C. Lawson, D. J. Twitchen, I. Friel, J. O. Hansen, G. C. Summerton, T. P. Addison and R. Burns, "High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond", *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 21 (2009) 364205.
- [139] N. Davies, R. Khan, P. Martineau, M. Gaukroger, D. Twitchen and H. Dhillon, "Effect of off-axis growth on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates", *Journal of Physics: Conference Series*, 281 (2011) 012026.
- [140] P. Martineau, M. Gaukroger, R. Khan and D. Evans, "Effect of steps on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates", *physica status solidi (c)*, 6 (2009) 1953-1957.
- [141] A. Tallaire, *Ingénierie des défauts multidimensionnels dans le diamant synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma*, 2017.
- [142] A. Tallaire, T. Ouisse, A. Lantreibecq, R. Cours, M. Legros, H. Bensalah, J. Barjon, V. Mille, O. Brinza and J. Achard, "Identification of Dislocations in Synthetic Chemically Vapor Deposited Diamond Single Crystals", *Crystal Growth & Design*, 16 (2016) 2741-2746.
- [143] A. M. Zaitsev, "Optical Properties of Diamond".
- [144] I. Aharonovich and E. Neu, "Diamond Nanophotonics", *Advanced Optical Materials*, 2 (2014) 911-928.
- [145] E. N. Igor Aharonovich, "Diamond Nanophotonics", (2014).

- [146] M. D. T. Gaebel, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P. R. Hemmer, and J. Wrachtrup, "Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond", *Appl. Phys. B*, , 82, 243 (2005).
- [147] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup and L. C. L. Hollenberg, "The nitrogen-vacancy colour centre in diamond", *Physics Reports*, 528 (2013) 1-45.
- [148] K. Wang, J. W. Steeds, Z. Li and Y. Tian, "Photoluminescence Studies of Both the Neutral and Negatively Charged Nitrogen-Vacancy Center in Diamond", *Microscopy and microanalysis : the official journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, 22 (2016) 108-112.
- [149] I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, A. V. Khomich, S. V. Nistor, D. Shoemaker and R. A. Khmel'nitskii, "Relative Abundance of Single and Vacancy-Bonded Substitutional Nitrogen in CVD Diamond", *physica status solidi (a)*, 181 (2000) 83-90.
- [150] L. du Preez, "ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE AND OPTICAL INVESTIGATIONS OF DEFECT CENTRES IN DIAMOND", thèse de doctorat, University of the Witwatersrand, Johannesburg, 1965
- [151] P. Spinicelli, A. Dréau, L. Rondin, F. Silva, J. Achard, S. Xavier, S. Bansropun, T. Debuisschert, S. Pezzagna, J. Meijer, V. Jacques and J. F. Roch, "Engineered arrays of nitrogen-vacancy color centers in diamond based on implantation of CN-molecules through nanoapertures", *New Journal of Physics*, 13 (2011) 025014.
- [152] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "Generation of single color centers by focused nitrogen implantation", *Applied Physics Letters*, 87 (2005) 261909.
- [153] L. Rondin, "Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant", thèse de doctorat, 2012
- [154] L. R. J-P Tetienne, P Spinicelli, M Chipaux, T Debuisschert, J-F Roch and V Jacques, "Magnetic field-dependent photodynamics of single NV defects in diamond: Application to qualitative all-optical magnetic imaging", *arXiv :1206.1201*, (2012).
- [155] L. Rondin, J. P. Tetienne, T. Hingant, J. F. Roch, P. Maletinsky and V. Jacques, "Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond", *Reports on progress in physics. Physical Society*, 77 (2014) 056503.
- [156] Y. Zhou, A. Rasmita, K. Li, Q. Xiong, I. Aharonovich and W. B. Gao, "Coherent control of a strongly driven silicon vacancy optical transition in diamond", *Nature communications*, 8 (2017) 14451.
- [157] M. Leifgen, T. Schröder, F. Gädeke, R. Riemann, V. Métilon, E. Neu, C. Hepp, C. Arend, C. Becher, K. Lauritsen and O. Benson, "Evaluation of nitrogen- and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution", *New Journal of Physics*, 16 (2014) 023021.
- [158] T. Muller, C. Hepp, B. Pingault, E. Neu, S. Gsell, M. Schreck, H. Sternschulte, D. Steinmuller-Nethl, C. Becher and M. Atature, "Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond", *Nature communications*, 5 (2014) 3328.
- [159] I. Aharonovich, A. D. Greentree and S. Praver, "Diamond photonics", *Nature Photonics*, 5 (2011) 397-405.
- [160] T. D. Merson, S. Castelletto, I. Aharonovich, A. Turbic, T. J. Kilpatrick and A. M. Turnley, "Nanodiamonds with silicon vacancy defects for nontoxic photostable fluorescent labeling of neural precursor cells", *Opt Lett*, 38 (2013) 4170-4173.
- [161] A. S. Barnard, "Diamond standard in diagnostics: nanodiamond biolabels make their mark", *Analyst* 134 2009 (2009) 1751e1764.
- [162] Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov and N. V. Surovtsev, "Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond", *Scientific reports*, 5 (2015).
- [163] J.-W. Fan, I. Cojocaru, J. Becker, I. V. Fedotov, M. H. A. Alkahtani, A. Alajlan, S. Blakley, M. Rezaee, A. Lyamkina, Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, Y.-P. Yang, A. Zheltikov, P. Hemmer and A. V. Akimov, "Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor", *ACS Photonics*, 5 (2018) 765-770.

