

UNIVERSITÉ PARIS XIII – SORBONNE PARIS NORD

École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

**Synthèse et caractérisation de films de diamant
présentant différentes microstructures par plasmas
micro-ondes à sources ponctuelles**

THÈSE DE DOCTORAT
Présentée par

Chaimaa MAHI

Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux CNRS UPR 3407

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCE DE L'INGENIEUR

Soutenue le 20 novembre 2023 devant le jury d'examen constitué de :

Mme. Agnès GRANIER
M. Jean-Charles ARNAULT
M. Alexandre TALLAIRE
Mme. Marie-Amandine PINAULT-THAURY
M. Mathieu MUNSCH
M. Ovidiu BRINZA
Mme. Corinne DULUARD

M. Fabien BENEDIC

Directrice de Recherche CNRS-IMN
Directeur de Recherche CEA
Directeur de Recherche CNRS-IRCP
Chargée de Recherche CNRS-GEMaC
Directeur Général, QNAMI
Ingénieur de Recherche CNRS-LSPM
Maîtresse de Conférences, Université Sorbonne
Paris Nord
Professeur, Université Sorbonne Paris Nord

Rapporteuse
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Co-encadrant
Co-encadrante

Directeur de thèse

Remerciements

Ma profonde reconnaissance s'adresse en premier lieu à mon directeur de thèse, Monsieur Fabien Bénédic, Professeur à l'Université Sorbonne Paris Nord, pour avoir assuré la direction de cette thèse. Je lui suis particulièrement reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée et de l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je tiens à lui exprimer toute mon estime pour son soutien durant ces trois années, pour sa disponibilité de tous les instants et pour son optimisme qui me poussait à aller de l'avant à chaque fois que je déprimais pour ne pas avoir obtenu de centres NV dans nos films de diamant.

Je remercie également chaleureusement mes encadrants : Monsieur Ovidiu Brinza, dont je tiens à saluer la rigueur scientifique et l'ingéniosité, et Madame Corinne Duluard, dont les mots d'encouragement m'ont vraiment touchée plus d'une fois et m'ont aidé à arriver au but.

Je tiens à remercier Monsieur Alexandre Tallaire, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Recherche en Chimie de Paris, d'avoir présidé mon jury de thèse. Je souhaite le remercier également pour les échanges scientifiques que nous avons eus et pour son aide indéfectible pour la caractérisation de plusieurs échantillons.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur Jean-Charles Arnault, Directeur de Recherche au CEA et à Madame Agnès Granier, Directrice de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de thèse, ainsi que les autres membres de jury, Madame Marie-Amandine Pinault-Thaury, Chargée de recherche CNRS au Groupe d'Étude de la Matière Condensée, et Monsieur Mathieu Munsch, Directeur Général de la société QNAMI, d'avoir examiné ce travail. Cela a été un réel plaisir de vous présenter, le jour de la soutenance, le travail réalisé durant ma thèse.

Mes remerciements vont aussi à tous les partenaires avec lesquels j'ai pu collaborer étroitement, notamment Madame Marie-Amandine Pinault-Thaury (GÉMaC), Madame Pauline Perrin (IRCP), Madame Céline Falentin-Daudré (LBPS-CSPBAT) et Monsieur Romain Vayron (LAMIH).

Merci à tous les autres membres de l'équipe DMC, Jocelyn, Riadh, Azadeh, Audrey, Vianney, et Samir pour l'accueil qu'ils m'ont réservé et pour tous les bons moments passés ensemble.

Je n'oublie pas non plus mes autres collègues du laboratoire LSPM. Wafa et Midrel, mes deux "compagnes d'aventure". Merci pour tous les moments partagés, même si au cours de ces trois années nous avons partagé bien plus que la thèse, au labo et en dehors. Merci à Mamadou, le « plus vieux » des doctorants, pour sa bonne humeur constante, ses conseils et surtout pour sa bienveillance. Merci aussi à mes autres collègues doctorants : Dame Assane, Rémi, Lounis et Ken, qui ont rendu ces années de thèse tellement plus agréables, ainsi qu'à toutes les personnes dont j'ai beaucoup apprécié la compagnie pendant la pause du midi, occasion de nombreuses discussions inoubliables qui commençaient toujours par « alors, quelle est la question du jour ? »

Une pensée à tous mes stagiaires, en particulier à Alexandra. Je me souviens encore du tout premier jour où nous nous sommes rencontrées au laboratoire et tu avais l'air d'avoir peur de moi (mdr) ! Qui aurait pu penser que nous n'étions que deux capricornes avec la même date de naissance et un destin très similaire, qui deviendraient par hasard de très proches amies ?!!! Bien que l'on ait partagé seulement quelques mois au labo, cela a été un grand plaisir de travailler avec toi. Bon courage pour ces 3 années !

Mes remerciements les plus colorés vont à toutes les personnes dont j'ai eu le plaisir de croiser la route au labo au fil de ces années. Je remercie particulièrement Ludo, qui n'a jamais refusé de me prêter main forte pour réaliser des caractérisations par CL qui duraient souvent toute une après-midi lorsque j'en avais besoin, et Maria pour tous ces bons moments passés au MEB, et pour les éclats de rires qui rendaient ces moments si plaisants.

Enfin, je souhaite dire un immense MERCI à mes parents et à mes sœurs qui m'ont toujours soutenue dans mes choix, et qui m'ont réconfortée et encouragée à tout moment. Sans vous, rien de tout cela n'aurait été possible.

TABLE DES MATIÈRES

ACRONYMES ET DÉFINITIONS.....	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
CHAPITRE I. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	13
I.1 LE DIAMANT.....	14
I.2 CLASSIFICATION DU DIAMANT MONOCRISTALLIN.....	15
I.3 PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DU DIAMANT.....	16
<i>I.3.1 Applications électroniques.....</i>	<i>16</i>
<i>I.3.2 Applications thermiques.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.3 Applications optiques.....</i>	<i>17</i>
<i>I.3.4 Applications mécaniques.....</i>	<i>18</i>
<i>I.3.5 Applications chimiques et électrochimiques.....</i>	<i>18</i>
<i>I.3.6 Autres applications.....</i>	<i>18</i>
I.4 SYNTHÈSE DU DIAMANT.....	19
<i>I.4.1 Technique Haute Pression Haute Température.....</i>	<i>19</i>
<i>I.4.2 Technique par dépôt chimique en phase vapeur.....</i>	<i>20</i>
I.4.2.1 Principe.....	20
I.4.2.2 Les trois formes de diamant CVD.....	21
I.4.2.2.1 Diamant monocristallin.....	21
I.4.2.2.2 Diamant polycristallin.....	22
I.4.2.2.3 Diamant nanocristallin.....	22
<i>I.4.3 Mécanismes de croissance du diamant CVD.....</i>	<i>23</i>
I.4.3.1 Croissance du diamant monocristallin.....	23
I.4.3.2 Croissance du diamant poly- et nano-cristallin.....	24
I.4.3.2.1 Germination.....	24
I.4.3.2.1.1 Germination par abrasion (Scratching).....	25
I.4.3.2.1.2 Germination assistée par polarisation (BEN).....	25
I.4.3.2.1.3 Germination par ensemencement (Seeding).....	26
I.4.3.2.2 Croissance de films de diamant polycristallin.....	26
I.4.3.2.3 Croissance de films de diamant nanocristallin.....	27
I.5 DÉFAUTS DANS LE DIAMANT CVD.....	28
<i>I.5.1 Les défauts intrinsèques.....</i>	<i>28</i>
<i>I.5.2 Les défauts extrinsèques.....</i>	<i>29</i>
I.5.2.1 Le centre NV.....	29
I.5.2.1.1 Propriétés de photoluminescence.....	30
I.5.2.1.2 Propriétés de spin.....	31
I.5.2.1.3 Création de centres NV dans le diamant.....	33
I.5.2.2 Autres défauts.....	35
<i>I.5.3 Synthèse par MWPACVD.....</i>	<i>35</i>
I.5.3.1 Espèces de croissance et de gravure.....	36
I.5.3.2 Les systèmes micro-ondes de synthèse de diamant.....	37
I.5.3.2.1 Systèmes conventionnels.....	37
I.5.3.2.2 Système micro-onde à antennes linéaires.....	38
I.5.3.2.3 Système à ondes de surface.....	39
I.5.3.2.4 Système micro-onde à antennes distribuées (DAA).....	40
I.5.3.3 La croissance des films de diamant dans le réacteur Plasmodie au LSPM.....	40
I.6 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.....	42

CHAPITRE II.	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE CROISSANCE ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	57
II.1	LE RÉACTEUR À PLASMAS MICRO-ONDES DISTRIBUÉS PLASMODIE.....	57
II.1.1	<i>Description générale.....</i>	57
II.1.2	<i>Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes.....</i>	60
II.1.3	<i>Vide dans l'enceinte.....</i>	60
II.1.4	<i>Système d'injection de gaz.....</i>	61
II.1.5	<i>Contrôle et mesure de la température.....</i>	61
II.1.6	<i>Le porte échantillon.....</i>	62
II.2	SYSTÈME D'IMPLANTATION IONIQUE.....	62
II.2.1	<i>Principe.....</i>	62
II.2.2	<i>Instrumentation.....</i>	62
II.3	MÉTHODES DE PRÉTRAITEMENT DES SUBSTRATS.....	63
II.3.1	<i>Substrats en diamant.....</i>	63
II.3.1.1	<i>Choix de la face de dépôt.....</i>	63
II.3.1.2	<i>Traitement de surface des substrats de diamant HPHT.....</i>	64
II.3.1.2.1	<i>Prétraitement chimique par voie humide.....</i>	64
II.3.1.2.2	<i>Prétraitement chimique par voie sèche.....</i>	64
II.3.2	<i>Substrats non-diamant.....</i>	65
II.3.2.1	<i>Nettoyage des substrats.....</i>	65
II.3.2.2	<i>Prétraitement des substrats.....</i>	65
II.4	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE.....	66
II.4.1	<i>Spectroscopie Raman.....</i>	66
II.4.1.1	<i>Principe.....</i>	66
II.4.1.2	<i>Spectre Raman de films DNC.....</i>	68
II.4.1.3	<i>Déconvolution d'un spectre Raman de films DNC.....</i>	69
II.4.1.4	<i>Instrumentation.....</i>	70
II.4.2	<i>Photoluminescence (PL).....</i>	71
II.4.3	<i>Cathodoluminescence (CL).....</i>	73
II.4.4	<i>La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).....</i>	76
II.5	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION PAR MICROSCOPIE.....	77
II.5.1	<i>Microscope confocal à balayage laser.....</i>	77
II.5.2	<i>Microscopie électronique à balayage.....</i>	79
II.5.3	<i>Microscopie électronique en transmission.....</i>	80
II.4.4	<i>Microscope à force atomique.....</i>	82
II.6	PROFILOMÉTRIE.....	84
II.7	DIFFRACTION DE RAYONS X.....	85
II.7.1	<i>Principe.....</i>	85
II.7.2	<i>Matériel.....</i>	86
II.8	DIAMONDVIEW™.....	87
II.9	MESURE DE L'ÉPAISSEUR DES FILMS MINCES DE DIAMANT.....	88
II.9.1	<i>Par prise de masse.....</i>	88
II.6.1	<i>Mesures par réflectométrie UV – visible.....</i>	89
II.9.1.1	<i>Principe.....</i>	89
II.9.1.2	<i>Instrumentation.....</i>	90
II.10	RÉSONANCE MAGNÉTIQUE DÉTECTÉE OPTIQUEMENT (ODMR).....	90
II.10.1	<i>Principe.....</i>	90
II.10.2	<i>Instrumentation.....</i>	91
CHAPITRE III.	: FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN POUR DES APPLICATIONS BIOMÉDICALES ET OPTIQUES	97

III.1	SYNTHÈSE DE FILMS DE DNC POUR DES APPLICATIONS BIOMÉDICALES.....	98
III.1.1	<i>Le titane et ses alliages pour le domaine biomédical.....</i>	98
III.1.2	<i>Objectifs de l'étude.....</i>	99
III.1.3	<i>Conditions expérimentales de croissance.....</i>	100
III.1.4	<i>Résultats et discussion.....</i>	101
III.1.4.1	Microstructure et pureté.....	101
III.1.4.2	Taille de grains.....	103
III.1.4.3	Rugosité des films.....	104
III.1.4.4	Étude statistique des paramètres 3D de la rugosité de surface.....	106
III.1.4.5	Mesure de dureté et analyses statistiques des données.....	110
III.1.5	<i>Conclusion.....</i>	112
III.2	FILMS DE DIAMANT NANOCRISTALLIN POUR DES APPLICATIONS OPTIQUES.....	113
III.2.1	<i>Objectifs de l'étude.....</i>	113
III.2.2	<i>Conditions expérimentales.....</i>	114
III.2.3	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	115
III.2.3.1	Caractérisation morphologique et microstructurale.....	115
III.2.3.1.1	Vitesse de croissance.....	115
III.2.3.1.2	Morphologie.....	115
III.2.3.1.3	Rugosité.....	116
III.2.3.1.4	Microstructure et pureté.....	117
III.2.3.1.5	Taille de grains.....	118
III.2.3.2	Évaluation des propriétés optiques des films DNC.....	119
III.2.3.2.1	Méthode expérimentale pour la mesure du coefficient d'absorption et du gap optique.....	119
III.2.3.2.2	Mesure de transmittance des substrats de verre et des systèmes DNC/substrat.....	120
III.2.3.2.3	Estimation du coefficient d'absorption et du gap optique.....	122
III.2.3.3	Mouillabilité.....	124
III.2.4	<i>Conclusion.....</i>	125
CHAPITRE IV.	SYNTHÈSE DE FILMS DE DIAMANT POLYCRISTALLIN ET MONOCRISTALLIN.....	135
IV.1	CROISSANCE DE FILMS DE DIAMANT POLYCRISTALLIN.....	135
IV.1.1	<i>Croissance dans le mélange H₂/CH₄ : influence de la concentration de CH₄ et de la distance aux sources</i> 135	
IV.1.1.1	Conditions expérimentales.....	136
IV.1.1.2	Influence de la concentration en méthane à 10 cm.....	136
IV.1.1.3	Influence de la concentration en méthane à 7cm.....	139
IV.1.2	<i>Croissance dans le mélange H₂/CH₄/CO₂.....</i>	142
IV.1.2.1	Conditions expérimentales.....	142
IV.1.2.2	Influence de la température.....	143
IV.1.2.3	Influence de la pression.....	147
IV.1.3	<i>Microstructure obtenue dans les conditions de croissance optimisées.....</i>	151
IV.2	SYNTHÈSE DE FILMS DE DIAMANT MONOCRISTALLIN.....	153
IV.2.1	<i>Prétraitement des substrats.....</i>	153
IV.2.1.1	Conditions expérimentales.....	154
IV.2.1.2	Dépôt sur substrat HPHT.....	155
IV.2.1.3	Dépôt sur films de diamant CVD dopé au bore.....	157
IV.2.1.3.1	Motivations.....	157
IV.2.1.3.2	Caractéristiques du dépôt.....	159
IV.2.1.3.3	Mesure de l'épaisseur par pyrométrie interférentielle.....	161
IV.2.2	<i>Optimisation des conditions de croissance de diamant monocristallin.....</i>	163
IV.2.2.1	Conditions expérimentales.....	163
IV.2.2.2	Effet de la température de surface et de la concentration de CO ₂	163

IV.2.2.3	Effet de la température de surface et de la concentration de O ₂	166
IV.2.2.4	Vitesses de croissance dans les mélanges H ₂ /CH ₄ /CO ₂ et H ₂ /CH ₄ /O ₂	168
IV.2.2.5	Caractérisation HRTEM du film déposé dans le mélange H ₂ /CH ₄ /O ₂ avec 3 % de O ₂ à 750 °C.....	170
IV.3	CONCLUSION.....	172
CHAPITRE V. DOPAGE À L'AZOTE DES FILMS DE DIAMANT MONOCRISTALLIN ET PRODUCTION DE CENTRES NV		
181		
V.1	DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN AZOTE À INTRODUIRE DANS LE MÉLANGE GAZEUX.....	181
V.2	INFLUENCE DE LA TENEUR EN AZOTE DANS LA PHASE GAZEUSE ET DE LA POSITION DU PORTE-SUBSTRAT.....	183
V.2.1	<i>Conditions expérimentales</i>	183
V.2.2	<i>Résultats expérimentaux</i>	183
V.2.2.1	Morphologie.....	183
V.2.2.2	Vitesse de croissance.....	187
V.2.2.3	Microstructure.....	188
V.2.3	<i>Conclusion</i>	191
V.3	RECHERCHE DES CAUSES PERMETTANT D'EXPLIQUER LA NON-DÉTECTION DES CENTRES NV DANS LES FILMS DOPÉS. . .	193
V.3.1	<i>Conditions expérimentales</i>	193
V.3.2	<i>Hypothèse 1 : mobilité des lacunes limitée dans les films dopés durant la croissance</i>	193
V.3.3	<i>Hypothèse 2: faible incorporation d'azote dans le film pendant la croissance</i>	195
V.3.4	<i>Hypothèse 3: déficit de lacunes dans le film dopé à l'azote</i>	198
V.3.5	<i>Conclusion</i>	203
V.4	PRODUCTION ET CARACTÉRISATION DE CENTRES NV.....	204
V.4.1	<i>Production de centres NV par irradiation électronique</i>	204
V.4.1.1	Conditions expérimentales.....	204
V.4.1.2	Propriétés de photoluminescence.....	205
V.4.1.3	Caractérisation ODMR.....	207
V.4.2	<i>Production de centres NV par implantation ionique</i>	210
V.4.2.1	Conditions expérimentales.....	210
V.4.2.2	Photoluminescence.....	212
V.4.2.3	Caractérisation ODMR.....	215
V.4.3	<i>Conclusion</i>	218
V.5	CONCLUSION.....	219
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		227

Acronymes et définitions

AFM : Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)

BC : Bande de Conduction

BE : Bound Exciton (exciton lié)

BE : Backscattered Electrons (électrons rétrodiffusés)

BEN : Bias Enhanced Nucleation (Nucléation Assistée par Polarisation)

BJ : Bell Jar (cloche)

BV : Bande de Valence

CL : Cathodoluminescence

CSPBAT : Chimie, Structures, Propriétés de Biomatériaux et d'Agents Thérapeutiques

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

DMC : Diamant Mono-Cristallin

DNC : Diamant Nano-Cristallin

DPC : Diamant Poly-Cristallin

DMC : Diamant et Matériaux Carbonés

ECR : Electron Cyclotron Resonance (résonance cyclotronique des électrons)

ESR : Electron Spin Resonance (résonance de spin électronique)

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

HRTEM : Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution

IRCP : l'Institut de Recherche de Chimie Paris

LAMIH : Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines

LSPM : Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux

MEB : Microscopie Électronique à Balayage (ou Scanning Electronic Microscopy)

MISFET: Metal Insulator Semiconductor Field Effect transistor

MWPACVD : Micro-Wave Plasma Assisted CVD (Français : Dépôt Chimique en Phase Vapeur

Assisté par Plasma Micro-onde)

NV : Nitrogen Vacancy (complexe azote-lacune)

PL : Photoluminescence

RF : Radiofréquence

SIMS: Secondary Ion Mass Spectroscopy

SiV: Silicon Vacancy (complexe silicium-lacune)

TPA : Trans-polyacétylène

UV : Ultra-Violet

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

PVA : Polyvinyl Alcohol (PVA)

Introduction générale

Outre son attrait esthétique, le diamant, un miracle de la nature, est également une source de grand intérêt pour la communauté scientifique, du fait de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles [1]. Ceci a vocation à lui permettre de trouver sa place dans un large éventail d'applications. Or, la grande variabilité des diamants produits par la nature et leur rareté, qui justifie leur coût onéreux, constituent un lourd inconvénient dans une perspective d'industrialisation. Intrigués par ce fait, les chercheurs se sont mis à imaginer un moyen de synthétiser ce miracle de la nature.