- [164] B. R. Kerem Bray, Aleksandra Trycz, Rodolfo Previdi, Gediminas Seniutinas, Kumaravelu Ganesan, Mehran Kianinia, Sejeong Kim, Igor Aharonovich, "Single crystal diamond membranes containing germanium vacancy color centers", (2018).
- [165] M. K. Bhaskar, D. D. Sukachev, A. Sipahigil, R. E. Evans, M. J. Burek, C. T. Nguyen, L. J. Rogers, P. Siyushev, M. H. Metsch, H. Park, F. Jelezko, M. Loncar and M. D. Lukin, "Quantum Nonlinear Optics with a Germanium-Vacancy Color Center in a Nanoscale Diamond Waveguide", *Physical review letters*, 118 (2017) 223603.
- [166] C. Arend, J. N. Becker, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl and C. Becher, "Photoluminescence excitation and spectral hole burning spectroscopy of silicon vacancy centers in diamond", *Physical Review B*, 94 (2016).
- [167] L. Ondic, M. Varga, K. Hruska, J. Fait and P. Kapusta, "Enhanced Extraction of Silicon-Vacancy Centers Light Emission Using Bottom-Up Engineered Polycrystalline Diamond Photonic Crystal Slabs", *ACS nano*, 11 (2017) 2972-2981.
- [168] H. Watanabe, H. Umezawa, T. Ishikawa, K. Kaneko, S. Shikata, J. Ishi-Hayase and K. M. Itoh, "Formation of Nitrogen-Vacancy Centers in Homoepitaxial Diamond Thin Films Grown via Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition", *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 15 (2016) 614-618.
- [169] A. Bolshakov, V. Ralchenko, V. Sedov, A. Khomich, I. Vlasov, A. Khomich, N. Trofimov, V. Krivobok, S. Nikolaev, R. Khmel'nitskii and V. Saraykin, "Photoluminescence of SiV centers in single crystal CVD diamond doped with Si from silane", *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 2525-2532.
- [170] V. S. Sedov, V. G. Ralchenko, I. I. Vlasov, Y. I. Kalinichenko, A. A. Khomich, S. S. Savin and V. I. Konov, "Photoluminescence of Si-vacancy color centers in diamond films grown in microwave plasma in methane-hydrogen-silane mixtures", *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 41 (2015) 359-363.
- [171] T. Teraji, T. Yamamoto, K. Watanabe, Y. Koide, J. Isoya, S. Onoda, T. Ohshima, L. J. Rogers, F. Jelezko, P. Neumann, J. Wrachtrup and S. Koizumi, "Homoepitaxial diamond film growth: High purity, high crystalline quality, isotopic enrichment, and single color center formation", *physica status solidi (a)*, 212 (2015) 2365-2384.
- [172] T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi and M. Hatano, "Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond", *Scientific reports*, 5 (2015) 12882.
- [173] Y. Zhou, A. Rasmita, K. Li, Q. Xiong, I. Aharonovich and W.-b. Gao, "Coherent control of a strongly driven silicon vacancy optical transition in diamond", *Nature communications*, 8 (2017).
- [174] N. Felgen, B. Naydenov, F. Jelezko, J. P. Reithmaier and C. Popov, "Homoepitaxial Diamond Structures with Incorporated SiV Centers", *physica status solidi (a)*, (2018) 1800371.
- [175] D. N. Sovyk, V. G. Ralchenko, K. N. Tukmakov, V. A. Shershulin, A. A. Khomich, V. V. Vorobyov, I. I. Vlasov and A. V. Akimov, "Growth of CVD diamond nanopillars with imbedded silicon-vacancy color centers", *Optical Materials*, 61 (2016) 25-29.
- [176] Z. Liu, T.-F. Zhu, Y.-F. Wang, I. Ahmed, Z. Liu, F. Wen, X. Zhang, W. Wang, S. Fan, K. Wang and H.-X. Wang, "Fabrication of Diamond Submicron Lenses and Cylinders by ICP Etching Technique with SiO<sub>2</sub> Balls Mask", *Materials*, 12 (2019) 1622.
- [177] N. D. J. McCloskey, D. A. Broadway, A. Nadarajah, A. Stacey, J.-P. Tetienne, L. C. L. Hollenberg, S. Praver, and D. A. Simpson, "Enhanced widefield quantum sensing with nitrogen-vacancy ensembles using diamond nanopillar arrays".
- [178] Q. Jiang, W. Li, C. Tang, Y. Chang, T. Hao, X. Pan, H. Ye, J. Li and C. Gu, "Large scale fabrication of nitrogen vacancy-embedded diamond nanostructures for single-photon source applications", *Chinese Physics B*, 25 (2016) 118105.
- [179] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu and A. Gicquel, "Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> etching plasma treatment", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 206 (2009) 1949-1954.
- [180] F. Silva, J. Achard, O. Brinza, X. Bonnin, K. Hassouni, A. Anthonis, K. De Corte and J. Barjon, "High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth", *Diam. Relat. Mat.*, 18 (2009) 682-697.

- [181] C. M. Welbourn, M. Cooper and P. M. Spear, "De Beers Natural versus Synthetic Diamond Verification Instruments", *Gems & Gemology*, 32 (1996) 156-169.
- [182] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu and A. Gicquel, "Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> etching plasma treatment", *physica status solidi (a)*, 206 (2009) 1949-1954.
- [183] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R. S. Sussmann, A. Gicquel and E. Rzepka, "Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition", *physica status solidi (a)*, 201 (2004) 2419-2424.
- [184] S. J. Harris, A. M. Weiner, S. Praver and K. Nugent, "Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra", *Journal of Applied Physics*, 80 (1996) 2187-2194.
- [185] A. T. V. Mortet, Z. Vlčková Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Tremouilles, L. Kavan, "Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum", 115 (2017) 279.
- [186] V. Mortet, A. Taylor, Z. Vlčková Živcová, D. Machon, O. Frank, P. Hubík, D. Tremouilles and L. Kavan, "Analysis of heavily boron-doped diamond Raman spectrum", *Diamond and Related Materials*, 88 (2018) 163-166.
- [187] V. Mortet, Z. V. Živcová, A. Taylor, M. Davydová, O. Frank, P. Hubík, J. Lorincik and M. Aleshin, "Determination of atomic boron concentration in heavily boron-doped diamond by Raman spectroscopy", *Diamond and Related Materials*, 93 (2019) 54-58.
- [188] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte and B. Stritzker, "High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates", *Diamond and Related Materials*, 14 (2005) 266-271.
- [189] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva and A. Gicquel, "Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films", *physica status solidi (a)*, 202 (2005) 2059-2065.
- [190] I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, E. D. Obratsova, A. A. Smolin and V. I. Konov, "Stress mapping of chemical-vapor-deposited diamond film surface by micro-Raman spectroscopy", *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 1789-1791.
- [191] J. W. Ager, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano and M. I. Landstrass, "Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition", *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 616-618.
- [192] E. B. F. Pruvost, A. Deneuve, "Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra", (2000).
- [193] U. Fano, "Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts", *Physical Review*, 124 (1961) 1866-1878.
- [194] A. O. M., "in Elementary solid state physics", Addison-Wesley, (1974) p. 254.
- [195] F. Brisset, "Microscopie électronique à balayage et microanalyses", ed. EDP Sciences, (2006) p. 1-60.
- [196] C. Agnes, "Le diamant dopé au bore pour la bioélectronique: Biocompatibilité et Fonctionnalisation", thèse de doctorat, 2009
- [197] A. R. L. I. Kiflawi, "Philosophica Magazine, 30 (1974) p.219.
- [198] H. W. D. Takeuchi, S. Yamanaka, H. Okushi, H. Sawada, H. Ichinose, T. Seguchi, K. Kajimura, "Physical Review B 63 (2001) p.245328.
- [199] M. Kasu, K. Ueda, H. Ye, Y. Yamauchi, S. Sasaki and T. Makimoto, "High RF output power for H-terminated diamond FETs", *Diamond and Related Materials*, 15 (2006) 783-786.
- [200] J. Barjon, T. Tillocher, N. Habka, O. Brinza, J. Achard, R. Issaoui, F. Silva, C. Mer and P. Bergonzo, "Boron acceptor concentration in diamond from excitonic recombination intensities", *Physical Review B*, 83 (2011).
- [201] S. Ghodbane, F. Omnès and C. Agnès, "A cathodoluminescence study of boron doped {111}-homoepitaxial diamond films", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 273-278.
- [202] H.-C. Lu, Y.-C. Peng, M.-Y. Lin, S.-L. Chou, J.-I. Lo and B.-M. Cheng, "Analysis of boron in diamond with UV photoluminescence", *Carbon*, 111 (2017) 835-838.
- [203] F. Qian, V. Craciun, R. K. Singh, S. D. Dutta and P. P. Pronko, "High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin films", *Journal of Applied Physics*, 86 (1999) 2281-2290.