La principale stratégie pour fabriquer des diamants synthétiques a consisté à reproduire en laboratoire les conditions naturelles de formation du diamant, c'est-à-dire à haute pression et haute température [2]. Ainsi, ce n'est que dans les années 1950 que l'on parvint à produire les premiers diamants HPHT par cette technique. Quelques années plus tard, une méthode de synthèse de diamant dans des conditions thermodynamiques métastables à basse pression par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été développée [3] et a pris de l'ampleur à partir des années 1980. Depuis lors, le développement de cette technique a connu une évolution fulgurante et a engendré plusieurs technologies qui, aujourd'hui, sont largement utilisées pour la croissance de diamant monocristallin, polycristallin et nanocristallin.

La CVD assistée par plasmas micro-ondes (MWPCVD pour Micro-Wave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition) dans une cavité résonante est à présent le procédé le plus approprié pour parvenir à des films de diamant de haute qualité cristalline à des vitesses de croissance adaptées à de nombreuses d'applications. Pourtant, certains obstacles s'opposent encore à l'utilisation du diamant obtenu grâce aux systèmes à cavité résonante pour certaines applications. En effet, ces systèmes fonctionnant majoritairement à une fréquence de 2.45 GHz offrent une surface de dépôt restreinte, généralement inférieure à 2 pouces, limitée par la taille du plasma et imposent une température de dépôt relativement élevée ($> 700^{\circ}\text{C}$) [4,5]. En outre, les vitesses de croissance élevées (quelques $\mu\text{m/h}$ à plusieurs dizaines de $\mu\text{m/h}$) mises en jeu dans ces systèmes ne permettent pas le contrôle des épaisseurs déposées avec précision. Par ailleurs, leur configuration est très mal adaptée à la croissance tridimensionnelle en raison de la taille réduite du plasma et de la déformation du champ électrique lorsque le substrat présente une forme complexe.

Parmi les procédés mis au point pour surmonter ces limitations, on trouve le système à plasmas micro-ondes distribués développé au LSPM en collaboration avec le LPSC (Grenoble) et le CPAT (actuellement LAPLACE à Toulouse). Le réacteur dit « Plasmodie », localisé au LSPM et composé de 16 sources, a ainsi largement fait preuve de son efficacité pour la synthèse de films de diamant nanocristallin (DNC) sur des surfaces de 4 pouces (environ 10 cm) de diamètre à basse température (< 400 °C) et à basse pression (< 1 mbar) en utilisant un mélange gazeux H₂-CH₄-CO₂ [6–8].

Dans ce contexte, les objectifs de ce travail de thèse sont axés sur l'évaluation des potentialités des films de diamant nanocristallin élaborés à basse température pour des applications biomédicales et optiques, et sur la mise en évidence de la synthèse des deux autres formes de diamant CVD, polycristallin et monocristallin, avec le réacteur Plasmodie.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres.

Le **chapitre I**, essentiellement bibliographique, adresse un état de l'art général sur le diamant et met en place le contexte de l'étude. Dans ce chapitre, les propriétés exceptionnelles du diamant et ses domaines d'applications, ainsi que les différentes voies technologiques permettant sa synthèse, notamment la technique MWPCVD utilisée au LSPM et dans le cadre de cette thèse, sont évoqués. Nous y présentons les aspects de la croissance des trois formes de diamant sur différents types de substrats et les mécanismes de croissance impliqués pour l'obtention de films continus. Les principaux défauts rencontrés dans ces films sont exposés en privilégiant les centres NV, dont les propriétés se révèlent intéressantes pour les applications de magnétométrie envisagées dans le cadre de cette thèse.

Le **chapitre II** porte sur les techniques expérimentales utilisées au cours de la thèse. Après une description du réacteur à plasma micro-onde distribué utilisé pour la croissance, suivie des méthodes de post-traitement, les différentes techniques de caractérisation utilisées afin d'évaluer les caractéristiques des films de diamant élaborés au cours de cette thèse sont passées en revue.

Le **chapitre III** est structuré en deux parties et traite de la synthèse de films de diamant nanocristallin à basse température avec le réacteur à plasma micro-onde distribué pour des applications biomédicales et optiques. La première partie est consacrée à la synthèse de diamant sur des substrats en alliage de titane (TiAl₆V₄, TA6V) en vue d'applications biomédicales. Une analyse de l'influence de la rugosité de surface de ces substrats sur les

caractéristiques des films de diamant déposés est effectuée dans le but de vérifier dans quelle mesure les systèmes diamant/TA6V obtenus peuvent être utilisés pour la conception d'implants biomédicaux. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la croissance de films de diamant nanocristallin sur des substrats en verre borosilicate et sodocalcique en fonction de la température et de la durée de dépôt. Par la suite, nous effectuons une évaluation des propriétés optiques des films déposés par le biais de mesures de transmittance et de réflectance suivies de mesures de mouillabilité afin d'examiner les potentialités de ces films pour certaines applications optiques.

Dans l'objectif d'étendre l'utilisation du réacteur à plasma micro-onde distribué, limitée à ce jour à la synthèse de diamant nanocristallin, à la croissance de diamant polycristallin et de monocristallin, le **chapitre IV** se focalise dans un premier temps sur la détermination d'une fenêtre de conditions expérimentales permettant d'obtenir des films polycristallins. Tout d'abord, nous menons une étude préliminaire visant à examiner la possibilité de synthétiser cette forme de diamant avec un mélange conventionnel H_2/CH_4 dans le réacteur à plasma micro-onde distribué, en nous intéressant à l'effet de la concentration du méthane dans le mélange et de la position du porte-substrat. La croissance des films est ensuite poursuivie dans avec le mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$ habituellement utilisé pour la synthèse de diamant nanocristallin dans ce réacteur, en réalisant une étude paramétrique en fonction de la température du substrat et de la pression de l'enceinte. L'objectif est de comprendre l'influence des différents paramètres sur les propriétés morphologiques et structurales des films déposés et de délimiter une fenêtre de conditions expérimentales permettant d'aboutir à la croissance de diamant polycristallin. Celles-ci sont par la suite utilisées pour étudier la croissance homoépitaxiale sur des substrats en diamant. Pour optimiser conjointement la qualité et la vitesse de croissance des films homoépitaxiés, un travail d'optimisation est conduit, dans un premier temps, en fonction de la température du substrat et de la concentration en CO_2 , en utilisant le mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$, et dans un second temps, en fonction de la température du substrat et de la concentration en O_2 en utilisant le mélange gazeux $H_2/CH_4/O_2$.

Les conditions de croissance déterminées pour la synthèse de films minces de diamant monocristallin avec le réacteur à plasma micro-onde distribué sont ensuite mises à profit pour étudier, dans le **chapitre V**, le dopage de ces films à l'azote dans le but de produire de centres NV en vue d'applications en magnétométrie. Nous discutons tout d'abord de l'influence de la quantité d'azote dans le mélange gazeux, couplée à celle de la distance entre le porte-substrat et les sources de micro-ondes, sur la morphologie des films de diamant homoépitaxiés, leur

vitesse de croissance et leur microstructure, afin de déterminer les conditions de dopage qui garantissent l'incorporation d'azote dans les films de diamant sans pour autant compromettre la qualité cristalline. La deuxième partie du chapitre consiste à vérifier la capacité du réacteur Plasmodie à créer des centres NV *in situ* avant le recours, dans une troisième partie, à des techniques *ex situ*, comme l'irradiation électronique et l'implantation ionique à l'hélium utilisées pour la création de centres NV via la création de lacunes dans les films dopés à l'azote. Les propriétés de photoluminescence et de spins des centres colorés ainsi créés sont ensuite caractérisées.

Le manuscrit s'achève par une conclusion qui rappelle les principaux résultats obtenus et dégage les perspectives de nos travaux.

Références

- [1] M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, eds., Handbook of industrial diamonds and diamond films, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [2] F.P. BUNDY, H.T. HALL, H.M. STRONG, R.H. WENTORFJUN., Man-Made Diamonds, Nature. 176 (1955) 51–55.
- [3] J. Angus, C. Hayman, Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamondlike” phases, Science (New York, N.Y.). 241 (1988) 913—921.
- [4] D. Zhou, T.G. McCauley, L.C. Qin, A.R. Krauss, D.M. Gruen, Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar-CH₄ microwave plasma, Journal of Applied Physics. 83 (1998) 540–543. <https://doi.org/10.1063/1.366668>.
- [5] D. Zhou, D.M. Gruen, L.C. Qin, T.G. McCauley, A.R. Krauss, Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas, Journal of Applied Physics. 84 (1998) 1981–1989.
- [6] H.-A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, Ch. Provent, A. Gicquel, Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor, Diamond and Related Materials. 47 (2014) 58–65.
- [7] B. Baudrillart, Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression, These de doctorat, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [8] D. Dekkar, Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications, Thèse de doctorat, Paris 13, 2020.

Chapitre I. Contexte et objectifs de l'étude

Ce chapitre à caractère bibliographique adresse un état de l'art général concernant le diamant. Nous y présentons tout d'abord les propriétés exceptionnelles de ce matériau qui permettent d'envisager des applications dans des domaines très variés.

Les méthodes haute pression et haute température (HPHT) et de dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») de la synthèse du diamant sont ensuite définies, et les trois formes cristallines de films de diamant (monocristalline, polycristalline, et nanocristalline) pouvant être obtenues par CVD sont décrites. Les mécanismes de croissance impliqués ainsi que les principaux défauts structuraux rencontrés dans ces films sont détaillés. Parmi ces défauts, une attention particulière est donnée au centre NV, dont les propriétés hors normes en font un système attractif pour des applications en magnétométrie envisagées dans le cadre de cette thèse.

Une brève présentation de la CVD assistée par plasma micro-onde (MWPACVD pour « Micro-Wave Plasma Assited CVD ») et des différents systèmes existants basés sur cette technique sont enfin donnés avant de retracer l'historique des travaux menés au LSPM avec le réacteur utilisé dans le cadre de nos études. Nous positionnons par la suite l'originalité de nos travaux en discutant les objectifs de cette thèse qui permettront également de définir la stratégie retenue pour y arriver.

I.1 Le diamant

Le diamant fait partie de la famille des matériaux carbonés, dont les membres (diamant, graphite, graphène, fullerène..) sont composés exclusivement de carbone et se distinguent entre eux par l'hybridation de leurs atomes (Figure I.1)

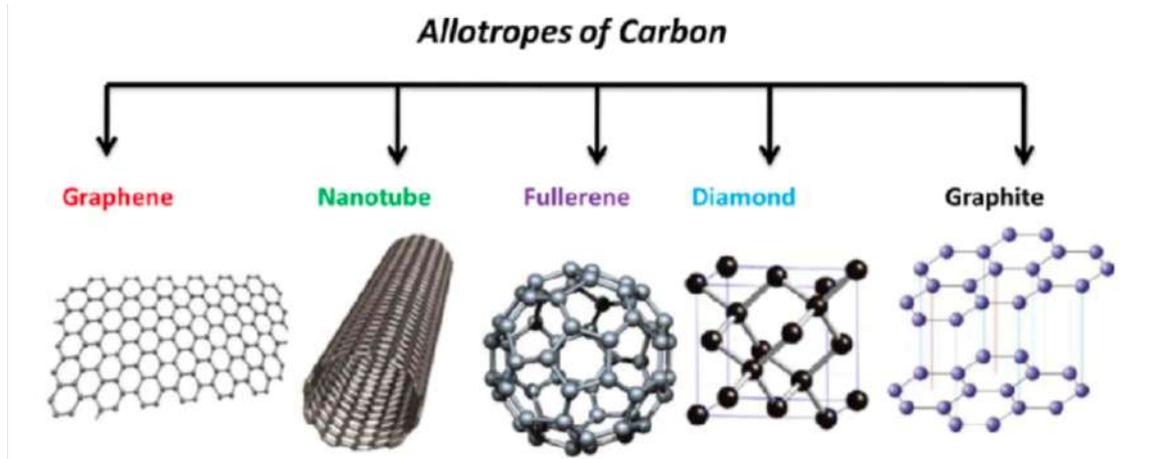


Figure I.1 : Principales formes allotropiques du carbone [1].

À la différence des autres formes allotropiques, dans la forme « diamant », chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes environnants par des liaisons covalentes hybridées sp^3 , l'ensemble cristallise en structure cubique faces centrées (CFC) avec un site tétraédrique sur deux occupés [2], comme illustré sur la Figure I.2, formant ainsi le réseau du diamant. Ce réseau peut être décrit par la superposition de deux réseaux cubiques à faces centrées (CFC), translattés d'un vecteur $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)a$, où a représente le paramètre de maille et vaut 3.57 \AA . La maille élémentaire du diamant comporte 8 atomes de carbone avec une distance minimale entre deux atomes de 1.54 \AA , ce qui résulte en une structure de forte densité atomique ($1,76 \times 10^{23} \text{ atomes.cm}^{-3}$).

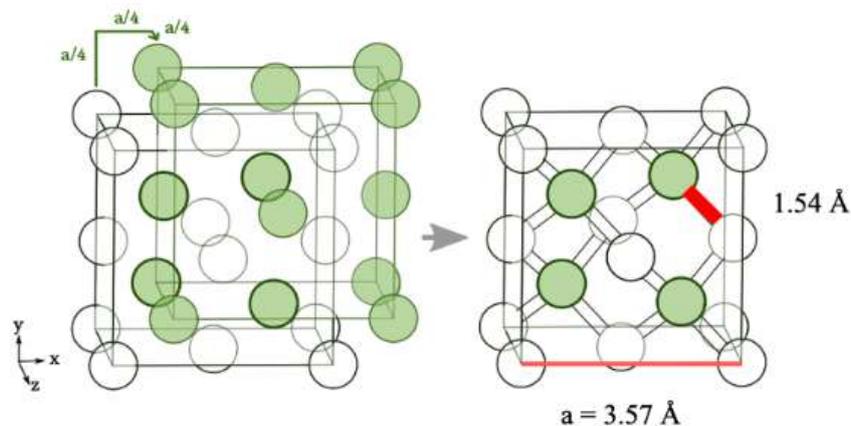


Figure I.2: Représentation cristallographique de la structure diamant [3].

Cette structure particulière du diamant est à l'origine de ses propriétés intrinsèques hors du commun (Tableau I.1) qui lui sont bien connues.

Propriétés	Valeurs	Unités
Densité	3520	g.m^{-3}
Module d'Young	1050 – 1200	GPa
Coefficient de Poisson	0.1 – 0.21	
Dureté Knoop	10000	kg.mm^{-2}
Coefficient de friction	0.03	
Vitesse du son	20000	m.s^{-1}
Coefficient d'expansion thermique	1.5 – 4.8	m.K^{-1}
Conductivité thermique	2500	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Température de fusion	4000	$^{\circ}\text{C}$
Indice de réfraction optique à 632 nm	2.42	
Coefficient d'absorption optique à 632 nm	10^{-4}	
Constante diélectrique	5.70	
Domaine de longueur d'onde de transparence (> 60 %)	225 - 20000	nm
Largeur de bande interdite	5.45	eV
Champ de claquage	$10^6 - 10^7$	V.cm^{-1}
Résistivité	$10^{13} - 10^{16}$	$\Omega.\text{cm}^{-1}$
Mobilité des électrons	3800	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$
Mobilité des trous	4500	$\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}$

Table I.1: Principales propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques du diamant [4].

I.2 Classification du diamant monocristallin

Les propriétés du diamant peuvent être modifiées en présence d'impuretés chimiques. Ces impuretés, repérées initialement dans les diamants naturels de différentes couleurs, présentent des bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge. Qu'il s'agisse de diamant naturel ou synthétique, c'est à partir de ces bandes d'absorption qu'une classification des monocristaux de diamant, donnée dans la Figure I.3, a été établie [5], en fonction de leurs contaminants. On retrouve majoritairement l'azote, dont la concentration est le critère principal pour classer le diamant.

- **Type I:** cette catégorie regroupe les diamants contenant l'azote comme impureté principale. En fonction de l'agencement des atomes d'azote, cette catégorie est divisée en deux :
 - Type Ia : contient des atomes d'azote en agrégats selon différentes formes; IaA (N-N), IaB (4N-V), et IaAB (mélange des deux formes) [6,7].

- Type Ib : contient des atomes d'azote isolés avec des concentrations de 25 à 500 ppm. Ce type est rarement rencontré dans la nature, mais représente la majorité des diamants synthétiques.
- **Type II** : ces diamants sont dits « purs » et ne contiennent de l'azote qu'en quantité infime (< 2ppm). On distingue également deux types :
 - Type IIa : incolore et caractérisé par l'absence d'absorption en infrarouge dans la zone des défauts [8].
 - Type IIb : de couleur bleutée et présentant des propriétés de conduction à cause de la présence de bore (jusqu'à 10 ppm [9]), en quantité plus importante que celle de l'azote.

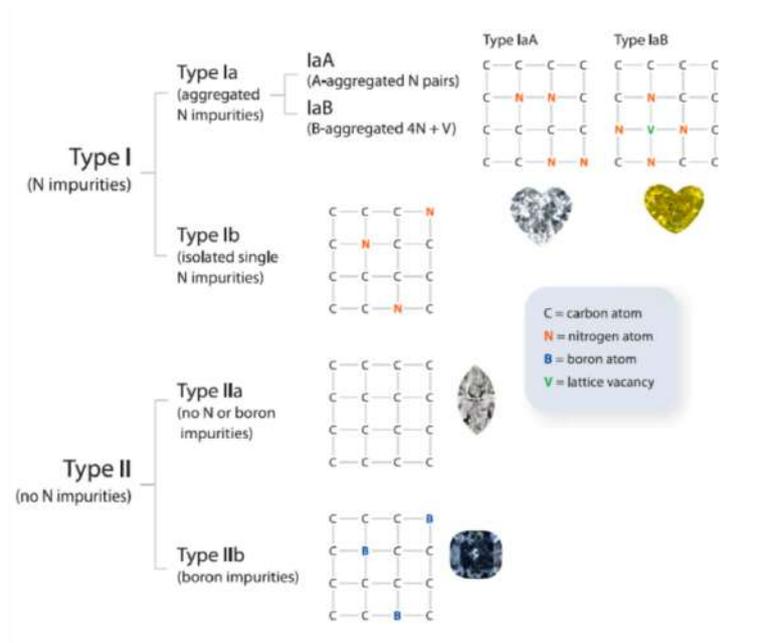


Figure I.3: Classification des diamants monocristallins selon les impuretés chimiques qu'ils contiennent [10].