- [204] L. Bergman and R. J. Nemanich, "Raman and photoluminescence analysis of stress state and impurity distribution in diamond thin films", *Journal of Applied Physics*, 78 (1995) 6709-6719.
- [205] G. A. Slack and S. F. Bartram, "Thermal expansion of some diamondlike crystals", *Journal of Applied Physics*, 46 (1975) 89-98.
- [206] H. Windischmann, G. F. Epps, Y. Cong and R. W. Collins, "Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD", *Journal of Applied Physics*, 69 (1991) 2231-2237.
- [207] Spear and Dismukes, "Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology", Wiley, NY,, (1994).
- [208] L. H. Robins, E. N. Farabaugh and A. Feldman, "Cathodoluminescence spectroscopy of free and bound excitons in chemical-vapor-deposited diamond", *Physical review. B, Condensed matter*, 48 (1993) 14167-14181.
- [209] R. Issaoui, J. Achard, A. Tallaire, F. Silva, A. Gicquel, R. Bisaro, B. Servet, G. Garry and J. Barjon, "Evaluation of freestanding boron-doped diamond grown by chemical vapour deposition as substrates for vertical power electronic devices", *Applied Physics Letters*, 100 (2012) 122109.
- [210] S. Kolkowitz, A. C. Jayich, Q. P. Unterreithmeier, S. D. Bennett, P. Rabl, J. G. Harris and M. D. Lukin, "Coherent sensing of a mechanical resonator with a single-spin qubit", *Science*, 335 (2012) 1603-1606.
- [211] M. Domonkos, M. Varga, L. Ondič, L. Gajdošová and A. Kromka, "Microsphere lithography for scalable polycrystalline diamond-based near-infrared photonic crystals fabrication", *Materials & Design*, 139 (2018) 363-371.
- [212] B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, T. M. Babinec, K. Martinick, M. McCutcheon, P. R. Hemmer and M. Lončar, "Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 621-629.
- [213] J. M. H. Birgit, M. B. Thomas, T. C. Jennifer, S. H. Jonathan, H. Sungkun, B. Irfan, Y. Amir, D. L. Mikhail and L. Marko, "Single-color centers implanted in diamond nanostructures", *New Journal of Physics*, 13 (2011) 045004.
- [214] Y. Yu, L. Wu and J. Zhi, "Diamond nanowires: fabrication, structure, properties, and applications", *Angewandte Chemie*, 53 (2014) 14326-14351.
- [215] Y. S. Zou, Y. Yang, W. J. Zhang, Y. M. Chong, B. He, I. Bello and S. T. Lee, "Fabrication of diamond nanopillars and their arrays", *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 053105.
- [216] W. Y. Fu, K. K.-Y. Wong and H. W. Choi, "Close-packed hemiellipsoid arrays: A photonic band gap structure patterned by nanosphere lithography", *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 133125.
- [217] L. Han, T. A. Piedimonte and H. Zhao, "Experimental exploration of the fabrication of GaN microdome arrays based on a self-assembled approach", *Optical Materials Express*, 3 (2013) 1093.
- [218] Y. Zhang, L. McKnight, Z. Tian, S. Calvez, E. Gu and M. D. Dawson, "Large cross-section edge-coupled diamond waveguides", *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 564-567.
- [219] H. W. Choi, E. Gu, C. Liu, C. Griffin, J. M. Girkin, I. M. Watson and M. D. Dawson, "Fabrication of natural diamond microlenses by plasma etching", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 23 (2005) 130.
- [220] C. Corbella, S. Portal, M. Rubio-Roy, M. A. Vallvé, J. Ignés-Mullol, E. Bertran and J. L. Andújar, "Surface structuring of diamond-like carbon films by colloidal lithography with silica sub-micron particles", *Diamond and Related Materials*, 19 (2010) 1124-1130.
- [221] BAZIN\_DAMIEN\_2012.pdf, "Structuration de surfaces organiques et inorganiques par lithographie électro-colloïdale : principe et applications", thèse de doctorat, 2012
- [222] Y. Li, Y. Zhang, L. Liu and C. Yang, "Diamond micro-lenses with variable height using self-assembly silica-microsphere-monolayer as etching mask", *Materials Today Communications*, 11 (2017) 119-122.
- [223] J. Tang, Q. Zhao, N. Zhang and S.-Q. Man, "Facile fabrication of large-area and uniform silica nanospheres monolayer for efficient surface-enhanced Raman scattering", *Applied Surface Science*, 308 (2014) 247-252.
- [224] J. F. Masson, M. P. Murray-Methot and L. S. Live, "Nanohole arrays in chemical analysis: manufacturing methods and applications", *The Analyst*, 135 (2010) 1483-1489.

- [225] Y. B. Zheng, B. K. Juluri, X. Mao, T. R. Walker and T. J. Huang, "Systematic investigation of localized surface plasmon resonance of long-range ordered Au nanodisk arrays", *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 014308.
- [226] B. Baudrillart, F. Bénédic, O. Brinza, T. Bieber, T. Chauveau, J. Achard and A. Gicquel, "Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 212 (2015) 2611–2615.
- [227] I. Langmuir, "THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. 11. LIQUIDS.", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 9 (1917) pp.1848–1906.
- [228] H. F. R. Micheletto, and M. Ohtsut, "A Simple Method for the Production of a Two-Dimensional, Ordered Array of Small Latex Particles", (199).
- [229] S. I. M. Suguru Okuyama, and Akira Fujishima\*, "Periodic Submicrocylinder Diamond Surfaces Using Two-Dimensional Fine Particle Arrays", (2002).
- [230] H. Y. Yuehui Wang, Li Chen, Weidong Zhou, Meng Tao, and Qing Guo, "Solution Processed Large Area Surface Textures Based on Dip Coating", (2008).
- [231] F. M. H. Miguez, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Va'zquez, "Evidence of FCC Crystallization of SiO<sub>2</sub> Nanospheres", (1997).
- [232] A. J. H. C.J. Brinker, P.R. Schunk, G.C. Frye and C.S. Ashley, "Review of sol-gel thin film formation", *Journal of Non-Crystalline Solids* 147&148 (1992) 424-436 North-Holland (1992).
- [233] S. Khanna, Utsav, P. Marathe, H. Chaliyawala, N. Rajaram, D. Roy, R. Banerjee and I. Mukhopadhyay, "Fabrication of long-ranged close-packed monolayer of silica nanospheres by spin coating", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 553 (2018) 520-527.
- [234] Y. Yang, H. Li, S. Cheng, G. Zou, C. Wang and Q. Lin, "Robust diamond meshes with unique wettability properties", *Chemical communications*, 50 (2014) 2900-2903.
- [235] D. V. N. D. Denkov, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayamat, "Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals", *Langmuir*, 8, (1992) 3183-3190.
- [236] C. Cardinaud, "Plasma etching for microelectronics and microtechnology", In *Société Française du Vide*, (2005).
- [237] G. Grandchamp., *Techniques de fabrication des microsystèmes 1*, hermes science, Lavoisier, 2004.
- [238] Pham, *La gravure plasma*, LAAS, 1994.
- [239] H.-a. Mehedi, V. Mille, J. Achard, O. Brinza and A. Gicquel, "Effect of the process parameters of inductively coupled plasma reactive ion etching on the fabrication of diamond nanotips", *physica status solidi (a)*, 211 (2014) 2343-2346.
- [240] L. Lu, Z. Y. Gao, B. Shen, F. J. Xu, S. Huang, Z. L. Miao, Y. Hao, Z. J. Yang, G. Y. Zhang, X. P. Zhang, J. Xu and D. P. Yu, "Microstructure and origin of dislocation etch pits in GaN epilayers grown by metal organic chemical vapor deposition", *Journal of Applied Physics*, 104 (2008) 123525.
- [241] Y.-Z. Yao, Y. Ishikawa, K. Sato, Y. Sugawara, K. Danno, H. Suzuki and T. Bessho, "Dislocation Revelation from (0001) Carbon-face of 4H-SiC by Using Vaporized KOH at High Temperature", *Applied Physics Express*, 5 (2012) 075601.
- [242] M. Naamoun, A. Tallaire, F. Silva, J. Achard, P. Doppelt and A. Gicquel, "Etch-pit formation mechanism induced on HPHT and CVD diamond single crystals by H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> plasma etching treatment", *physica status solidi (a)*, 209 (2012) 1715-1720.
- [243] B. J. Hausmann, B. J. Shields, Q. Quan, Y. Chu, N. P. de Leon, R. Evans, M. J. Burek, A. S. Zibrov, M. Markham, D. J. Twitchen, H. Park, M. D. Lukin and R. M. Lonc, "Coupling of NV centers to photonic crystal nanobeams in diamond", *Nano Lett*, 13 (2013) 5791-5796.
- [244] L. Childress, M. V. Gurudev Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer and M. D. Lukin, "Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond", *Science*, 314 (2006) 281-285.
- [245] A. Dréau, J. R. Maze, M. Lesik, J. F. Roch and V. Jacques, "High-resolution spectroscopy of single NV defects coupled with nearby <sup>13</sup>C nuclear spins in diamond", *Physical Review B*, 85 (2012).