I.3 Propriétés et applications du diamant

I.3.1 Applications électroniques

Le diamant est un semi-conducteur à large bande interdite (5.45 eV) qui se comporte comme un isolant électrique à température ambiante, avec une concentration de porteurs thermiques qui reste négligeable jusqu'à 1600K. De ce fait, le diamant possède le champ de claquage électrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs ($2 \times 10^7 \text{ V.cm}^{-1}$) [11]. Ces propriétés combinées présentent de caractéristiques intéressantes concernant le dopage du diamant, en introduisant intentionnellement des impuretés dans la bande interdite, afin de

modifier ses propriétés électriques par la création d'un excès d'électrons ou de trous. Ce dopage peut être de type p, en incorporant un élément accepteur comme le bore dans la maille cristalline du diamant, ou de type n, lorsqu'il est dopé par un élément donneur tel que le phosphore [12], l'azote [13], ou même le soufre [14,15] depuis quelques années. La maîtrise des propriétés électriques du diamant et de son dopage, notamment au bore (dopage p) permet son utilisation dans différents dispositifs tels que les microcircuits haute-densité [16,17], les diodes Schottky [18], les transistors à effet de champ, à grille Schottky (MESFET pour « Metal-Semiconductor Field Effect Transistor »), et à grille isolée (MOSFET pour « metal-oxide-semiconductor field-effect transistor »). En outre, la faible affinité électronique du diamant, en particulier du diamant CVD hydrogéné [17], en fait un candidat potentiel pour la réalisation des écrans plats à effets de champ [16].

I.3.2 Applications thermiques

En raison de la forte liaison covalente (347 kJ.mol^{-1}) et de la légèreté des atomes de carbone, ces derniers peuvent vibrer à des fréquences qui peuvent atteindre $40 \times 10^{12} \text{ Hz}$. Ces fréquences de vibration exceptionnellement élevées sont à l'origine de la forte conductivité thermique du diamant, qui est encore supérieure à celle des métaux [19]. Cette propriété peut répondre aux exigences des applications en électronique de puissance et en Radio Fréquence où l'échauffement des composants, comme les interrupteurs *RF* à base de MEMS [20], par exemple, peut conduire à la détérioration de leur performance. L'exploitation du diamant pour ces dispositifs peut se présenter donc comme très avantageuse pour la dissipation de la chaleur et l'augmentation de l'efficacité du refroidissement. Ainsi, l'efficacité du diamant pour l'évacuation de chaleur dans des transistors à base d'hétérostructures, a été théoriquement et expérimentalement confirmée [21,22]. En parallèle, le faible coefficient de dilatation thermique du diamant, lié toujours à ses propriétés vibratoires, le rend intéressant pour la fabrication de monochromateurs de rayons X ou de neutrons [23].

I.3.3 Applications optiques

Le diamant intrinsèque est transparent sur une large fenêtre spectrale de l'infrarouge au domaine des rayons X, avec une bande d'absorption modérée entre 3 et 6 μm [24]. Cela en fait un excellent candidat pour les fenêtres optiques [25–27], les fenêtres laser CO_2 [28], ou même pour la réalisation des lentilles à distance focale ajustable pour les applications MEMS [29]. La transparence du diamant aux rayons X a été également mise à profit pour la conception de fenêtres de détecteurs et de tubes à rayons X, ainsi que pour la réalisation d'optiques X [30] et de masque de photolithographie X [31,32].

I.3.4 Applications mécaniques

La grande majorité des applications industrielles qui tirent bénéfice actuellement du diamant, s'appuient sur ses propriétés mécaniques [33]. Son grand intérêt est lié à sa dureté extrême et à son faible coefficient d'usure, dus à la forte densité de liaisons covalentes dans le réseau cristallin. Ces propriétés lui ont permis d'être considéré dans différentes applications, telles que le forage, le polissage et le revêtement des outils de coupe [34], de céramiques [35], de composites [36] et de métaux non-ferreux [37]. Son module d'Young, le plus élevé de tous les matériaux, le rend avantageux pour des applications utilisant des résonateurs mécaniques de type MEMS [38,39]. En dehors de ces applications, grâce à ses propriétés mécaniques combinées à sa biocompatibilité [40], le diamant se positionne comme l'un des meilleurs candidats pour le revêtement des prothèses médicales.

I.3.5 Applications chimiques et électrochimiques

Une autre caractéristique du diamant réside dans sa résistance aux attaques chimiques et sa bio-inertie, qui sont à la base de son utilisation pour des revêtements résistants à la corrosion, mais aussi pour des applications in-vivo. Durant ces dernières décennies, des applications liées à la fonctionnalisation chimique de la surface du diamant afin d'immobiliser des molécules d'intérêt complexes [41,42], telles que les enzymes ou l'ADN ont émergé. Récemment, une étude a montré la possibilité d'immobiliser des molécules contenant des amines primaires en une seule étape sur des surfaces de diamant hydrogénées [43]. Dans le domaine de l'électrochimie, le diamant dopé offre l'avantage d'afficher une large fenêtre de potentiel en milieu aqueux qui varie en fonction du taux de dopage. Il s'agit donc du support idéal pour la réalisation d'électrodes électrochimiques et de biocapteurs de bonne réactivité [44,45], Il est également à noter que le diamant présente une forte inertie vis-à-vis des radiations de haute énergie, ainsi le diamant est utilisé pour la conception de dosimètres et de détecteurs pour les applications nucléaires [43].

I.3.6 Autres applications

Les applications potentielles du diamant sont extrêmement variées. On peut encore citer l'utilisation du diamant dans les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) grâce à la très grande vitesse de propagation du son dans le diamant [47]. Il intervient par ailleurs dans la fabrication des capteurs de gaz, de pression et de température fonctionnant dans des milieux hostiles, dans les cathodes froides [48], les électrodes destinées à la dépollution des milieux aqueux [49,50], et même les panneaux solaires [51].

Récemment, les défauts colorés du diamant, particulièrement les centres N-V (Nitrogen-Vacancy), ont connu un engouement qui se justifie par leurs propriétés de spin et de

photoluminescence hors pair. D'une stabilité et d'une sensibilité exceptionnelles, ces propriétés sont prometteuses pour des applications en photonique [52], en informatique quantique [53], en magnétométrie et en biologie [54–57]. Nous y reviendrons plus loin dans ce chapitre.

I.4 Synthèse du diamant

I.4.1 Technique Haute Pression Haute Température

La synthèse du diamant par le procédé Haute Pression Haute Température (HPHT) vise à reproduire des conditions similaires à celles dans lesquelles le diamant naturel a été formé dans la terre profonde [58]. Du carbone de haute pureté, et en quantité abondante, est dissout par un flux métallique (fer, nickel, cobalt, ...) qui sert de catalyseur, à de très fortes températures ($> 1500^{\circ}\text{C}$) et très fortes pressions ($\leq 10 \text{ GPa}$) nécessaires à la stabilité du diamant (Figure I.4), provoquant ainsi la germination et la croissance de monocristaux de forme cubo-octaédrique avec différents secteurs de croissance. Introuvables dans le diamant naturel, ces secteurs de croissance constituent une caractéristique de distinction du diamant HPHT.

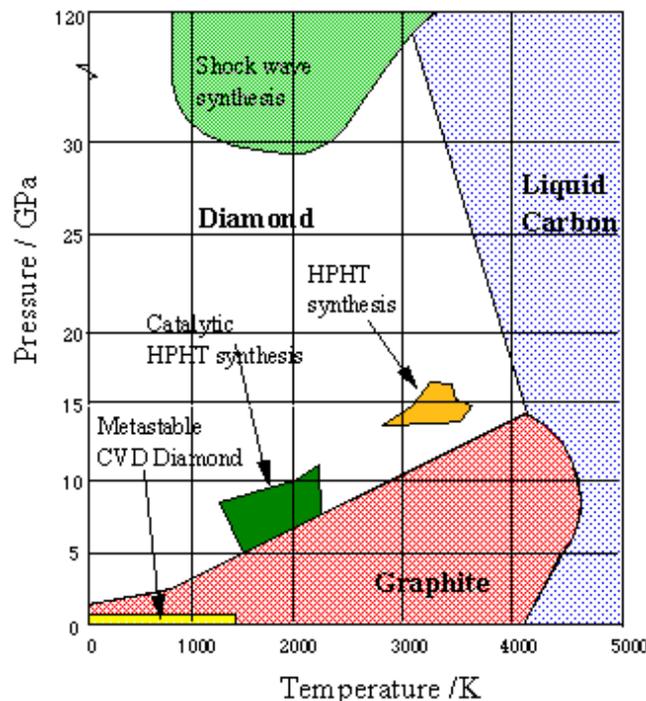


Figure I.4 : Diagramme de phase pression-température du carbone [59].

Les diamants obtenus par cette technique sont généralement de petite taille et sont réservés aux applications industrielles liées aux propriétés mécaniques du diamant du fait de

l'inclusion des impuretés métalliques des solvants, mais aussi de larges quantités d'azote [60,61] qui nuisent aux propriétés électroniques et optiques [62].

Afin de limiter la contamination en azote du diamant HPHT, il est courant d'ajouter au solvant des métaux dits « nitrogen getter » comme l'aluminium et le titane, qui forment facilement des nitrures en piégeant l'azote. Malgré ces ajouts, la quantité d'azote incorporé demeure trop élevée pour applications électroniques. Ces diamants trouvent donc principalement leurs applications en mécanique, et ils sont également utilisés comme substrats de base pour la croissance de diamant monocristallin par CVD où le contrôle quasi-parfait des impuretés résiduelles est maîtrisé.

I.4.2 Technique par dépôt chimique en phase vapeur

I.4.2.1 Principe

L'avantage majeur de cette technique sur la méthode HPHT est de s'affranchir de la contamination en azote et de maîtriser la nature et la concentration des impuretés incorporées dans le diamant durant la croissance. Elle permet de déposer du diamant sous forme de films, et peut s'effectuer sur un germe de diamant ou un substrat d'une nature différente (silicium, iridium, ...). Ainsi, des films de diamant monocristallin, polycristallin et nanocristallin peuvent être déposés.

Contrairement à la méthode HPHT, la technique de dépôt par CVD (pour Chemical Vapor Deposition) est associée à des conditions de croissance du diamant qui vont à l'encontre du diagramme de phase du carbone. Ces conditions dites « métastables » correspondent au domaine de stabilité thermodynamique du graphite, matérialisé en jaune sur la Figure I.4. Du point de vue thermodynamique, l'écart entre l'enthalpie libre de formation du graphite et celle du diamant n'est que de 0.02 eV, mais la barrière d'activation entre les deux phases est importante. Une croissance simultanée du diamant et du graphite est donc possible par l'activation d'une phase gazeuse contenant une source de carbone en présence d'une grande quantité d'espèces permettant de « purifier » le dépôt telle que l'hydrogène atomique.

Les méthodes CVD sont multiples et se différencient entre elles par la nature de la source d'énergie apportée pour activer la phase gazeuse. Parmi ces méthodes, la HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) et la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) sont les plus répandues. Pour la première, l'activation des précurseurs gazeux est réalisée thermiquement à l'aide d'un filament métallique chauffé à très haute température (> 2000°C) [63]. Elle permet la croissance sur des substrats complexes et de larges surfaces

avec des vitesses de dépôt allant de 1 à 50 $\mu\text{m/h}$. Toutefois, les systèmes HFCVD sont limités par le choix des précurseurs gazeux qui peuvent conduire à l'oxydation des filaments, induisant ainsi la contamination des films de diamant par des particules métalliques issues de la corrosion. Pour des applications nécessitant des films de diamant contenant des taux d'impuretés contrôlés, la PECVD est beaucoup plus adaptée. Cette méthode fait appel à un plasma pour l'activation de la phase gazeuse. Le plasma est généré par un champ électrique par l'application d'un courant continu (DC) [64], ou électromagnétique, par une fréquence d'excitation radiofréquence (RF) [65] ou micro-onde (MW) [66]. Dans le cadre de nos études, nous avons donc adopté cette dernière technique.

1.4.2.2 Les trois formes de diamant CVD

Le diamant CVD existe sous trois formes selon sa microstructure qui peut être monocristalline, polycristalline ou nanocristalline. Cette diversité de structures résulte du choix du substrat et des conditions expérimentales de croissance.

1.4.2.2.1 Diamant monocristallin

La première variété du diamant est le diamant monocristallin. Cette microstructure est obtenue par homoépitaxie en utilisant un substrat en diamant qui peut être naturel ou synthétique obtenu par procédé HPHT ou par CVD (Figure I.5-(a)). Le substrat et le film déposé ayant la même nature, les contraintes dans le film sont limitées et il est possible de produire des films de diamant de très bonne qualité. Cependant, le point bloquant de l'homoépitaxie réside dans la limitation de la taille du diamant de synthèse par la dimension du substrat de départ qui est généralement inférieur à 1 cm^2 . Des substrats HPHT IIa de taille allant jusqu'à 15 \times 15 mm^2 existent, mais ils sont très peu accessibles et à un coût prohibitif. Les substrats les plus courants sont donc les monocristaux HPHT de type Ib, dont la taille maximale n'atteint que 8x8 mm^2 à l'heure actuelle [67].

Pour pallier ce problème de taille de substrat, plusieurs voies ont été explorées. On trouve notamment la technique de l'assemblage de plusieurs substrats sous forme de mosaïque [68,69] entreprise depuis plusieurs années et qui permet la croissance de surfaces allant jusqu'à 4 \times 6 cm^2 de diamant mosaïque, ou la croissance hétéroépitaxiale sur l'iridium pour laquelle des films de diamant monocristallin dont le diamètre atteint 10 cm ont été obtenus [70]. Malgré la résolution du problème de l'élargissement des films déposés, la qualité du diamant hétéroépitaxié est encore en deçà de celle du diamant homoépitaxié et souffre de différents défauts structuraux [10].

I.4.2.2.2 Diamant polycristallin

Le diamant polycristallin est le résultat de la croissance sur un hétérosubstrat comme, par exemple, le silicium. En raison du désaccord de maille entre le diamant en croissance et son substrat, une étape de nucléation permettant la création des premiers cristaux de diamant est nécessaire pour initier la croissance, qui se fait selon le mode Volmer-Weber étudié par Venables et al. [71]. Le développement des premiers cristaux jusqu'à coalescence mène à une croissance sélective et colonnaire décrite par le modèle d'évolution sélective de Van der Drift [72], comme illustre la Figure I.5(b), où seuls les cristaux ayant une grande vitesse de croissance normale à la surface de l'hétérosubstrat, continuent à se développer en englobant les cristaux voisins moins favorablement orientés. Le film de diamant polycristallin (PCD) qui en résulte présente ainsi un axe de fibre avec une surface composée de cristallites de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres et une rugosité de surface qui augmente avec l'épaisseur du film.

L'atout majeur de la croissance de films de DPC est lié à la possibilité de déposer du diamant sur de plus grandes surfaces, mais elle se fait au détriment de la qualité cristalline en raison des joints de grains qui se forment lors de la coalescence et qui sont le siège de concentration des défauts structuraux et d'impuretés.

I.4.2.2.3 Diamant nanocristallin

Le diamant nanocristallin (DNC) se distingue du diamant polycristallin par sa croissance qui n'est pas colonnaire. Cette croissance est caractérisée par le développement continu de nouveaux grains et leur empilement tout au long de la croissance. On parle ainsi de germination secondaire. La renucléation de grains en continu lors de l'épaississement du film limite la taille des grains dans le film de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres (Figure I.5(c)) et engendre une faible rugosité de surface qui est quasi-stable quelle que soit l'épaisseur du film. La structure de ce type de films est réalisée dans des conditions de croissance privilégiant la germination secondaire par rapport au développement sélectif des cristaux. De ce fait, les films de DNC contiennent une forte densité de joints de grains, et donc de phases non-diamant en plus grande quantité, et ne sont généralement pas adaptés aux applications optiques et électroniques.

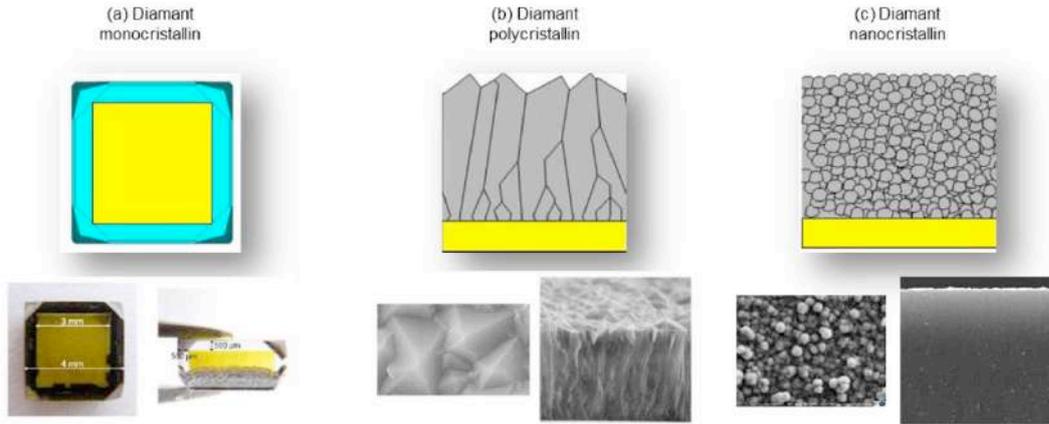


Figure 1.5: Différentes formes de films de diamant CVD : (a) monocristallin, (b) polycristallin et (c) nanocristallin [73].

Chacune de ces trois structures cristallines du diamant CVD présente des propriétés différentes. Ainsi, le diamant trouve des applications dans des domaines extrêmement variés selon la forme du matériau synthétique. L'élaboration et les applications de ces trois structures du diamant CVD font l'objet des études que nous présentons plus loin dans le manuscrit.

I.4.3 Mécanismes de croissance du diamant CVD

I.4.3.1 Croissance du diamant monocristallin

La croissance de couches de diamant monocristallin met en jeu un mécanisme décrit par la théorie BCF, introduite par Burton Cabrera et Franck en 1951[74] selon laquelle les espèces de croissance provenant de la phase gazeuse sont adsorbées à la surface du cristal en croissance et diffusent jusqu'à se rattacher à une marche ou elles s'incorporent. En effet, les faces sont constituées d'un enchainement de zones plates, dites terrasses, délimitées par des marches. L'incorporation des espèces carbonées le long des marches, fait avancer ces dernières de façon uniforme et continue le long du cristal en formant des terrasses (Figure I.6). La croissance procède donc couche par couche, par écoulement de marches (step-flow growth). La croissance du monocristal dépend donc de la quantité des marches, de la longueur des terrasses, mais aussi de l'abondance des radicaux méthyles arrivant en surface et à leur capacité de diffuser et de s'adsorber.

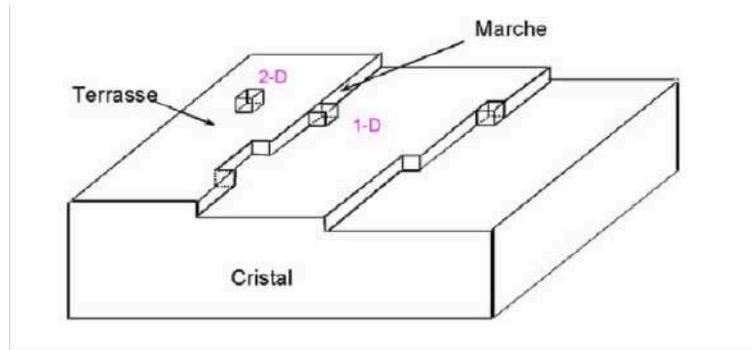


Figure I.6 : Mécanisme de croissance de diamant monocristallin [74].