- [246] T. D. P. Huillery, L. Nicolas, M. Van Den Bossche, M. Perdriat, and G. H. Hétet, "Spin-mechanics with levitating ferromagnetic particles", (2019).
- [247] a. G. H. e. T. Delord P. Huillery L. Nicolas, "Spin-Cooling of the Motion of a Trapped Diamond", (2019).
- [248] S. Ditalia Tchernij, T. Lühmann, T. Herzig, J. Küpper, A. Damin, S. Santonocito, M. Signorile, P. Traina, E. Moreva, F. Celegato, S. Pezzagna, I. P. Degiovanni, P. Olivero, M. Jakšić, J. Meijer, P. M. Genovese and J. Forneris, "Single-Photon Emitters in Lead-Implanted Single-Crystal Diamond", *ACS Photonics*, 5 (2018) 4864-4871.
- [249] W. G. Carlo Bradac, Jacopo Forneris, Matt Trusheim & Igor Aharonovich, "Quantum Nanophotonics with Group IV defects in Diamond", (2019).
- [250] H. Sternschulte, K. Thonke, R. Sauer, P. C. Munzinger and P. Michler, "1.681-eV luminescence center in chemical-vapor-deposited homoepitaxial diamond films", *Physical review. B, Condensed matter*, 50 (1994) 14554-14560.
- [251] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter and B. Burchard, "Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation", *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39 (2006) 37-41.
- [252] L. Nicolas, T. Delord, P. Huillery, E. Neu and G. Hétet, "Diamond nano-pyramids with narrow linewidth SiV centers for quantum technologies", *AIP Advances*, 8 (2018) 065102.
- [253] J. C.D. Schaeffer, "Data for General, Organic, and Physical Chemistry", (1989).
- [254] J. A. A. Tallaire, V. Mille, O. Brinza, A. Gicquel,, " Elimination des dislocations dans un monocristal, " (2015).
- [255] H. U. Satoshi Koizumi, Julien Pernot, Mariko Suzuki, *Power Electronics Device Applications of Diamond Semiconductors*, 2018.

## **Conclusion Générale**

À l'heure actuelle, la synthèse de diamant par les procédés HPHT et CVD permettent d'obtenir du diamant homoépitaxié de très bonne qualité cristalline. Ces diamants présentent les meilleures propriétés en termes de pureté et de quantité de défauts, loin devant le diamant naturel. Ces procédés de synthèse sont par ailleurs extrêmement bien maîtrisés et permettent ainsi une bonne reproductibilité des films produits. Par conséquent, ce sont ces diamants qui sont les plus utilisés pour le développement d'applications de haute technologie (composants de puissance, détecteurs...etc.). Néanmoins, la limitation en taille de ces cristaux freine le développement des applications et montre l'intérêt de l'hétéroépitaxie qui offre la possibilité de déposer du diamant sur des substrats de grandes tailles pouvant atteindre plusieurs  $\text{cm}^2$ . C'est dans ce cadre que se sont déroulés mes travaux de thèse, au cours desquels j'ai travaillé sur des templates constitués d'empilements diamant/Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si et réalisés dans le cadre du projet ANR DiamWafel.

Ce travail de thèse avait deux principaux objectifs : le premier était d'optimiser les conditions de croissance pour la fabrication de films autosupportés de diamant intrinsèque ou dopé bore, ces couches étant destinées à la réalisation de diodes Schottky verticales ou pseudo-verticales. Le deuxième objectif était d'améliorer la qualité cristalline des films hétéroépitaxiés et notamment de réduire la densité de défauts étendus qui influe directement sur les caractéristiques des dispositifs électroniques. Nous avons alors développé deux méthodes basées sur la reprise de croissance sur des macro ou nanostructures diamant.

Le premier chapitre de ce mémoire a été consacré à l'état de l'art de la synthèse du diamant par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, ainsi que les propriétés, les applications et les limitations des différents types de diamant (monocristallin, polycristallin et hétéroépitaxié). Les différents procédés utilisés pour le dépôt des films constituant le template ont également été détaillés. Une attention particulière a été portée aux techniques d'ingénierie des défauts et à leur contrôle existant dans la littérature et pouvant être appliquées au diamant hétéroépitaxié.

Le deuxième chapitre a été consacré à la présentation des techniques d'élaboration et de caractérisation qui ont été utilisées tout au long de mes travaux.

Le chapitre 3 avait pour objectif de définir le protocole expérimental permettant l'épaissement des templates produit dans le cadre du projet DiamWafel et leur dopage en utilisant des conditions de croissance CVD déjà maîtrisées au laboratoire pour les films épais, dopés ou non. À l'issue de cette étape d'optimisation du procédé, trois plaques de diamant

autosupportées de qualité cristalline à l'état de l'art ont été obtenues. Un film intrinsèque de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 9  $\text{mm}^2$  de surface, un film intrinsèque de 490  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 56  $\text{mm}^2$  de surface et un film dopé au bore de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et 9  $\text{mm}^2$  de surface, avec une concentration  $[\text{B}]=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Ce dernier résultat constitue un des faits marquants de ce travail puisque à ce jour, aucune étude n'avait rapporté l'obtention de films autosupportés de diamant hétéroépitaxié avec un tel dopage. Les deux films intrinsèques ont été utilisés par la suite au GEMaC qui a réalisé ainsi les premiers tests de dopage de type n au phosphore. Le film dopé doit permettre par la suite la fabrication et la caractérisation de diode Schottky, cette étape devant être réalisée à l'Institut Néel

Le chapitre 4, est consacré au développement de deux méthodes de structuration du diamant pour l'ingénierie des défauts étendus et ponctuels dans le diamant hétéroépitaxié. La première méthode visait à produire des nanostructures de diamant en forme de piliers. Après optimisation, des motifs de 500 nm à 20  $\mu\text{m}$  de hauteur et de 100 nm à 4  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été obtenues. La reprise de croissance sur ces structures a montré son efficacité pour la déviation des dislocations. Néanmoins, certaines dislocations continuent à se propager et arrivent à la surface du dépôt limitant ainsi grandement son efficacité. Ceci a été attribué au faible rapport d'aspect des piliers qui doit être encore optimisé. Néanmoins, cette méthode a été mise à profit pour incorporer localement des centres colorés à l'intérieur des piliers (SiV et GeV) ce qui permet d'ouvrir des perspectives d'utilisation dans le cadre des technologies quantiques. Deux techniques efficaces pour l'incorporation des centres GeV ont notamment été développées : l'une par reprise de croissance avec un échantillon de germanium pur positionné à côté du dépôt et l'autre par reprise de croissance sur une couche nanométrique de germanium déposé par PVD.

La deuxième méthode de structuration développée en vue du contrôle de la propagation des défauts étendus a consisté à réaliser des reprises de croissance sur des échantillons hétéroépitaxiés commerciaux structurés en réseau de trous de forme carrée ayant plusieurs centaines de microns de côté. Une optimisation de l'orientation de ces microstructures et des conditions de croissance permettant d'augmenter fortement la vitesse de croissance latérale a ainsi permis de réduire les densités de dislocation d'un ordre de grandeur pour atteindre des valeurs de  $6 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$  qui est actuellement la plus faible valeur jamais rapportée sur ce type de matériau.

Ces travaux ont ainsi permis d'obtenir des films de diamant hétéroépitaxié intrinsèque et dopé bore avec une qualité cristalline à l'état de l'art. Des résultats prometteurs ont également

été obtenus dans la réduction de la densité des dislocations et ont également permis d'optimiser l'efficacité d'incorporation de centres colorés tels que le GeV dans le diamant. La continuité de ces travaux pourra être envisagée de la façon suivante :

- Au niveau de l'**épaississement de couches de diamant hétéroépitaxié intrinsèque ou dopé bore**

- Poursuivre l'augmentation en taille des films pour aller au-delà du seuil de 1 cm<sup>2</sup>. A l'heure actuelle, des templates proche de 15×15 mm<sup>2</sup> sont en cours d'élaboration au CEA et le procédé développé pour les premiers templates devra être validé lorsque leur taille augmente ;
- Appliquer les techniques de réduction de densité de dislocations développées sur les diamants hétéroépitaxiés commerciaux (macro et nanostructuration) aux échantillons du projet DiamWafel ;
- Augmenter le dopage bore des films pour atteindre la transition métallique du diamant (10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>) qui est nécessaire si l'on veut réduire au maximum la résistance à l'état passant de composants électroniques de diamant verticaux.
- Réaliser des diodes Schottky verticales ou pseudo-verticales sur les films obtenus dans le projet.

- Au niveau de la **microstructuration**

- Continuer l'étude de l'influence des autres paramètres du procédé de dépôt (% CH<sub>4</sub>, température et DPMO) pour augmenter encore la vitesse de croissance latérale. Un premier stade d'amélioration consisterait à refaire la même expérience effectuée sur l'échantillon Audiatic 4 (voir chapitre IV.3) en rebouchant complètement les trous ce qui n'a pas pu être fait durant mes travaux faute de temps ;
- Développer un procédé de macrostructuration multi-étapes pour continuer à réduire les dislocations dans le diamant hétéroépitaxié. Une des pistes envisageables est de réaliser une première reprise de croissance avec un réseau de trous orientés <110>. Puis, à l'issue de la première étape de croissance qui aura permis de les recouvrir, percer un autre réseau de trous de même orientation en se décalant de manière à traiter les zones où il y avait une croissance normale dans la première étape ;
- Augmenter la taille des trous (1x1mm<sup>2</sup> ou 2 x2mm<sup>2</sup>) afin d'obtenir des zones à faibles densités de dislocations de plus grandes surfaces.