Pour bien comprendre la théorie BCF, il faut évoquer la notion de sursaturation qui est la force motrice du processus de la cristallisation et qui se définit comme la différence entre le potentiel chimique du carbone dans la phase vapeur et celui de la phase condensée. En effet, l'application de la théorie BCF à la croissance des films de diamant monocristallin permet d'observer deux modes de croissance [75] et la manifestation d'un mode ou de l'autre est conditionnée par une valeur de sursaturation critique. Ainsi, pour des valeurs de sursaturation supérieures à la sursaturation critique, la croissance est gouvernée par un mécanisme de germination bidimensionnelle (2D, Figure I.6). Les unités de croissance (CH_3) sont donc adsorbées en grand nombre mais ne sont pas suffisantes pour diffuser jusqu'à une marche. Les atomes s'agglomèrent et forment des nucléi bidimensionnels qui deviennent des sites de nucléation préférentiels pour l'adsorption de nouvelles unités de croissance en provenance de la phase gazeuse, ce qui peut conduire à une quantité importante de défauts lorsque ces sites ne sont pas parfaitement alignés les uns par rapport aux autres [76]. En revanche, lorsque la sursaturation en surface est inférieure à la sursaturation critique, le mode de croissance retenu est celui par écoulement de marche expliqué précédemment (1D, Figure I.6).

Les faibles températures de substrat et les fortes saturations favorisent en conséquence la germination bidimensionnelle, tandis que les températures élevées et les faibles saturations entraînent une croissance par écoulement de marches [69].

I.4.3.2 Croissance du diamant poly- et nano-cristallin

I.4.3.2.1 Germination

La croissance du diamant CVD sur des substrats non-diamant s'effectue selon un mécanisme décrit par le modèle de Volmer- Weber Weber [71]. Ce modèle fait intervenir une étape de germination hétérogène suivie d'une étape de croissance durant laquelle des germes se développent dans les trois dimensions indépendamment les uns des autres lorsque l'énergie

de surface du dépôt est supérieure à celle du substrat. Cette croissance conduit à un grossissement des grains qui finissent à terme par coalescer si la densité de germes est suffisamment élevée pour former une couche continue de DPC ou de DNC, selon les conditions de synthèse. Comme nous venons de l'expliquer, l'étape de coalescence est donc dépendante de la densité de germes produite lors de l'étape de germination. Des études ont montré que cette dernière dépend des conditions de croissance [77–79], mais surtout de l'état de surface du substrat. Ainsi, les densités de germination obtenues par nucléation spontanée, sans traitement de surface préalable sur des hétérosubstrats tels que le silicium ne dépassent pas 10^6 cm^{-2} [80], ce qui est trop faible pour avoir une croissance rapide de films de diamant continus. Ainsi, des méthodes de prétraitement de surfaces, permettant à la fois de favoriser la nucléation du diamant sur les hétérosubstrats et d'améliorer l'homogénéité de la répartition des sites de nucléation, ont été développées pour obtenir des densités de germes élevées.

Par la suite, nous allons présenter les différentes méthodes de traitement de surface qui existent pour augmenter la densité de germes en surface de substrats non-diamant, ainsi que les différentes étapes de croissance menant à la formation des films de DPC et de DNC.

1.4.3.2.1.1 Germination par abrasion (Scratching)

La première méthode à avoir été développée est la méthode dite « par abrasion » qui consiste à rayer la surface du substrat pour y créer des défauts qui servent de sites de nucléation. La création de ces sites peut être effectuée dans un bain à ultrasons en immergeant le substrat dans une solution contenant des grains de diamant dont la taille varie de 0,1 à 50 μm . Cette méthode permet d'augmenter la densité de germination jusqu'à des valeurs de 10^{10} cm^{-2} [81]. Par sa simplicité et son efficacité, cette technique a été largement utilisée au LSPM pour la synthèse des films de DPC et de DNC. Pour autant, elle présente l'inconvénient de laisser sur la surface du substrat des amas de grains de diamant qui sont susceptibles d'être le siège de formation de défauts et des inhomogénéités à la surface du film après la croissance.

1.4.3.2.1.2 Germination assistée par polarisation (BEN)

La germination assistée par polarisation (BEN pour Bias Enhanced Nucleation) consiste à exposer un substrat conducteur *in situ* au plasma de croissance et à appliquer une polarisation négative sur le substrat, ce qui entraîne un bombardement de la surface du substrat par les espèces chargées positivement du plasma et accélérées par la différence de potentiel. Suite à ce bombardement, il y a création de sites de nucléation à la surface du substrat et, éventuellement, en fonction de la nature du substrat, la formation d'une couche de

carbure. Cette approche *in situ* conduit à des densités de germination de l'ordre de 10^{11} cm⁻² [82]. En revanche, elle est limitée par le choix du substrat utilisé, qui doit être conducteur.

1.4.3.2.1.3 Germination par ensemencement (Seeding)

La méthode la plus récente consiste à recouvrir la surface du substrat de nanoparticules de diamant. Pour ce faire deux approches existent. La première, appelée « Dip-coating », c'est-à-dire « trempage », consiste à déposer une couche de polymère électrostatiquement chargée sur la surface du substrat, puis à tremper l'ensemble dans une suspension avec des nanoparticules de diamant de charge opposée. Cette méthode est bien adaptée au traitement de substrats 3D et permet d'obtenir une bonne dispersion de nanodiamants à la surface du substrat, assurée donc par l'interaction électrostatique substrat-particules. La deuxième approche, communément dite de « spin-coating » [83], c'est-à-dire « centrifugation », consiste à étaler sur le substrat à l'aide d'une tournette une solution de polymère dans laquelle sont diluées des nanoparticules de diamant. Le spin-coating permet d'obtenir des densités de germination supérieures à 10^{11} cm⁻² [84] et ce de façon très homogène sur des substrats de diamètre allant jusqu'à 4 pouces. Dans les deux cas, le polymère est évaporé sous l'effet du plasma et seuls les nanodiamants à la surface du substrat subsistent [83].

Parmi les différentes techniques existantes, nous considérerons dans le cadre de notre étude la technique de nucléation par spin-coating pour le traitement de substrats destinés à la synthèse des films DPC et DNC.

1.4.3.2.2 Croissance de films de diamant polycristallin

Après l'étape de germination, les cristaux à la surface en croissance sont orientés aléatoirement et se développent de façon tridimensionnelle. Après coalescence, seuls les cristaux avec la plus grande vitesse de croissance perpendiculaire à la surface du substrat continuent à croître et subsistent en surface en enterrant les autres cristaux lors de leur développement. En effet, toutes les faces cristallographiques du diamant n'ont pas la même cinétique de croissance, du fait de leur réactivité avec l'hydrogène atomique et le radical méthyle, qui diffère d'un plan à un autre en fonction des conditions de croissance. Le développement de ces différentes faces selon différentes vitesses mène à plusieurs géométries de cristaux et donc à l'apparition de plusieurs textures de films PCD.

Afin de faire le lien entre la morphologie des cristaux et les vitesses de croissances de chaque face, et en s'appuyant sur les travaux de Spitsyn et al.[85], Wild et al. [86,87] ont proposé un paramètre de croissance noté α tel que :

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad (I.1)$$

Avec V_{100} la vitesse de croissance des plans (100) et V_{111} la vitesse de croissance des plans (111). Ce paramètre caractérise la forme d'un cristal, qui peut évoluer de la forme cubique lorsque $\alpha = 1$ à la forme octaédrique pour $\alpha = 3$, tout en passant par la forme cubo-octaédrique, comme illustré sur la Figure I.7, où, pour une valeur de α donnée, la direction de croissance la plus rapide est indiquée par une flèche. Par exemple, pour une valeur $\alpha = 1$, la vitesse de croissance la plus importante est celle du plan (111) et conduit à l'apparition de faces (100). Ainsi, les faces les plus développées d'un cristal sont celles qui présentent les vitesses de déplacement les plus faibles.

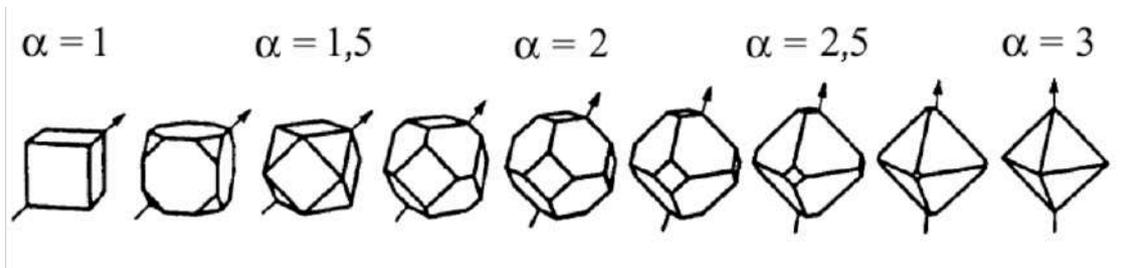


Figure I.7 : Morphologie de cristaux isolés en fonction du paramètre α [87].

La cinétique de croissance des faces cristallographiques étant essentiellement dépendante des conditions de croissance, un contrôle de ces dernières permet d'imposer le paramètre α et de maîtriser la texture finale du film PCD.

I.4.3.2.3 Croissance de films de diamant nanocristallin

La croissance de films DNC est régie par la germination secondaire, par laquelle l'apparition de défauts à la surface de cristaux en développement donne naissance à de nouvelles cristallites qui se forment continuellement pendant la croissance. Le développement individuel des cristaux, auquel on assiste lors de la croissance des films PCD, est donc interrompu et la croissance n'est plus colonnaire. Cette occurrence sans cesse de la germination secondaire limite à quelques dizaines de nanomètres la taille des grains qui croissent les uns par-dessus les autres et mène à une grande quantité de joints de grains où se concentrent phases graphitiques, carbone amorphe et d'autres impuretés.

L'origine de cette germination secondaire peut être multiple : elle est le plus souvent induite par le dépôt de phases non-diamant sp^2 graphitiques et amorphes favorisé par certaines conditions de croissance [88], mais elle peut prendre naissance au niveau de cristaux maclés

[81] ou de défauts à la surface de diamant, créés par un évènement interrompant la croissance normale d'une cristallite. Ce mode de croissance par germination secondaire peut être privilégié en modifiant les conditions de croissance, notamment la composition du mélange gazeux.

I.5 Défauts dans le diamant CVD

Les propriétés du diamant sont essentiellement dictées par sa qualité cristalline et les défauts et impuretés chimiques inclus dans son réseau cristallin. Il est ainsi très important d'identifier les différents défauts dans le diamant et de comprendre leurs effets sur ses propriétés. Selon l'origine des défauts, on peut les classer en deux catégories : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques.

I.5.1 Les défauts intrinsèques

Les défauts intrinsèques dans le diamant peuvent prendre la forme de dislocations, de macles, de lacunes, ou de joints de grains.

Les dislocations sont des défauts linéaires qui résultent de la distorsion de la maille cristalline. Elles sont très présentes dans les cristaux de diamant naturel (10^9 cm^{-2} en surface) [89] en raison des déformations plastiques subies par le cristal lors de sa formation dans des conditions extrêmes, mais on les retrouve également dans les diamants de synthèse [90]. Dans les monocristaux CVD, ces défauts peuvent être générés par un fort taux de dopage. Ils peuvent également provenir des substrats HPHT et se propager dans la couche CVD épitaxiée, comme ils peuvent se former à l'interface film-substrat en raison de la présence de défauts en surface des substrats [91]. Les dislocations altèrent fortement les propriétés mécaniques, optiques et surtout électroniques du diamant.

La formation de macles lors de la croissance des films CVD est un phénomène récurrent qui est principalement dû à des défauts d'empilement. Les macles sont le résultat de l'inter-croissance de plusieurs cristaux d'orientations différentes et se forment généralement sur les plans (111) par rapport à la direction de croissance $\langle 100 \rangle$ [87,92]. Comme les dislocations, ces défauts ont une forte répercussion sur les propriétés électroniques du diamant et absorbent la lumière.

Une lacune correspond à un site dans le réseau cristallin qui devrait être occupé par un atome de carbone, mais qui est vide. Ce défaut ponctuel peut être créé au cours de la croissance du diamant, d'une déformation plastique du cristal ou suite à des effets d'irradiation [3]. Les lacunes modifient fortement les propriétés optiques du diamant et leur

diffusion dans le réseau cristallin peut mener à la création de cluster de lacunes, dont la forme la plus simple correspond à l'association de deux lacunes (V_2) [93], et à la formation de complexes impuretés-lacunes lorsqu'elles sont combinées avec des impuretés chimiques voisines [5,94].

Les joints de grains sont des interfaces homophases entre deux cristallites d'orientation différentes et correspondent à des zones où les positions relatives des atomes ne sont pas celles de l'équilibre minimisant le potentiel d'interaction. De tels défauts sont typiquement rencontrés dans le diamant poly- et nano-cristallin et sont connus pour être le support de nombreux défauts structuraux, de phases non-diamant hybridées sp^2 et d'impuretés chimiques tel que l'azote.

1.5.2 Les défauts extrinsèques

Outre les défauts de structure, les défauts extrinsèques dans les diamants résultent des interactions avec l'environnement pendant la synthèse. Ces défauts se créent par inclusion d'impuretés chimiques (H, O, N, B, Si...) en substitution d'un atome de carbone dans la maille cristalline ou en position interstitielle. Les impuretés chimiques peuvent s'incorporer dans le diamant de façon incontrôlée, notamment lors de la synthèse HPHT. Toutefois, elles peuvent être introduites intentionnellement dans le cas de la synthèse CVD. On parle ainsi de dopage de diamant, dans l'optique de réaliser des films semi-conducteurs ou métalliques dont on contrôle la conductivité. Lorsqu'ils sont présents dans le diamant, ces défauts engendrent l'apparition des niveaux d'énergie dans la bande interdite. L'azote en site substitutionnel, par exemple, agit comme un donneur profond et induit un niveau d'énergie à 1,7 eV en dessous de la bande de conduction [95].

L'interaction de défauts intrinsèques et de lacunes dans le diamant mène à la formation de complexes fluorescents, communément appelés centres colorés. Le plus largement étudié de ces défauts est le centre NV (Nitrogen-Vacancy) [96], présenté en détail dans ce qui suit.

1.5.2.1 Le centre NV

Le centre coloré NV est un défaut ponctuel dans le diamant constitué d'un atome d'azote substitutionnel (Ns) couplé à une lacune (V) dans l'un de ses huit sites voisins dans le réseau cristallin du diamant. Ce défaut peut être considéré comme un atome artificiel niché dans le cristal et peut exister sous deux états de charge différents, une forme neutre NV^0 et une forme chargée négativement NV^- (Figure I.8).

En effet, quand l'azote est intégré dans le réseau cristallin du diamant, il peut occuper une position substitutionnelle N_s en remplaçant un atome de carbone [18], formant ainsi un défaut ponctuel noté P1 qui n'est pas actif optiquement [97]. Ce défaut après association avec une lacune adjacente forme le centre luminescent NV. Ainsi, trois des cinq électrons de l'azote forment des liaisons covalentes avec trois atomes de carbone voisins et les deux électrons restants forment un doublet non liant. Dans le même temps, deux des trois électrons non appariés de la lacune forment une liaison quasi-covalente et un reste non apparié. Par conséquent, dans le cas où un électron ne peut être capturé ailleurs dans le réseau du diamant, ce défaut se présente sous sa forme neutre NV^0 caractérisé par un seul électron non apparié et paramagnétique [14]. Lorsqu'un élément donneur d'électrons se présente à proximité du défaut coloré, il peut lui céder un électron non-apparié supplémentaire. Le défaut coloré se retrouve donc dans sa forme négative NV^- avec deux électrons non-appariés dont le spin total est égal à 1 [98,99].

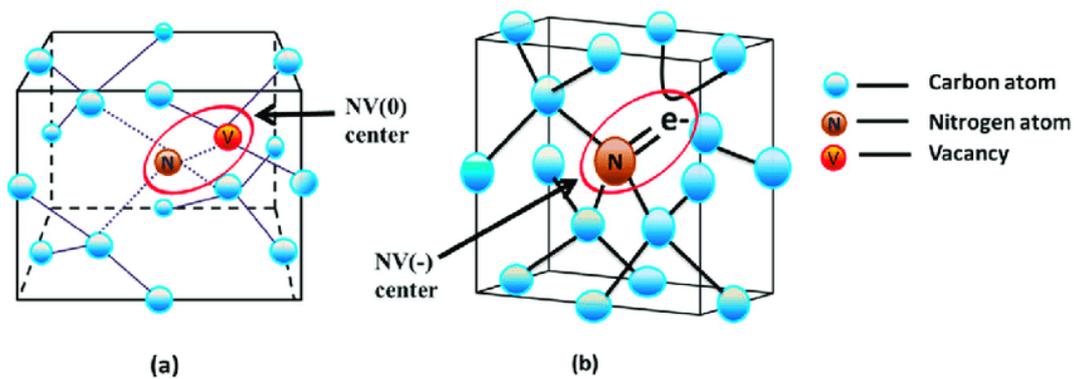


Figure I.8 : Schéma d'un centre NV dans la maille diamant sous ses deux états de charge : a) état de charge neutre NV^0 , b) état de charge négatif NV^- [100].

1.5.2.1.1 Propriétés de photoluminescence

Dans ces deux états de charge, le centre NV a une structure atomique avec des niveaux fondamentaux et excités permettant son identification (Figure I.9 (a)). Excité par un laser vert, le centre absorbe la lumière et émet un signal de photoluminescence (PL) à large bande avec une ligne zéro-phonon (ZPL) à 575 nm pour l'état de charge neutre NV^0 [98] et à 637 nm pour l'état de charge négative [101]. Les défauts NV^0 et NV^- peuvent ainsi être distingués grâce à leur spectre de PL [5] comme montré sur la Figure I.9 (b). L'efficacité de la transition optique étant très importante, les défauts NV peuvent être facilement détectés par microscopie confocale optique dans des conditions ambiantes [102]. L'émission de PL qui en résulte est connue pour être parfaitement photostable, alors que des effets de clignotement (blinking) ou

de photoblanchiment (photobleaching) sont souvent observés pour les émetteurs à l'état solide dans ces conditions. Ces propriétés de photoluminescence sont largement mises à profit pour des applications d'imagerie scientifique [103–105], et de biologie où les défauts NV sont utilisés comme biomarqueurs [106–108].

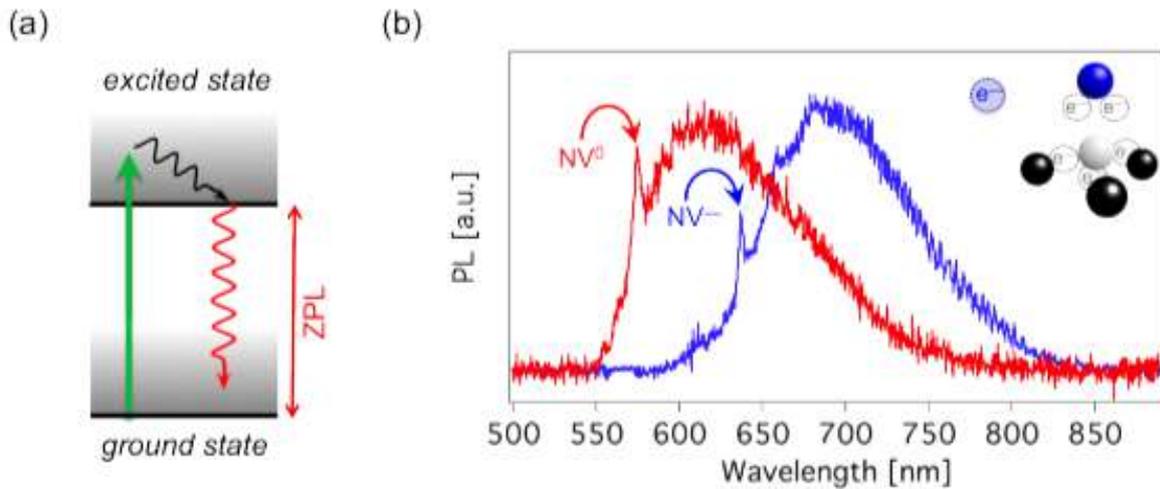


Figure 1.9 : (a) Structure simplifiée des niveaux d'énergie du centre NV. Le centre NV peut être excité par un rayonnement laser vert, et se désexciter en émettant un signal de photoluminescence dans le domaine rouge du spectre visible. (b) Spectres de PL de défauts NV individuels. La courbe rouge correspond à la PL de NV^0 avec seulement cinq électrons. La courbe bleue correspond à la PL du centre NV^- avec un électron supplémentaire piégé. Les deux spectres sont normalisés à leur valeur maximale et les deux pics correspondent à la ligne zéro-phonon à 575 nm et 637 nm pour les états de charge NV^0 et NV^- , respectivement [109].

Les centres NV sont également exploités dans d'autres domaines basés sur les propriétés de spin tel que l'informatique quantique, la cryptographie quantique [110] et la magnétométrie [111–113]. Toutefois, ces applications impliquent uniquement les NV^- , dont les propriétés de spin permettent l'initialisation optique de ce dernier et la lecture de son état.

En effet, les deux formes des centres NV peuvent coexister dans le diamant, mais un seul état de charge domine souvent [114]. Sous une excitation optique importante, une conversion réversible d'un état de charge à l'autre, phénomène connu sous le nom de photochromisme, a toujours lieu [99,115,116]. Cependant, il est possible de maximiser la luminescence des centres NV^- en travaillant à une longueur d'onde d'excitation convenable [117].

I.5.2.1.2 Propriétés de spin

Seul le centre NV^- présente des propriétés de spin convenant aux applications en magnétométrie. Dans la suite, nous nous concentrerons uniquement sur cet état de charge. Par souci de commodité, nous le désignerons simplement par le terme "centre NV".

Le centre NV, chargé négativement, est un système à deux électrons avec un spin électronique $S = 1$. Son niveau fondamental $|F\rangle$ et son état excité $|E\rangle$ consistent en un état triplet de spin: $|ms = 0\rangle$, $|ms = +1\rangle$, et $|ms = -1\rangle$ [118]. Notons que le nombre quantique ms désigne la projection de l'état de spin électronique le long de l'axe de quantification intrinsèque du centre NV, induit par sa symétrie C_{3v} et correspondant à la direction liant la lacune électronique à l'atome d'azote. Dans l'état fondamental, l'interaction spin-spin sépare l'état singulet $|ms = 0\rangle$ d'énergie la plus basse et l'état doublet $|ms = \pm 1\rangle$ (Figure I.10(a)), par une dégénérescence de $D = 2.87$ GHz en l'absence de champ magnétique. Pour le niveau excité, la dégénérescence partielle entre l'état $|ms = 0\rangle$ et les états $|ms = \pm 1\rangle$ est caractérisée par la valeur $De = 1.42$ GHz [119,120].

L'analyse des règles de sélection des transitions dipolaires électriques impose la conservation de la projection du spin électronique $\Delta ms = 0$ selon l'axe de symétrie du centre NV lors des transitions optiques entre le niveau fondamental et excité [118,121]. Sous pompage optique, le centre NV excité peut effectuer une désexcitation vers l'état fondamental selon deux voies de relaxation. La première est radiative en émettant un photon et est celle responsable de la photoluminescence du centre NV [122]. L'autre est non-radiative et se passe par conversion intersystème (ISC) vers un état singulet métastable dont la probabilité de transition dépend fortement du nombre quantique [123]. Comme indiqué sur la Figure I.10 (a), la probabilité de subir une désexcitation ISC depuis les états $|ms = \pm 1\rangle$ est plus élevée que la probabilité de suivre le même chemin depuis l'état $|ms = 0\rangle$. Ainsi, sous l'excitation d'un laser vert, les populations dans l'état $|ms = 0\rangle$ se désexcitent préférentiellement de façon radiative sans changer d'état de spin. En revanche, celles des états $|ms = \pm 1\rangle$ suivent la voie métastable et retombent dans l'état fondamental $|ms = 0\rangle$ [124]. Par conséquent, après quelques cycles radiatifs, le centre NV est polarisé dans l'état $|ms = 0\rangle$ par pompage optique. De plus, la désexcitation via l'état métastable étant non-radiative, le centre NV émet plus de photoluminescence lorsqu'il est dans l'état $|ms = 0\rangle$, communément appelé état brillant, que lorsqu'il est dans les états $|ms = \pm 1\rangle$, dits états noirs.

Le pompage optique des centres NV par un laser vert permet donc la polarisation de spin dans l'état $|ms = 0\rangle$ et la lecture optique de son état de spin en fonction du niveau de photoluminescence du défaut.

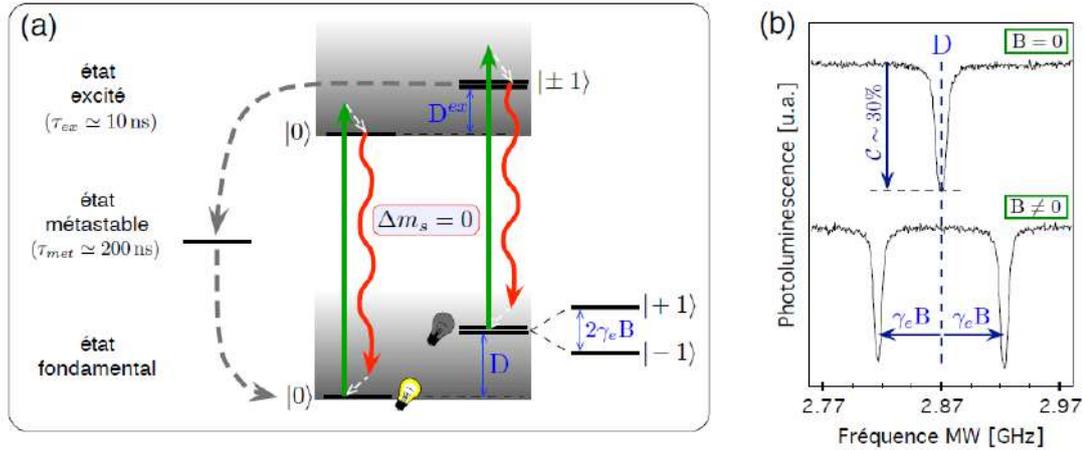


Figure I.10: (a) Schéma de la structure électronique fine du centre NV. L'état fondamental et l'état excité sont des états triplets de spin. En absence de champ magnétique, le doublet $|ms = \pm 1\rangle$ est séparé, par interaction spin-spin, du niveau $|ms = 0\rangle$ de la valeur $D \approx 2, 87$ GHz pour le niveau fondamental et de $D_{ex} \approx 1, 43$ GHz pour le niveau excité. En présence d'un champ magnétique statique B , les états $|ms = -1\rangle$ et $|ms = +1\rangle$ sont séparés par effet Zeeman, d'une valeur égale à $2\gamma_e B$, où $\gamma_e \approx 2,80$ MHz/G est le rapport gyromagnétique du spin électronique du centre NV. Les transitions radiatives sont indiquées par des flèches continues, les flèches vertes représentent l'excitation laser non résonante, tandis que les flèches rouges représentent la désexcitation du centre NV avec émission de fluorescence. Les transitions non radiatives via l'état métastable sont symbolisées par les flèches discontinues grises. (b) Spectres de résonance magnétique de spin électronique d'un centre NV unique et détection de photoluminescence du centre NV en fonction de la fréquence du champ magnétique appliqué [125].

Lorsqu'on applique un champ magnétique suffisamment faible au voisinage du centre NV, la dégénérescence entre les sous-états $|ms = +1\rangle$ et $|ms = -1\rangle$ est levée par effet Zeeman, comme illustré sur la Figure I.10 (b), induisant ainsi un dédoublement de la raie de résonance magnétique avec une translation de $\pm g\mu_B \cdot B_{NV}$ où B_{NV} est la projection du champ magnétique selon l'axe (N-V), $g \approx 2$ est le facteur de Landé du centre NV, et $\mu_B \approx 9.27 \cdot 10^{24}$ J/T est le magnéton de Bohr. Les deux résonances qui en résultent correspondent aux deux transitions depuis l'état $|ms = 0\rangle$ vers $|ms = -1\rangle$ et $|ms = +1\rangle$, et sont séparées par la grandeur $2g\mu_B \cdot B_{NV}$ [125]. L'enregistrement d'un spectre de résonance (ESR) de centre NV en présence de champ magnétique permet donc de mesurer la composante de ce dernier selon l'axe du centre NV. Pour les applications des centres NV en magnéto-métrie, qui est l'un des objectifs envisagés dans le cadre de cette thèse, il est particulièrement souhaitable que les centres NV soient positionnés à quelques dizaines de nm de la surface pour une sensibilité de détection maximale. La présence des pièges de charge à la surface a néanmoins un impact défavorable sur la stabilisation de l'état de charge négatif (NV^-) [126].

I.5.2.1.3 Création de centres NV dans le diamant

L'incorporation de l'azote dans le diamant afin de créer des centres NV peut se faire directement durant la croissance du diamant, ou postérieurement à la croissance par

implantation ionique. À l'issue des deux méthodes, une étape de recuit est nécessaire dans le but de faire migrer les lacunes pour qu'elles puissent s'associer à un atome d'azote et créer un complexe *azote-lacune* (NV) stable et luminescent.

- L'implantation ionique d'azote consiste à exposer le diamant à l'état solide à un faisceau d'ions d'azote (N_2^+) à une énergie relativement élevée, ce qui permet à la fois d'incorporer des atomes d'azote et de créer des lacunes. L'avantage principal de cette méthode est de pouvoir contrôler la distribution spatiale des centres NV en fonction des paramètres d'implantation [100]. Le choix de l'énergie d'implantation en particulier est un paramètre crucial pour déterminer la profondeur d'implantation des atomes d'azote. Il est de cette manière possible de créer les centres NV à seulement quelques nanomètres de la surface du diamant [127].]. Toutefois, ce procédé génère une forte perturbation du réseau cristallin. Plusieurs types de défauts (lacunes, interstitiels) sont créés tout au long de la trajectoire des ions incidents suite à l'interaction de ces derniers avec les atomes du diamant [100,128]. Ces défauts sont inévitables et peuvent avoir une répercussion considérable sur les propriétés de spin des centres NV [129,130].
- Pour éviter les défauts cristallins induits par l'implantation, la formation de centres NV peut être effectuée pendant la croissance CVD du diamant par l'ajout direct d'un précurseur azoté au mélange gazeux, tel que N_2 ou N_2O , pour créer des couches d'épaisseurs variées et contenant une quantité donnée d'azote. Comparativement à l'implantation ionique, cette méthode est encore limitée en termes de contrôle de la profondeur, toutefois, quelques travaux ont rapporté la possibilité de réaliser des couches delta-dopées comprenant des centres NV avec une précision nanométrique [131–133] en utilisant des faibles densités de puissance micro-onde et de faibles concentrations en méthane ($< 0,5\%$). De tels paramètres procurent des vitesses de croissance extrêmement faibles, ce qui permet de contrôler les épaisseurs déposées, mais cela se fait au détriment de la qualité des couches du diamant [134] et de la concentration des centres NV limitée à 10^8 - 10^{12} cm^{-3} par la faible dissociation de l'azote moléculaire dans ces conditions. Dans l'optique d'améliorer l'efficacité de création des centres NV par cette méthode, une approche basée sur la diminution de la température du substrat de dépôt (jusqu'à $760^\circ C$) a vu le jour [109]. La densité estimée des centres NV obtenus par cette technique est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} dans une épaisseur inférieure à $1\ \mu m$. Néanmoins, le contrôle de l'épaisseur des couches

delta-dopées à l'échelle nanométrique demeure problématique pour cette approche étant donné que, dans les conditions mentionnées, l'épaisseur de la couche la plus fine obtenue était de 850 nm pour une croissance de 5 minutes.

1.5.2.2 Autres défauts

Le diamant peut aussi contenir des atomes extrinsèques autres que l'azote, tels que le bore, le phosphore, le silicium et le germanium. En dopant par exemple le diamant avec du bore et du phosphore pendant la croissance, il est possible d'accroître leur conductivité jusqu'à obtenir des films présentant un comportement métallique quand le dopage est suffisamment élevé. Le bore agit comme un accepteur, engendrant un dopage de type p dans le diamant à un niveau d'énergie de 0,38 eV au-dessus de la bande de valence [135]. Le phosphore étant un donneur d'électrons, il permet un dopage de type n à 0,6 eV en dessous du minimum de la bande de conduction [136]. Par ailleurs, la présence d'atomes tels que les éléments du groupe IV conduit à la formation de centres luminescents tels que SiV [137,138], GeV [139], SnV [140] et PbV [141], dont les propriétés optiques et de spin suscitent un intérêt grandissant dans la communauté scientifique à l'instar des centres NV que nous venons de décrire.

1.5.3 Synthèse par MWPACVD

L'assistance de la CVD par un plasma micro-onde (MWPACVD) pour la synthèse du diamant permet de travailler sur une large fenêtre de paramètres de synthèse et donc d'optimiser plus finement les propriétés des films de diamant. Le plasma est formé suite au chauffage direct des électrons primaires dans le gaz par une onde électromagnétique, ce qui permet d'accélérer ces électrons et de leur conférer une énergie cinétique très importante. L'énergie électronique est ensuite transférée aux espèces neutres dans le gaz par l'intermédiaire de collisions élastiques qui conduisent à un faible accroissement de l'énergie cinétique des neutres, et des collisions inélastiques qui procurent une modification de l'énergie interne des neutres dans le gaz plasmagène et conduisent à l'excitation, la dissociation et l'ionisation des lourds lorsque les collisions sont suffisamment énergétiques. Les collisions inélastiques induisent la chimie du plasma qui devient lui-même le support de propagation des ondes. Le transport et l'interaction chimique de certaines espèces, particulièrement actives, formées dans le plasma avec la surface du substrat aboutissent à la croissance du diamant. Parallèlement à la croissance des phases sp^3 du diamant, d'autres phases carbonées telles que des phases graphitiques ou amorphes peuvent se déposer. En plus des espèces carbonées indispensables à la formation de diamant, la présence d'espèces

réactives permettant la gravure préférentielle des phases non-diamant dans le mélange gazeux prend également toute son importance.

1.5.3.1 Espèces de croissance et de gravure

La dissociation des espèces dans le mélange gazeux, composé conventionnellement de méthane dilué dans le dihydrogène (H_2/CH_4) dans le cas de la CVD, engendre la formation de radicaux méthyles CH_3^* et d'hydrogène atomique H^* , les espèces chimiques principales intervenant dans la croissance du diamant. Le radical méthyle est l'espèce carbonée nécessaire pour la construction de la structure cristalline du diamant [142]. L'hydrogène atomique quant à lui contrôle la chimie du plasma. Il génère non seulement des sites radicalaires réactifs sur la surface du diamant en croissance en rompant les liaisons d'hydrogène adsorbé en surface, mais permet également de stabiliser cette dernière en saturant ses liaisons pendantes [143,144]. De plus, il joue un rôle primordial dans la suppression préférentielle des phases graphitiques sp^2 [145,146]. Cette attaque sélective est favorisée par la cinétique de gravure du graphite qui est mille fois plus rapide que celle est du diamant [147]. Il a également été démontré que l'hydrogène a pour effet d'éliminer les espèces aromatiques dans la phase gazeuse pour éviter la formation de phases graphitiques et ainsi éviter la détérioration de la qualité du film du diamant [148].

Après diffusion de ces deux espèces vers le substrat, leur interaction avec la surface est régie par différents processus dont la cinétique est principalement influencée par la température du substrat [13,149]. Cette dernière doit être suffisamment élevée pour augmenter la mobilité des espèces de croissance et le nombre des sites actifs en surface pour promouvoir la nucléation. Il convient ainsi de travailler à des températures entre $800^\circ C$ et $900^\circ C$ [69] pour optimiser la qualité des couches déposées et éviter le dépôt de phases non-diamant sp^2 . Ceci limite le choix des substrats qui peuvent être traités. Le développement de nouvelles approches permettant la croissance du diamant à basse température a suscité l'intérêt de plusieurs équipes de recherche depuis une quinzaine d'années. Deux stratégies ont ainsi été adoptées pour déposer des films de diamant à basse température.

La première stratégie prévoit la mise en œuvre de nouveaux systèmes MWPCVD avec une configuration différente des réacteurs classiques à cavité résonnante, pour minimiser la surchauffe du substrat par le plasma [150]. La deuxième repose sur la modification de la chimie du plasma et de surface par l'ajout de gaz contenant de l'oxygène, principalement le CO_2 , lors de la croissance [151,152]. La présence de ce gaz additif mène à la formation d'espèces oxygénées hautement réactives comme O, CO, ou encore OH qui renforcent le rôle

de l'hydrogène, notamment l'oxygène atomique. En effet, des études visant à mieux comprendre le rôle de ce dernier ont montré que celui-ci accélère la saturation de surface en carbone, augmente la concentration en hydrogène atomique dans le plasma [52] et fournit des espèces de gravure supplémentaires telles que OH, qui conduit à une meilleure gravure des phases non-diamant avec une vitesse comparable à celle du dépôt des phases sp^3 [153–155]. La Figure I.11 illustre le modèle qui rend compte des mécanismes de croissance ainsi que les espèces majoritaires produites par l'activation du mélange $H_2-CH_4-CO_2$ utilisé notamment dans le cadre de ce travail de thèse

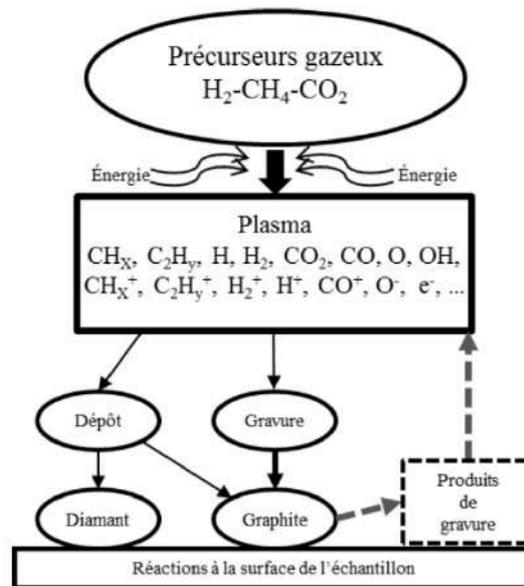


Figure I.11 : Représentation schématique de la synthèse de diamant en mélange $H_2/CH_4/CO_2$. Les espèces présentes au sein du plasma sont en partie dans un état excité [73].