- Au niveau de la **nanostructuration**
  - Augmenter le rapport d'aspect des piliers afin de dévier plus de dislocations lors de la reprise de croissance. L'une des pistes envisageables serait de travailler avec des billes de plus grande taille.
  - Associer la nanostructuration à la technique de dopage par dépôt d'une couche mince, dans le but de mieux incorporer des centres colorés tels que le GeV ou le SnV dans le diamant.
  - Travailler sur l'amélioration du dopage des nanostructures et les mesures des propriétés des centres obtenus. Par exemple pour les centres NV incorporés dans les micropiliers, ces améliorations pourront nous aider à remonter aux propriétés de spin des centres colorés et en particulier le temps de cohérence.

**Titre :** Épaissement et dopage de films de diamant hétéroépitaxiés sur substrats multicouches Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100)

**Résumé**

Le diamant est un matériau à large bande interdite possédant des caractéristiques physiques exceptionnelles qui pourraient permettre de repousser les limites d'utilisation des dispositifs d'électronique de puissance. Néanmoins, la difficulté de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma microonde (MPACVD) de monocristaux de diamant de grande taille (supérieures à quelques cm<sup>2</sup>) constitue l'un des verrous principaux au développement de tels composants. L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'un procédé de croissance permettant l'obtention d'un « wafer » de diamant hétéroépitaxié de qualité électronique à partir d'un empilement de couches Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si d'orientation (100).

Dans cette optique, l'optimisation des paramètres de dépôt pour l'hétéroépitaxie de films de diamant intrinsèque et dopé bore a été réalisée permettant ainsi l'obtention de films autosupportés dont les caractéristiques sont à l'état de l'art : un film intrinsèque de 200 µm d'épaisseur et 9 mm<sup>2</sup> de surface, un film intrinsèque élargi de 490 µm d'épaisseur et 56 mm<sup>2</sup> de surface et un film dopé au bore avec une concentration [B]=10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> de 200 µm d'épaisseur et 9 mm<sup>2</sup> de surface.

En parallèle, la réduction des dislocations dans le diamant hétéroépitaxié est également une limitation importante. Une méthode de reprise de croissance sur des échantillons de diamant hétéroépitaxié structurés en réseau de trous micrométriques a été développée, permettant de réduire la densité des dislocations dans ce matériau d'un ordre de grandeur pour atteindre des valeurs de 6×10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup> qui sont les plus faibles jamais rapportées.

Enfin, au cours de ces travaux, le développement d'une méthode de structuration du diamant par l'utilisation de nanosphères de silice comme masque à la gravure a permis la réalisation de nanopiliers présentant des hauteurs de 500 nm à 20 µm. L'utilisation de ces nanopiliers a montré son efficacité pour améliorer l'incorporation locale de centres colorés dans le diamant tels que le SiV et GeV.

**Mots clés :** Diamant, hétéroépitaxie, croissance cristalline, CVD, dislocations, centres colorés

**Title:** Deposition of doped and intrinsic heteroepitaxial diamond films on Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100) multilayer stacks

**Abstract**

Diamond is a wide band gap material with exceptional physical properties adapted to high power electronics devices. Nevertheless, the fabrication of such material by microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPACVD) is still limited by the small size and high density of structural defects present in the available substrates. The objective of this thesis work is to develop a growth process for heteroepitaxial "electronic-grade" diamond wafer deposition on a multilayer stack of Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si (100).

To this aim, optimization of the growth parameters for the heteroepitaxy of intrinsic and boron-doped diamond allowed to produce freestanding plates that are at the state-of-the-art. Thus, 200 µm, 490 µm-thick intrinsic films and 200 µm-thick boron doped film ([B]=10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>) with respectively 9 mm<sup>2</sup>, 56 mm<sup>2</sup> and 9 mm<sup>2</sup> areas, were obtained.

In parallel, to limit dislocations propagation in heteroepitaxial diamond, an overgrowth method on micrometric hole arrays was developed, which led to a decrease by an order of magnitude to reach values of 6 × 10<sup>5</sup> cm<sup>-2</sup>, the lowest ever reported.

Diamond structuring by the use of silica nanospheres as mask for the inductively coupled plasma etching was also developed to produce diamond nanopillars with heights ranging from 500 nm to 20 µm. Using these nanopillars incorporation of color centers such as SiV and GeV was locally enhanced.

**Key words:** Diamond, heteroepitaxy, crystal growth, CVD, dislocations, color centers