1.5.3.2 Les systèmes micro-ondes de synthèse de diamant

1.5.3.2.1 Systèmes conventionnels

Les premiers systèmes MWPACVD utilisés pour le dépôt de films de diamant sont les réacteurs classiques à cavité résonnante dont les dimensions doivent être adaptées à la fréquence d'excitation utilisée [59]. Il existe plusieurs configurations de réacteurs MWPACVD conventionnels, on retrouve notamment le réacteur ellipsoïdal [156], le réacteur de type bell jar [157], ainsi que le réacteur métallique de type ASTEX [158]. L'inconvénient majeur des réacteurs conventionnels réside dans la taille du plasma qui est limitée par la fréquence des micro-ondes injectées. Ainsi, dans un système « bell jar » fonctionnant à 2,45 GHz, la taille du plasma est limitée à 2 pouces de diamètre. À plus basse fréquence (915 MHz par exemple) la taille du plasma peut être augmentée pour rendre possible le dépôt

sur une surface de 4 à 6 pouces [159], mais cela nécessite des puissances micro-ondes beaucoup plus élevées. Cette limitation constitue à ce jour un obstacle technologique pour une large part des applications industrielles nécessitant le traitement de large surface.

Les réacteurs à cavité résonante sont aujourd'hui très aboutis pour la synthèse de monocristaux de diamant de qualité électronique en utilisant le mélange gazeux dit classique composé de H_2/CH_4 , de même que des monocristaux dopés au bore [160,161], au phosphore [162] et à l'azote [163,164]. Toutefois, les vitesses de croissance mises en jeu par ces réacteurs sont relativement élevées (de quelques $\mu m/h$ à plusieurs dizaines de $\mu m/h$) et ne conviennent pas à l'obtention de couches monocristallines delta-dopées au bore, désirables pour la réalisation de composants électroniques [165,166] ou contenant des centres NV pour des applications en magnétométrie et en technologie quantique [167].

Ces systèmes ont été également largement utilisés pour la synthèse de films DNC en utilisant le mélange classique (H_2/CH_4) [168,169] et pour la synthèse de films DNC avec différents mélanges de gaz (Ar/CH_4 , $Ar/H_2/CH_4$ et H_2/CH_4) [170–172], sur des substrats plans de silicium. Les conditions de croissance imposent des températures de substrat supérieures à $800\text{ }^\circ C$ incompatibles pour réaliser des dépôts sur tous types de matériaux, notamment sur des substrats thermosensibles, ce qui limite le choix de substrat pouvant être traités. De surcroît, les systèmes de croissance à cavité résonante sont très mal adaptés pour le traitement de substrats tridimensionnels en raison, à la fois, de la taille limitée du plasma et des perturbations induites par un substrat non-plan sur le champ électromagnétique et donc sur le couplage onde-plasma.

Afin de contourner les limitations de la MWPACVD classique et de rendre possible le traitement de substrats larges à très basse température, de nouveaux réacteurs de dépôt à cavité non-résonante et opérant avec des ondes de surface [173], des antennes linéaires [174], ou des sources distribuées [175] ont été développés. Ceux-ci fonctionnent avec un mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$ et permettent le dépôt de films de DNC à une température de substrat inférieure à $400\text{ }^\circ C$.

I.5.3.2.2 Système micro-onde à antennes linéaires

Le système à antennes linéaires a été mis en place pour la première fois en 2006 par l'équipe de Masataka Hasegawa [176] et a été optimisé par la suite par plusieurs équipes [150,174]. Le plasma dans ce système (Figure I.12) est excité par un ensemble d'antennes linéaires coaxiales, chacune entourée d'un tube de quartz, alimenté par des puissances micro-

ondes pouvant aller jusqu'à 20 kW, en mode continu ou pulsé [177]. Des films DNC déposés sur de grandes surfaces (jusqu'à 20 x 30 cm²) et à une faible température de substrat (250 °C) ont été obtenus avec ce type de réacteur. Cependant, il convient de noter que ce système de dépôt souffre de la formation d'une onde électromagnétique stationnaire le long de chaque antenne, ce qui génère une distribution non uniforme du plasma, affectant ainsi l'homogénéité du dépôt sur le substrat de large surface [178].

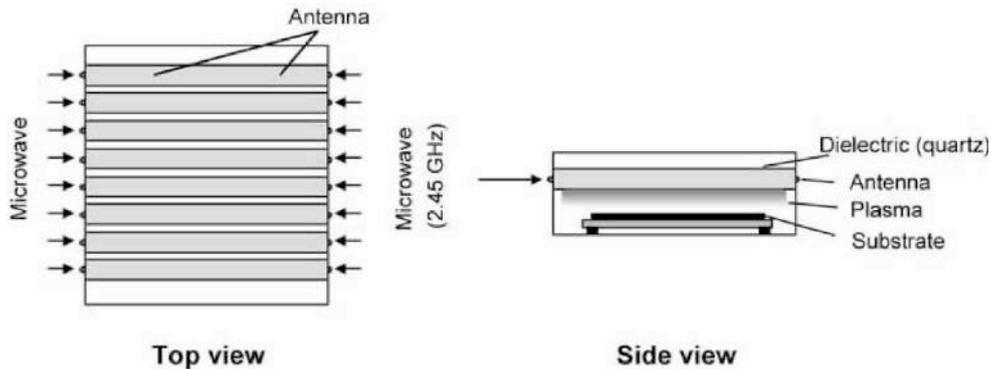


Figure I.12: Schéma du réacteur de MWPACVD à antennes linéaires [150].

Le système à antennes linéaires a été utilisé par Varga et al. [179], pour étudier le dépôt de films de diamant sur des substrats de géométrie complexe. Les films de DNC déposés sur des barreaux de cuivre de 2.5 mm de diamètre et d'environ 30 mm de longueur à 460°C présentaient une forte inhomogénéité d'épaisseur et une délamination des films a été observée à cause des contraintes induites lors de l'étape de refroidissement.

I.5.3.2.3 Système à ondes de surface

Afin d'augmenter encore la surface de dépôt des films de diamant, un nouveau moyen d'injecter les micro-ondes dans une cavité non résonante a été développé [173]. Cette nouvelle configuration est basée sur la réalisation de fentes sur la face inférieure du guide d'onde, placé au-dessus de fenêtres en quartz servant d'interface entre l'enceinte réactionnelle et le guide d'onde. Ceci induit une forte propagation radiale des micro-ondes comme illustré sur la Figure I.13.

Cette configuration permet de revêtir sur des surfaces DNC allant jusqu'à 60 x 40 cm² avec des vitesses de dépôt de près de 100 nm.h⁻¹ même pour des températures inférieures à 100 °C [181]. Ceci permet de répondre aux exigences de plusieurs applications industrielles potentielles. Cependant, étant donné les très fortes puissances injectées (20 kW), l'utilisation d'un porte-substrat refroidi est nécessaire pour déposer à des températures inférieures à 500 °C et le coût énergétique entraîné par le procédé est très élevé.

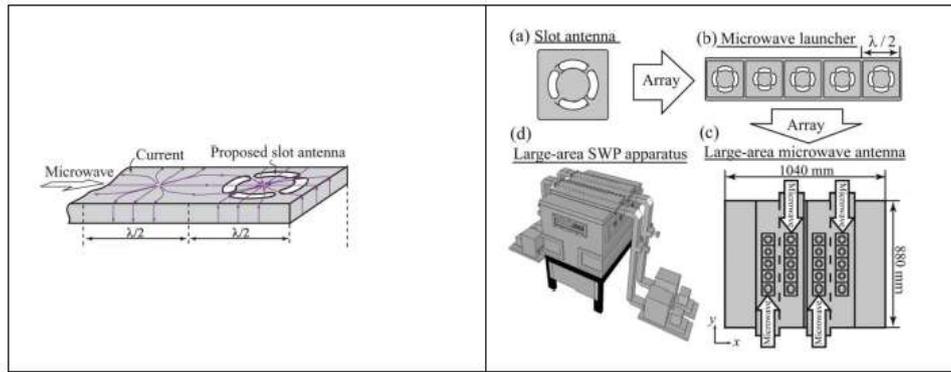


Figure I.13: Schéma du design des fentes sur le guide d'ondes et schémas (a) des fentes servant d'antenne (injecteur), (b) d'une ligne de 5 injecteurs, (c) de la configuration matricielle des injecteurs et (d) du réacteur de dépôt assisté par plasma à onde de surface [180].

Récemment, Zaliecka et al. [182] ont démontré que la technique de dépôt par plasma à ondes de surface permettait d'obtenir des revêtements de DNC de bonne uniformité en termes d'épaisseur (2.8 %) sur des hémisphères de titane de 40 mm de diamètre pour des applications biomédicales. Toutefois, l'augmentation du diamètre d'un hémisphère de titane jusqu'à 60 mm a entraîné une diminution significative de l'homogénéité des films de diamant.

I.5.3.2.4 Système micro-onde à antennes distribuées (DAA)

Le système micro-onde à antennes distribuées a été développé il y a une quinzaine d'années dans le cadre d'un projet ANR « Plasmodie » impliquant trois laboratoires (LPSC Grenoble, LIMHP Villetaneuse devenu LSPM, CPAT Toulouse). Un premier prototype du réacteur à plasmas micro-ondes distribués (DAA pour Distributed Antenna Array) a été ainsi conçu en 2009, sur la base des travaux menés dans le cadre de la thèse de L. Latrasse [183], en mettant en œuvre 16 sources plasmas micro-ondes élémentaires disposées selon un réseau bidimensionnel 4×4 . Ce système permet la synthèse de diamant nanocristallin en utilisant un mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$ et une puissance micro-onde maximale de 3 kW, à basse pression (< 1 mbar) et à basse température (< 400 °C), sans qu'il soit nécessaire de refroidir le porte substrat, avec des vitesses de croissance de quelques dizaines de nm/h [175]. La configuration DAA à 16 sources génère une nappe de plasma uniforme de 26×26 cm² de surface pouvant traiter des substrats allant jusqu'à 4 pouces de diamètre. Cette surface peut être augmentée autant que nécessaire en augmentant le nombre de sources ponctuelles sans modifier fondamentalement la conception du réacteur.

I.5.3.3 La croissance des films de diamant dans le réacteur Plasmodie au LSPM

Depuis sa mise en œuvre en 2010 au LSPM, le réacteur à plasmas micro-ondes distribués a été consacré à la croissance de films DNC à basse température. Les premiers travaux menés sur ce sujet ont permis de montrer l'efficacité de cette configuration pour le

dépôt de films DNC et de déterminer une gamme de conditions expérimentales permettant la synthèse de films de DNC de bonne qualité. En 2014, le dépôt de films de DNC avec ce réacteur a été réalisé avec succès sur des surfaces de 4 pouces, dans un mélange gazeux composé de 1 % de CO₂, 2.5 % de CH₄ et 96.5 % de H₂ avec un débit total de 50 sccm, à une température de 400°C et une pression de 0.35 mbar, pour une puissance micro-onde de 3 kW [175]. Ces paramètres fixés pour la synthèse de films DNC sur le silicium représentent les conditions standards de croissance.

Dans le cadre des travaux de thèse de B. Baudrillart [73], une étude visant à rendre compte de l'influence des différents paramètres du procédé (composition gazeuse, pression, puissance micro-onde, température de croissance, position du substrat, méthode de prétraitement du substrat), sur les caractéristiques des films déposés, a été effectuée [184]. La faisabilité du dépôt de diamant nanocristallin de bonne qualité sur des substrats autres que le silicium a été également démontrée. Des substrats de nitrure de silicium (Si₃N₄) [185], d'acier inoxydable et de téflon [185] ont été ainsi utilisés. La spectroscopie infrarouge d'absorption laser et la spectroscopie d'émission optique ont été déployées pour établir un diagnostic de la décharge H₂/CH₄/CO₂ [186,187]. Des grandeurs telles que la concentration des espèces réactionnelles (CH₃, CH₄, CO₂, CO, C₂H₂ et C₂H₆), le degré de dissociation des précurseurs gazeux et la température du gaz ont été mesurées. Ces mesures expérimentales ont été ensuite comparées à des calculs numériques portant sur la synthèse de films DNC à l'aide un réacteur « bell jar » dans un mélange gazeux Ar/H₂/CH₄ à haute température et à pression modérée [188].

Au cours des travaux de thèse de D. Dekkar [189], l'aptitude du réacteur Plasmodie à synthétiser des films de DNC à basse température avec des propriétés satisfaisant aux exigences des applications biomédicales a été investiguée. La faisabilité de la croissance de films DNC sur des substrats multicouches ZnO/IDTs/LiNbO₃ en vue d'applications WLAW (*Waveguiding Layer Acoustic Wave*) a été démontrée [190], après le développement de plusieurs stratégies cherchant à limiter le phénomène de gravure de substrats par le plasma rencontré lors du dépôt. De même, la capacité du réacteur à configuration matricielle à revêtir des substrats de géométrie complexe a été testée dans un premier temps sur des substrats en silicium placé verticalement dans le réacteur puis sur un implant en titane de forme cylindrique après diminution de la pression de travail dans le but d'améliorer l'homogénéité du revêtement le long de la direction verticale [191]. Par ailleurs, la biocompatibilité des films DNC déposés par ce réacteur dans les conditions standards de croissance sur des disques en

titane et en TA6V a été mise en évidence par une évaluation biologique [192]. Une démarche d'optimisation du procédé de synthèse via l'ajout de faibles quantités d'azote dans la phase gazeuse dans le but d'augmenter la vitesse de croissance [193], suivie d'une caractérisation du mélange $H_2/CH_4/CO_2/N_2$ par spectroscopie d'absorption infrarouge (SA-IR) combinée à la spectroscopie optique d'émission (OES pour « Optical Emission Spectroscopy »), a été réalisée. Enfin, les paramètres électroniques de la décharge matricielle $H_2/CH_4/CO_2$, ainsi que la densité d'hydrogène atomique ont été déterminés respectivement par sonde de Langmuir et par OES, en fonction de la variation de quelques paramètres du procédé (puissance micro-onde, pression et distance axiale et radiale).

I.6 Objectifs de l'étude

La finalité de cette thèse est de poursuivre les travaux menés sur la synthèse de films DNC avec le réacteur Plasmodie par B. Baudrillart et D. Dekkar, et résumés précédemment, mais aussi de relever le défi de synthétiser, pour la première fois, de nouvelles formes de diamant CVD en utilisant le réacteur Plasmodie. L'approche adoptée suit trois grands axes de recherche qui sont présentés ci-dessous.

Axe 1 : Films de DNC pour des applications biomédicales et optiques

Dans le but de diversifier les applications potentielles des films de DNC obtenus avec le réacteur Plasmodie, et en s'appuyant sur le savoir-faire acquis sur leur croissance à basse température de surface, nous avons poursuivi les objectifs suivants :

- L'étude de l'influence de la rugosité de surface de substrats en TA6V sur les caractéristiques des films de DNC déposés à basse température avec le réacteur Plasmodie en vue d'applications biomédicales ;
- La synthèse de films de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie sur des substrats en verre borosilicate et sodocalcique et la caractérisation de certaines propriétés optiques de systèmes DNC/verre en vue d'applications optiques.

Axe 2 : Films de diamant polycristallin et monocristallin

Les travaux précédents ayant démontré la possibilité d'obtenir des films minces de DNC avec le réacteur Plasmodie, l'une des finalités de la thèse est d'explorer l'aptitude de ce réacteur à produire d'autres types de diamant CVD. Cet axe a donc comme objectifs :

- La détermination des paramètres de dépôt permettant la croissance de films de diamant polycristallin sur des substrats de silicium avec le réacteur Plasmodie ;
- La démonstration de la synthèse de films de diamant monocristallin avec le réacteur Plasmodie et le contrôle de leurs caractéristiques.

Axe 3 : Dopage de films de diamant monocristallin à l'azote pour la création de centres NV

Au vu des faibles vitesses de croissance offertes par le réacteur Plasmodie, le dopage à l'azote des films monocristallins obtenus avec ce réacteur et la création de centres NV dans ces films seraient d'un grand intérêt pour des applications en technologies quantiques. Dans ce contexte, les défis à relever dans le cadre de cet axe de recherche sont :

- La réalisation du dopage de films de diamant monocristallin à l'azote et l'étude de l'influence de ce dernier sur leur morphologie, leur microstructure et leur vitesse de croissance ;
- La création de centres NV dans les films de diamant monocristallin dopé à l'azote et l'évaluation de leurs propriétés de photoluminescence et de spin pour des applications en technologies quantiques.

Chacun de ces axes de recherche fera l'objet d'un chapitre dédié à la présentation et à la discussion des résultats significatifs et des avancées obtenus durant nos travaux de thèse à la suite du chapitre 2 qui présentera les moyens expérimentaux que nous avons utilisés pour arriver à nos fins.

Références

- [1] S.K. Tiwari, V.B. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A.D. Adhikari, G.C. Nayak, Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 41 (2016) 257–317.
- [2] H. Liu, D. Dandy, Diamond Chemical Vapor Deposition: Nucleation and Early Growth Stages, in: 1996.
- [3] E. Fraczek, Synthesis and assessment of laser related parameters in colour centre containing diamond, PhD thesis, University of Strathclyde, 2020.
- [4] M.A. Prelas, G. Popovici, L.K. Bigelow, eds., *Handbook of industrial diamonds and diamond films*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- [5] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook*, Springer, 2001.
- [6] G. Davies, The A nitrogen aggregate in diamond-its symmetry and possible structure, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 9 (1976) L537.
- [7] S. Salustro, A.M. Ferrari, F.S. Gentile, J.K. Desmarais, M. Rérat, R. Dovesi, Characterization of the B-Center Defect in Diamond through the Vibrational Spectrum: A Quantum-Mechanical Approach, *J. Phys. Chem. A*. 122 (2018) 594–600.
- [8] E. Fritsch, K. Scarratt, Natural-Color Nonconductive Gray-to-Blue Diamonds, *Gems and Gemology*. 28 (1992) 35–42.
- [9] R. Tappert, M.C. Tappert, *Diamonds in Nature: A Guide to Rough Diamonds*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- [10] J. Delchevalrie, Films de diamant hétéroépitaxiés sur Ir/SrTiO₃/Si (001) : une voie vers des substrats de plus grande taille, Thèse de doctorat, Université Paris Saclay, 2019.
- [11] J. Gracio, Q. Fan, J. Mendes, Diamond growth by chemical vapour deposition, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 43 (2010) 374017.
- [12] S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 935–940.
- [13] A.J. Neves, M.H. Nazaré, INSPEC, Institution of Electrical Engineers, eds., *Properties, growth and applications of diamond*, Institution of Electrical Engineers, London, 2001.
- [14] M. Nishitani-Gamo, E. Yasu, C. Xiao, Y. Kikuchi, K. Ushizawa, I. Sakaguchi, T. Suzuki, T. Ando, Sulfur-doped homoepitaxial (001) diamond with n-type semiconductive properties, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 941–947.
- [15] D. Saada, J. Adler, R. Kalish, Sulfur: A potential donor in diamond, *Applied Physics Letters*. 77 (2000) 878–879.
- [16] D. Hong, D.M. Aslam, Poly-diamond gated field-emitter display cells, *IEEE Transactions on Electron Devices*. 46 (1999) 787–791.
- [17] X.L. Peng, Field-emission characteristics of chemical vapor deposition-diamond films, *Thin Solid Films*. 370 (2000) 63–69.
- [18] P.-N. Volpe, Réalisation de composants unipolaires en diamant pour l'électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009.
- [19] D.M. Gruen, I. Buckley-Golder, Diamond Films: Recent Developments, *MRS Bulletin*. 23 (1998) 16–21.
- [20] X. Zhu, D.M. Aslam, J.P. Sullivan, The application of polycrystalline diamond in a thin film packaging process for MEMS resonators, *Diamond and Related Materials*. 15 (2006) 2068–2072.

- [21] J. Felbinger, M.V.S. Chandra, Y. Sun, L. Eastman, J. Wasserbauer, F. Faili, D. Babic, D. Francis, F. Ejeckam, Comparison of GaN HEMTs on diamond and SiC substrates, *Electron Device Letters, IEEE*. 28 (2007) 948–950.
- [22] V. Goyal, A.V. Sumant, D. Teweldebrhan, A.A. Balandin, Direct Low-Temperature Integration of Nanocrystalline Diamond with GaN Substrates for Improved Thermal Management of High-Power Electronics, *Advanced Functional Materials*. 22 (2012) 1525–1530.
- [23] C. Sarrieu, Elaboration de diamant CVD épitaxié sur silicium : caractérisations physico-chimiques et structurales des premiers stades, optimisation de l'interface, Thèse de doctorat, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [24] R.E. Clement, LWIR spectral properties of CVD diamond at cryogenic temperatures, *Diamond and Related Materials*. 6 (1997) 169–171.
- [25] E. Woerner, C. Wild, W. Mueller-Sebert, P. Koidl, CVD-diamond optical lenses, *Diamond and Related Materials*. 10 (2001) 557–560.
- [26] A.M. Khounsary, T.M. Kuzay, On diamond windows for high power synchrotron X-ray beams, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 319 (1992) 233–239.
- [27] C. Delfaure, J.P. Mazellier, N. Tranchant, P. Bergonzo, P. Ponard, S. Saada, Nanofocus diamond X-ray windows: Thermal modeling of nano-sized heat source systems, *Diamond and Related Materials*. 59 (2015) 104–115.
- [28] Y. Kawano, S. Chiba, A. Inoue, Application of diamond window for infrared laser diagnostics in a tokamak device, *Review of Scientific Instruments*. 75 (2004) 279–280.
- [29] A. Kriele, O.A. Williams, M. Wolfer, D. Brink, W. Müller-Sebert, C.E. Nebel, Tuneable optical lenses from diamond thin films, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 031905.
- [30] C. Ribbing, Microfabrication of miniature x-ray source and x-ray refractive lens, (2002).
- [31] M.F. Ravet, F. Rousseaux, Status of diamond as membrane material for X-ray lithography masks, *Diamond and Related Materials*. 5 (1996) 812–818.
- [32] S. Tsuboi, H. Okuyama, K. Ashikaga, Y. Yamashita, High synchrotron radiation durability microwave plasma chemical vapor deposition diamond x-ray mask membrane, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 13 (1995) 3099–3102.
- [33] H. Holloway, K.C. Hass, M.A. Tamor, T.R. Anthony, W.F. Banholzer, Isotopic dependence of the lattice constant of diamond, *Phys. Rev. B*. 44 (1991) 7123–7126.
- [34] P.U. Arumugam, A.P. Malshe, S.A. Batzer, Dry machining of aluminum–silicon alloy using polished CVD diamond-coated cutting tools inserts, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006) 3399–3403.
- [35] C.S. Abreu, M. Amaral, F.J. Oliveira, J.R. Gomes, R.F. Silva, HFCVD nanocrystalline diamond coatings for tribo-applications in the presence of water, *Diamond and Related Materials*. 18 (2009) 271–275.
- [36] J.K. Yan, L. Chang, Chemical vapour deposition of oriented diamond nanocrystallites by a bias-enhanced nucleation method, *Nanotechnology*. 17 (2006) 5544–5548.
- [37] J.P. Davim, Diamond tool performance in machining metal–matrix composites, *Journal of Materials Processing Technology*. 128 (2002) 100–105.
- [38] Z. Cao, D. Aslam, Fabrication technology for single-material MEMS using polycrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 1263–1272.
- [39] J.J. Bernstein, M.G. Bancu, E.H. Cook, M.V. Chaparala, W.A. Teynor, M.S. Weinberg, A MEMS diamond hemispherical resonator, *J. Micromech. Microeng.* 23 (2013) 125007.

- [40] C.E. Nebel, B. Rezek, D. Shin, H. Uetsuka, N. Yang, Diamond for bio-sensor applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6443.
- [41] B. Sun, S. Baker, J. Butler, H. Kim, J. Russell, L. Shang, K.-Y. Tse, W. Yang, R. Hamers, Covalent molecular functionalization of diamond thin-film transistors, *Diamond and Related Materials.* 16 (2007) 1608–1615.
- [42] S. Szunerits, R. Boukherroub, Different strategies for functionalization of diamond surfaces, *J Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1205–1218.
- [43] C. Agnès, S. Ruffinatto, E. Delbarre, A. Roget, J.-C. Arnault, F. Omnès, P. Mailley, New one step functionalization of polycrystalline diamond films using amine derivatives, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 16 (2010) 012001.
- [44] P.U. Arumugam, S. Siddiqui, H. Zeng, J.A. Carlisle, Nanocrystalline Diamond Biosensors, in: L. Jun, W. Nianqiang (Eds.), 1st ed., CRC Press, 2017: pp. 243–272.
- [45] S. Siddiqui, Z. Dai, C.J. Stavis, H. Zeng, N. Moldovan, R.J. Hamers, J.A. Carlisle, P.U. Arumugam, A quantitative study of detection mechanism of a label-free impedance biosensor using ultrananocrystalline diamond microelectrode array, *Biosensors and Bioelectronics.* 35 (2012) 284–290.
- [46] W. Yang, O. Auciello, J.E. Butler, W. Cai, J.A. Carlisle, J.E. Gerbi, D.M. Gruen, T. Knickerbocker, T.L. Lasseter, J.N. Russell, L.M. Smith, R.J. Hamers, DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates, *Nat Mater.* 1 (2002) 253–257.
- [47] S. Shikata, CVD Diamond for Surface Acoustic Wave Filters, in: B. Dischler, C. Wild (Eds.), *Low-Pressure Synthetic Diamond: Manufacturing and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1998: pp. 261–280.
- [48] J. Robertson, M.J. Rutter, Band diagram of diamond and diamond-like carbon surfaces, *Diamond and Related Materials.* 7 (1998) 620–625.
- [49] C. Lévy-Clément, N.A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuille, C. Comninellis, A. Fujishima, Boron doped diamond electrodes for nitrate elimination in concentrated wastewater, *Diamond and Related Materials.* 12 (2003) 606–612.
- [50] M. Quiroz, S. Ferro, C.A. Martinez-Huitle, Y. Meas, Boron Doped Diamond Electrode for the Wastewater Treatment, *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 17 (2006) 227–236.
- [51] P. Calvani, A. Bellucci, M. Girolami, S. Orlando, V. Valentini, R. Polini, D.M. Trucchi, Black diamond for solar energy conversion, *Carbon.* 105 (2016) 401–407.
- [52] I. Aharonovich, A.D. Greentree, S. Prawer, Diamond photonics, *Nature Photon.* 5 (2011) 397–405.
- [53] L. Childress, R. Hanson, Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks, *MRS Bulletin.* 38 (2013) 134–138.
- [54] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L.C.L. Hollenberg, The nitrogen-vacancy colour centre in diamond, *Physics Reports.* 528 (2013) 1–45.
- [55] R.-B. Liu, W. Yao, L.J. Sham, Quantum computing by optical control of electron spins, *Advances in Physics.* 59 (2010) 703–802.
- [56] Y. Wu, F. Jelezko, M.B. Plenio, T. Weil, Diamond Quantum Devices in Biology, *Angew Chem Int Ed Engl.* 55 (2016) 6586–6598.
- [57] L. Rondin, J.-P. Tetienne, T. Hingant, J.-F. Roch, P. Maletinsky, V. Jacques, Magnetometry with nitrogen-vacancy defects in diamond, *Rep. Prog. Phys.* 77 (2014) 056503.
- [58] J.E. Field, *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press, London, 1992.
- [59] A. Boussadi, Optimisation d'un procédé de dépôt plasma micro-onde pour l'élaboration de substrats de diamant fortement dopés au bore, Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, 2016.

- [60] F.P. BUNDY, H.T. HALL, H.M. STRONG, R.H. WENTORFJUN., Man-Made Diamonds, *Nature*. 176 (1955) 51–55.
- [61] K. Schmetzer, High pressure high temperature treatment of diamonds — a review of the patent literature from five decades (1960–2009), *The Journal of Gemmology*. 32 (2010) 52–65.
- [62] C. Tavares Russo, Étude et réalisation de jonctions p/n en diamant, Thèse de doctorat, Grenoble 1, 2006.
- [63] E.M.A. Fuentes-Fernandez, J.J. Alcantar-Peña, G. Lee, A. Boulom, H. Phan, B. Smith, T. Nguyen, S. Sahoo, F. Ruiz-Zepeda, M.J. Arellano-Jimenez, P. Gurman, C.A. Martinez-Perez, M.J. Yacaman, R.S. Katiyar, O. Auciello, Synthesis and characterization of microcrystalline diamond to ultrananocrystalline diamond films via Hot Filament Chemical Vapor Deposition for scaling to large area applications, *Thin Solid Films*. 603 (2016) 62–68.
- [64] R.H. Zhu, J.Y. Miao, J.L. Liu, L.X. Chen, J.C. Guo, C.Y. Hua, T. Ding, H.K. Lian, C.M. Li, High temperature thermal conductivity of free-standing diamond films prepared by DC arc plasma jet CVD, *Diamond and Related Materials*. 50 (2014) 55–59.
- [65] D.E. Meyer, R.O. Dillon, J.A. Woollam, Radio-frequency plasma chemical vapor deposition growth of diamond, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 7 (1989) 2325–2327.
- [66] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Synthesis of diamonds by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films., *Phys Rev B Condens Matter*. 38 (1988) 4067–4084.
- [67] Element Six | Synthetic Diamond and Tungsten Carbide Experts, Element Six. (n.d.). <https://www.e6.com/>.
- [68] H. Bensalah, I. Stenger, G. Sakr, J. Barjon, R. Bachelet, A. Tallaire, J. Achard, N. Vaissiere, K.H. Lee, S. Saada, J.C. Arnault, Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium, *Diamond and Related Materials*. 66 (2016) 188–195.
- [69] A. Tallaire, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2005.
- [70] M. Schreck, S. Gsell, R. Brescia, M. Fischer, Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers, *Scientific Reports*. 7 (2017) 44462.
- [71] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, REVIEW ARTICLE: Nucleation and growth of thin films, *Reports on Progress in Physics*. 47 (1984) 399–459.
- [72] A. Van der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Rep.* 22 (1967) 267.
- [73] B. Baudrillart, Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression, Thèse de doctorat, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [74] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, N.F. Mott, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 243 (1997) 299–358.
- [75] N. Tranchant, Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2008.
- [76] M. Frenklach, S. Skokov, Surface Migration in Diamond Growth, *J. Phys. Chem. B*. 101 (1997) 3025–3036.
- [77] M. Frenklach, K.E. Spear, Growth mechanism of vapor-deposited diamond, *Journal of Materials Research*. 3 (1988) 133–140.
- [78] S.J. Harris, L.R. Martin, Methyl versus acetylene as diamond growth species, *Journal of Materials Research*. 5 (1990) 2313–2319.

- [79] S.P. Mehandru, A.B. Anderson, Adsorption and bonding of C₁H_x and C₂H_y on unreconstructed diamond(111). Dependence on coverage and coadsorbed hydrogen, *Journal of Materials Research*. 5 (1990) 2286–2295.
- [80] R.A. Bauer, N.M. Sbrockey, W.E. Brower, Quantitative nucleation and growth studies of PACVD diamond film formation on (100) silicon, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 2858–2869.
- [81] O.A. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 621–640. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.015>.
- [82] M. Lions, S. Saada, J.-P. Mazellier, F. Andrieu, O. Faynot, P. Bergonzo, Ultra-thin nanocrystalline diamond films (<100 nm) with high electrical resistivity, *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 3 (2009).
- [83] E. Scorsone, S. Saada, J.C. Arnault, P. Bergonzo, Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 014908.
- [84] O.A. Williams, O. Douhéret, M. Daenen, K. Haenen, E. Ōsawa, M. Takahashi, Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond, *Chemical Physics Letters*. 445 (2007) 255–258.
- [85] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces, *Journal of Crystal Growth*. 52 (1981) 219–226.
- [86] C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films, *Diamond and Related Materials*. 2 (1993) 158–168.
- [87] C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl, Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology, *Diamond and Related Materials*. 3 (1994) 373–381.
- [88] A.R. Badzian, Defect Structure of Synthetic Diamond and Related Phases, *Advances in X-Ray Analysis*. 31 (1987) 113–128.
- [89] B. Willems, P.M. Martineau, D. Fisher, J. Van Royen, G. Van Tendeloo, Dislocation distributions in brown diamond, *Physica Status Solidi (a)*. 203 (2006) 3076–3080..
- [90] J. Achard, A. Tallaire, V. Mille, M. Naamoun, O. Brinza, A. Boussadi, L. William, A. Gicquel, Improvement of dislocation density in thick CVD single crystal diamond films by coupling H₂/O₂ plasma etching and chemo-mechanical or ICP treatment of HPHT substrates, *Physica Status Solidi (a)*. 211 (2014) 2264.
- [91] O. Brinza, Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde, Thèse de doctorat, Paris 13, 2009.
- [92] M. Fischer, R. Brescia, S. Gsell, M. Schreck, T. Brugger, T. Greber, J. Osterwalder, B. Stritzker, Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111), *Journal of Applied Physics*. 104 (2008) 123531.
- [93] B. Slepetz, M. Kertesz, Divacancies in diamond: a stepwise formation mechanism, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2013) 1515–1521.
- [94] A.T. Collins, The colour of diamond and how it may be changed, *Journ of Gemm.* 27 (2001) 341–359.
- [95] S.A. Kajihara, A. Antonelli, J. Bernholc, R. Car, Nitrogen and potential n-type dopants in diamond, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 2010–2013.
- [96] A. Collins, A. Connor, C.-H. Ly, A. Shareef, P. Spear, High-temperature annealing of optical centers in type-I diamond, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 083517–083517.
- [97] A. Cox, M.E. Newton, J.M. Baker, ¹³C, ¹⁴N and ¹⁵N ENDOR measurements on the single substitutional nitrogen centre (P1) in diamond, *J. Phys.: Condens. Matter*. 6 (1994) 551.
- [98] Y. Mita, Change of absorption spectra in type-Ib diamond with heavy neutron irradiation, *Phys. Rev. B*. 53 (1996) 11360–11364.

- [99] T. Gaebel, M. Domhan, C. Wittmann, I. Popa, F. Jelezko, J. Rabeau, A. Greentree, S. Praver, E. Trajkov, P.R. Hemmer, J. Wrachtrup, Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond, *Appl. Phys. B.* 82 (2006) 243–246.
- [100] A. Haque, S. Sumaiya, An Overview on the Formation and Processing of Nitrogen-Vacancy Photonic Centers in Diamond by Ion Implantation, *JMMP.* 1 (2017) 6.
- [101] G. Davies, M.F. Hamer, W.C. Price, Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond, *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* 348 (1997) 285–298.
- [102] A. Gruber, A. Dräbenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C.V. Borczykowski, Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers, *Science.* 276 (1997) 2012–2014.
- [103] K.Y. Han, K.I. Willig, E. Rittweger, F. Jelezko, C. Eggeling, S.W. Hell, Three-dimensional stimulated emission depletion microscopy of nitrogen-vacancy centers in diamond using continuous-wave light, *Nano Lett.* 9 (2009) 3323–3329.
- [104] E. Rittweger, D. Wildanger, S.W. Hell, Far-field fluorescence nanoscopy of diamond color centers by ground state depletion, *EPL.* 86 (2009) 14001.
- [105] E. Rittweger, K.Y. Han, S.E. Irvine, C. Eggeling, S.W. Hell, STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution, *Nature Photon.* 3 (2009) 144–147.
- [106] C.-C. Fu, H.-Y. Lee, K. Chen, T.-S. Lim, H.-Y. Wu, P.-K. Lin, P.-K. Wei, P.-H. Tsao, H.-C. Chang, W. Fann, Characterization and application of single fluorescent nanodiamonds as cellular biomarkers, *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 104 (2007) 727–732.
- [107] Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang, C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann, Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds, *Nature Nanotech.* 3 (2008) 284–288.
- [108] N. Mohan, C.-S. Chen, H.-H. Hsieh, Y.-C. Wu, H.-C. Chang, In vivo imaging and toxicity assessments of fluorescent nanodiamonds in *Caenorhabditis elegans*, *Nano Lett.* 10 (2010) 3692–3699.
- [109] M. Lesik, Engineering of NV color centers in diamond for their applications in quantum information and magnetometry, Thèse de doctorat, Cachan, Ecole normale supérieure, 2015.
- [110] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, A. Villing, J.-P. Poizat, P. Grangier, Single Photon Quantum Cryptography, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 187901.
- [111] J.R. Maze, P.L. Stanwix, J.S. Hodges, S. Hong, J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M.V.G. Dutt, E. Togan, A.S. Zibrov, A. Yacoby, R.L. Walsworth, M.D. Lukin, Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond, *Nature.* 455 (2008) 644–647.
- [112] G. Balasubramanian, I.Y. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P.R. Hemmer, A. Krueger, T. Hanke, A. Leitenstorfer, R. Bratschitsch, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions, *Nature.* 455 (2008) 648–651.
- [113] J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P.R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M.D. Lukin, High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution, *Nature Phys.* 4 (2008) 810–816.
- [114] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton, On the existence of positively charged single-substitutional nitrogen in diamond, *J. Phys.: Condens. Matter.* 10 (1998) 6171.
- [115] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, M. Nesladek, Photochromism of vacancy-related centres in diamond, *J. Phys.: Condens. Matter.* 12 (2000) 189.
- [116] D. Zheng, Study and manipulation of photoluminescent NV color center in diamond, Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan ; East China normal university (Shanghai), 2010.

- [117] K. Beha, A. Batalov, N.B. Manson, R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, Optimum Photoluminescence Excitation and Recharging Cycle of Single Nitrogen-Vacancy Centers in Ultrapure Diamond, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 097404.
- [118] M.W. Doherty, N.B. Manson, P. Delaney, L.C.L. Hollenberg, The negatively charged nitrogen-vacancy centre in diamond: the electronic solution, *New J. Phys.* 13 (2011) 025019.
- [119] G.D. Fuchs, V.V. Dobrovitski, R. Hanson, A. Batra, C.D. Weis, T. Schenkel, D.D. Awschalom, Excited-state spectroscopy using single-spin manipulation in diamond, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 117601.
- [120] P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques, J. Beck, J. Tisler, A. Batalov, L. Rogers, N.B. Manson, G. Balasubramanian, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance, *New J. Phys.* 11 (2009) 013017.
- [121] J.R. Maze, A. Gali, E. Togan, Y. Chu, A. Trifonov, E. Kaxiras, M.D. Lukin, Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach, *New J. Phys.* 13 (2011) 025025.
- [122] V.M. Acosta, A. Jarmola, E. Bauch, D. Budker, Optical properties of the nitrogen-vacancy singlet levels in diamond, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 201202.
- [123] L. Rondin, Réalisation d'un magnétomètre à centre coloré NV du diamant, Thèse de doctorat, Cachan, Ecole normale supérieure, 2012.
- [124] L. Robledo, H. Bernien, T. van der Sar, R. Hanson, Spin dynamics in the optical cycle of single nitrogen-vacancy centres in diamond, *New Journal of Physics.* 13 (2011) 1–11.
- [125] A. Dréau, Spins individuels dans le diamant pour l'information quantique, Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2013.
- [126] J.N. Neethirajan, T. Hache, D. Paone, D. Pinto, A. Denisenko, R. Stöhr, P. Udvarhelyi, A. Pershin, A. Gali, J. Wrachtrup, K. Kern, A. Singha, Controlled Surface Modification to Revive Shallow NV– Centers, *Nano Lett.* 23 (2023) 2563–2569.
- [127] J. Meijer, B. Burchard, M. Domhan, C. Wittmann, T. Gaebel, I. Popa, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Generation of single color centers by focused nitrogen implantation, *Applied Physics Letters.* 87 (2005) 1–3.
- [128] R.A. Khmel'nitsky, V.A. Dravin, A.A. Tal, E.V. Zavedeev, A.A. Khomich, A.V. Khomich, A.A. Alekseev, S.A. Terentiev, Damage accumulation in diamond during ion implantation, *Journal of Materials Research.* 30 (2015) 1583–1592.
- [129] M.V. Hauf, B. Grotz, B. Naydenov, M. Dankerl, S. Pezzagna, J. Meijer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. Stutzmann, F. Reinhard, J.A. Garrido, Chemical control of the charge state of nitrogen-vacancy centers in diamond, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 081304.
- [130] M. Loretz, S. Pezzagna, J. Meijer, C.L. Degen, Nanoscale nuclear magnetic resonance with a 1.9-nm-deep nitrogen-vacancy sensor, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 033102.
- [131] T. Ishikawa, K.-M.C. Fu, C. Santori, V.M. Acosta, R.G. Beausoleil, H. Watanabe, S. Shikata, K.M. Itoh, Optical and spin coherence properties of nitrogen-vacancy centers placed in a 100 nm thick isotopically purified diamond layer, *Nano Lett.* 12 (2012) 2083–2087.
- [132] K. Ohno, F. Joseph Heremans, L.C. Bassett, B.A. Myers, D.M. Toyli, A.C. Bleszynski Jayich, C.J. Palmström, D.D. Awschalom, Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 082413.
- [133] K. Ohashi, T. Rosskopf, H. Watanabe, M. Loretz, Y. Tao, R. Hauert, S. Tomizawa, T. Ishikawa, J. Ishi-Hayase, S. Shikata, C.L. Degen, K.M. Itoh, Negatively charged nitrogen-vacancy centers in a 5 nm thin 12C diamond film, *Nano Lett.* 13 (2013) 4733–4738.
- [134] J. Achard, F. Silva, A. Tallaire, X. Bonnin, G. Lombardi, K. Hassouni, A. Gicquel, High quality MPACVD diamond single crystal growth: high microwave power density regime, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 6175.

- [135] E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda, M. Nesládek, Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond, *Physica Status Solidi (a)*. 174 (1999) 39–51.
- [136] S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, S. Mita, A. Sawabe, A. Reznik, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, Growth and characterization of phosphorus doped n-type diamond thin films, *Diamond and Related Materials*. 7 (1998) 540–544.
- [137] M. Leifgen, T. Schröder, F. Gädeke, R. Riemann, V. Métillon, E. Neu, C. Hepp, C. Arend, C. Becher, K. Lauritsen, O. Benson, Evaluation of nitrogen- and silicon-vacancy defect centres as single photon sources in quantum key distribution, *New J. Phys.* 16 (2014) 023021.
- [138] T. Müller, C. Hepp, B. Pingault, E. Neu, S. Gsell, M. Schreck, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, C. Becher, M. Atatüre, Optical signatures of silicon-vacancy spins in diamond, *Nat Commun.* 5 (2014) 3328.
- [139] J.-W. Fan, I. Cojocar, 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, A.V. Akimov, Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor, *ACS Photonics*. 5 (2018) 765–770.
- [140] T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi, P. Siyushev, M.H. Metsch, F. Jelezko, M. Hatano, Tin-Vacancy Quantum Emitters in Diamond, *Phys. Rev. Lett.* 119 (2017) 253601.
- [141] G. Thiering, A. Gali, Ab Initio Magneto-Optical Spectrum of Group-IV Vacancy Color Centers in Diamond, *Phys. Rev. X*. 8 (2018) 021063.
- [142] D.G. Goodwin, Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry, *Journal of Applied Physics*. 74 (1993) 6888–6894.
- [143] W. Piekarczyk, R. Messier, R. Roy, C. Engdahl, Diamond deposition by chemical vapor transport with hydrogen in a closed system, *Journal of Crystal Growth*. 106 (1990) 279–293.
- [144] J. Angus, C. Hayman, Low-pressure, metastable growth of diamond and “diamondlike” phases, *Science (New York, N.Y.)*. 241 (1988) 913–921.
- [145] J.E. Butler, R.L. Woodin, L.M. Brown, P. Fallon, A.H. Lettington, J.W. Steeds, Thin film diamond growth mechanisms, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*. 342 (1997) 209–224.
- [146] M.C. McMaster, W.L. Hsu, M.E. Coltrin, D.S. Dandy, C. Fox, Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH₄ versus C₂H₂, *Diamond and Related Materials*. 4 (1995) 1000–1008.
- [147] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, The reaction of atomic hydrogen with a-C:H and diamond films, *Surface and Coatings Technology*. 47 (1991) 156–161.
- [148] M. Frenklach, The role of hydrogen in vapor deposition of diamond, *Journal of Applied Physics*. 65 (1989) 5142–5149.
- [149] K.E. Spear, J.P. Dismukes, *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, John Wiley & Sons, 1994.
- [150] A. Kromka, O. Babchenko, T. Izak, K. Hruska, B. Rezek, Linear antenna microwave plasma CVD deposition of diamond films over large areas, *Vacuum*. 86 (2012) 776–779.
- [151] J.R. Petherbridge, P.W. May, E.J. Crichton, K.N. Rosser, M.N.R. Ashfold, Sulfur addition to microwave activated CH₄/CO₂ gas mixtures used for diamond CVD: growth studies and gas phase investigations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 5199–5206.
- [152] C.-F. Chen, S.-H. Chen, H.-W. Ko, S.E. Hsu, Low temperature growth of diamond films by microwave plasma chemical vapor deposition using CH₄ +CO₂ gas mixtures, *Diamond and Related Materials*. 3 (1994) 443–447.

- [153] T. Izak, O. Babchenko, S. Potocky, Z. Remes, H. Kozak, E. Verveniotis, B. Rezek, A. Kromka, Low Temperature Diamond Growth, in: *Nanodiamond*, The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [154] H. Liu, D.S. Dandy, Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments, *Diamond and Related Materials*. 4 (1995) 1173–1188.
- [155] M.A. Elliott, P.W. May, J. Petherbridge, S.M. Leeds, M.N.R. Ashfold, W.N. Wang, Optical emission spectroscopic studies of microwave enhanced diamond CVD using CH₄/CO₂ plasmas, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 311–316.
- [156] M. Fünér, C. Wild, P. Koidl, Simulation and development of optimized microwave plasma reactors for diamond deposition, *Surface and Coatings Technology*. 116–119 (1999) 853–862.
- [157] W. Tan, T.A. Grotjohn, Modeling the electromagnetic excitation of a microwave cavity plasma reactor, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 12 (1994) 1216–1220.
- [158] M.P.J. Gaudreau, D.K. Smith, Microwave plasma generator, 4866346, 1989. <https://www.freepatentsonline.com/4866346.html> (accessed August 28, 2023).
- [159] T. Grotjohn, R. Liske, K. Hassouni, J. Asmussen, Scaling behavior of microwave reactors and discharge size for diamond deposition, *Diamond and Related Materials*. 14 (2005) 288–291.
- [160] L. Xie, A. Yoneda, Z. Liu, K. Nishida, T. Katsura, Boron-doped diamond synthesized by chemical vapor deposition as a heating element in a multi-anvil apparatus, *High Pressure Research*. 40 (2020) 369–378.
- [161] A. Tallaire, A. Valentin, V. Mille, L. William, M.A. Pinault-Thaury, F. Jomard, J. Barjon, J. Achard, Growth of thick and heavily boron-doped (113)-oriented CVD diamond films, *Diamond and Related Materials*. 66 (2016) 61–66.
- [162] Y. Katamune, A. Izumi, K. Ichikawa, S. Koizumi, Heavy phosphorus doping of diamond by hot-filament chemical vapor deposition, *Diamond and Related Materials*. 134 (2023) 109789.
- [163] A.M. Zaitsev, N.M. Kazuchits, V.N. Kazuchits, K.S. Moe, M.S. Rusetsky, O.V. Korolik, K. Kitajima, J.E. Butler, W. Wang, Nitrogen-doped CVD diamond: Nitrogen concentration, color and internal stress, *Diamond and Related Materials*. 105 (2020) 107794.
- [164] Y. Nakano, X. Zhang, K. Kobayashi, T. Matsumoto, T. Inokuma, S. Yamasaki, C.E. Nebel, N. Tokuda, Impact of nitrogen doping on homoepitaxial diamond (111) growth, *Diamond and Related Materials*. 125 (2022) 108997.
- [165] E.A. Arkhipova, E.V. Demidov, M.N. Drozdov, S.A. Kraev, V.I. Shashkin, M.A. Lobaev, A.L. Vikharev, A.M. Gorbachev, D.B. Radishchev, V.A. Isaev, S.A. Bogdanov, Ohmic Contacts to CVD Diamond with Boron-Doped Delta Layers, *Semiconductors*. 53 (2019) 1348–1352.
- [166] A.L. Vikharev, A. Gorbachev, M. Lobaev, D. Radishev, V.A. Isaev, S. Bogdanov, M.N. Drozdov, E. Demidov, E.A. Surovegina, V. Shashkin, P. Yunin, J.E. Butler, CVD diamond with boron-doped delta-layers deposited by microwave plasma, *EPJ Web of Conferences*. 149 (2017) 01010.
- [167] T. Jaffe, M. Attrash, M.K. Kuntumalla, R. Akhvlediani, S. Michaelson, L. Gal, N. Felgen, M. Fischer, J.P. Reithmaier, C. Popov, A. Hoffman, M. Orenstein, Novel Ultra Localized and Dense Nitrogen Delta-Doping in Diamond for Advanced Quantum Sensing, *Nano Lett.* 20 (2020) 3192–3198.
- [168] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, CVD diamond films: from growth to applications, *Current Applied Physics*. 1 (2001) 479–496.
- [169] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. 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.
- [170] D. Zhou, T.G. McCauley, L.C. Qin, A.R. Krauss, D.M. Gruen, Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar–CH₄ microwave plasma, *Journal of Applied Physics*. 83 (1998) 540–543.

- [171] F. Bénédic, F. Mohasseb, P. Bruno, F. Silva, G. Lombardi, K. Hassouni, A. Gicquel, Synthesis of Nanocrystalline Diamond Films in Ar/H₂/CH₄ Microwave Discharges, in: D.M. Gruen, O.A. Shenderova, A.Ya. Vul' (Eds.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005: pp. 79–92.
- [172] D. Monéger, F. Bénédic, F. Sarry, P. Renard, R. Azouani, O. Elmazria, F. Silva, A. Gicquel, Versatile properties of nanocrystalline diamond films deposited in Ar/HX₂/CH₄ microwave discharges as a function of process parameters, *Physica Status Solidi (a)*. 204 (2007) 2868–2873.
- [173] K. Tsugawa, S. Kawaki, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, H. Sakakita, H. Koguchi, M. Hasegawa, Nanocrystalline diamond growth in a surface-wave plasma, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 833–838.
- [174] F. Fendrych, A. Taylor, L. Peksa, I. Kratochvilova, J. Vlcek, V. Rezacova, V. Petrak, Z. Kluiber, L. Fekete, M. Liehr, M. Nesladek, Growth and characterization of nanodiamond layers prepared using the plasma-enhanced linear antennas microwave CVD system, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 374018.
- [175] H.-A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, Ch. Provent, A. Gicquel, Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Diamond and Related Materials*. 47 (2014) 58–65.
- [176] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 16 (2006) 14.
- [177] M. Liehr, S. Wieder, M. Dieguez-Campo, Large area microwave coating technology, *Thin Solid Films*. 502 (2006) 9–14.
- [178] J. Zalieckas, P. Pobedinskas, M.M. Greve, K. Eikehaug, K. Haenen, B. Holst, Large area microwave plasma CVD of diamond using composite right/left-handed materials, *Diamond and Related Materials*. 116 (2021) 108394.
- [179] M. Varga, S. Potocky, P. Tesarek, O. Babchenko, M. Davydova, A. Kromka, Diamond growth on copper rods from polymer composite nanofibres, *Applied Surface Science*. 312 (2014) 220–225.
- [180] J. Kim, K. Tsugawa, M. Ishihara, Y. Koga, M. Hasegawa, Large-area surface wave plasmas using microwave multi-slot antennas for nanocrystalline diamond film deposition, *Plasma Sources Sci. Technol.* 19 (2009) 015003.
- [181] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, Y. Koga, M. Hasegawa, Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 °C from low-temperature plasma, *Phys. Rev. B*. 82 (2010) 125460.
- [182] J. Zalieckas, I.R. Mondragon, P. Pobedinskas, A.S. Kristoffersen, S. Mohamed-Ahmed, C. Gjerde, P.J. Høl, G. Hallan, O.N. Furnes, M.R. Cimpan, K. Haenen, B. Holst, M.M. Greve, Polycrystalline Diamond Coating on Orthopedic Implants: Realization and Role of Surface Topology and Chemistry in Adsorption of Proteins and Cell Proliferation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 14 (2022) 44933–44946.
- [183] L. Latrasse, Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle, These de doctorat, Grenoble 1, 2006.
- [184] B. Baudrillart, F. Bénédic, O. Brinza, T. Bieber, T. Chauveau, J. Achard, A. Gicquel, Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Physica Status Solidi (a)*. 212 (2015) 2611–2615.
- [185] B. Baudrillart, F. Bénédic, A.S. Melouani, F.J. Oliveira, R.F. Silva, J. Achard, Low-temperature deposition of nanocrystalline diamond films on silicon nitride substrates using distributed antenna array PECVD system, *Physica Status Solidi (a)*. 213 (2016) 2575–2581.
- [186] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. van Helden, J. Röpcke, Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂–CH₄–CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part I: on temperature determination and energetic aspects, *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 (2016) 065002.

- [187] A.S.C. Nave, B. Baudrillart, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, A. Gicquel, J.H. van Helden, J. Röpcke, Spectroscopic study of low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films. Part II: on plasma chemical processes, *Plasma Sources Science and Technology*. 25 (2016) 065003.
- [188] B. Baudrillart, A.S.C. Nave, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, J.H. van Helden, J. Röpcke, J. Achard, Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study, *Diamond and Related Materials*. 71 (2017) 53–62.
- [189] D. Dekkar, Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications, Thèse de doctorat, Paris 13, 2020.
- [190] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Floer, S. Hage-Ali, O. Brinza, J. Achard, O. Elmazria, Study of Low Temperature Deposition of Nanocrystalline Diamond Films on ZnO/LiNbO₃ Layered Structures Suitable for Waveguiding Layer Acoustic Wave Devices, *Physica Status Solidi (a)*. 215 (2018) 1800251.
- [191] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Falentin-Daudré, O. Brinza, R. Issaoui, J. Achard, Investigation of a distributed antenna array microwave system for the three-dimensional low-temperature growth of nanocrystalline diamond films, *Diamond and Related Materials*. 94 (2019) 28–36.
- [192] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Falentin-Daudré, A. Rangel, R. Issaoui, V. Migonney, J. Achard, Microstructure and biological evaluation of nanocrystalline diamond films deposited on titanium substrates using distributed antenna array microwave system, *Diamond and Related Materials*. 103 (2020) 107700.
- [193] D. Dekkar, A. Puth, E. Bisceglia, P.W.P. Moreira, A.V. Pipa, G. Lombardi, J. Röpcke, J.H. van Helden, F. Bénédic, Effect of the admixture of N₂ to low pressure, low temperature H₂-CH₄-CO₂ microwave plasmas used for large area deposition of nanocrystalline diamond films, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53 (2020) 455204.

Chapitre II. Dispositif expérimental de croissance et techniques de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des différents moyens et méthodes expérimentaux de croissance et de caractérisation mis en œuvre au cours de cette thèse.

Dans un premier temps nous décrirons en détail le réacteur à plasmas micro-ondes distribués utilisé pour l'ensemble des synthèses de couches minces de diamant nano-, poly-, et monocristallin. Nous décrirons par la suite le système d'implantation utilisé au LSPM pour la création de centres NV par implantation ionique des films de diamant monocristallin avant de détailler les méthodes de prétraitements effectuées sur différents types de substrat afin de préparer la surface à la croissance.

Les différentes techniques utilisées pour l'analyse des films de diamant seront ensuite exposées. On retrouve en particulier des techniques de caractérisation permettant d'évaluer la composition et la qualité des films déposés comme la spectroscopie Raman, la photoluminescence, la cathodoluminescence et la spectrométrie de masse des ions secondaires ainsi que la diffraction des rayons X. À cela s'ajoutent des techniques d'observation telles que la microscopie confocale à balayage laser qui s'avère adaptée pour étudier la morphologie de surface des substrats et des films synthétisés, la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique en transmission, mise à profit essentiellement pour l'exploitation de la microstructure des films de diamant monocristallin, la microscopie à force atomique, la profilométrie et le DiamondView™. La technique de prise de masse et la réflectométrie UV-visible mises en œuvre pour estimer l'épaisseur des films synthétisés sur différents substrats seront également présentées. Enfin, la technique de résonance magnétique détectée optiquement utilisée pour évaluer les propriétés des centres NV créés dans des films de diamant monocristallin sera décrite.

II.1 Le réacteur à plasmas micro-ondes distribués Plasmodie

II.1.1 Description générale

Tous les films de diamant (nano-, poly-, et monocristallin) ont été synthétisés au moyen du réacteur de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasmas micro-ondes distribués (MWPACVD-DAA pour Micro-Wave Plasma Assisted Chemical Vapor

Deposition-Distributed Antenna Array), présenté sur la Figure II.1. Ce réacteur est composé d'une enceinte métallique fermée et circulaire à doubles parois en acier inoxydable, de 30 cm de hauteur et 47 cm de largeur, munie d'un porte substrat chauffant de 4 pouces de diamètre, et une bride supérieure où sont implantés 16 applicateurs de sources plasma micro-onde disposés selon une matrice 4×4 . Les brides latérales de l'enceinte sont pourvues de plusieurs hublots et ouvertures à différents endroits qui permettent l'accès visuel à l'intérieur de l'enceinte et qui offrent la possibilité de réaliser *in situ* des diagnostics de la décharge et des caractérisations optiques de l'échantillon pendant la croissance.

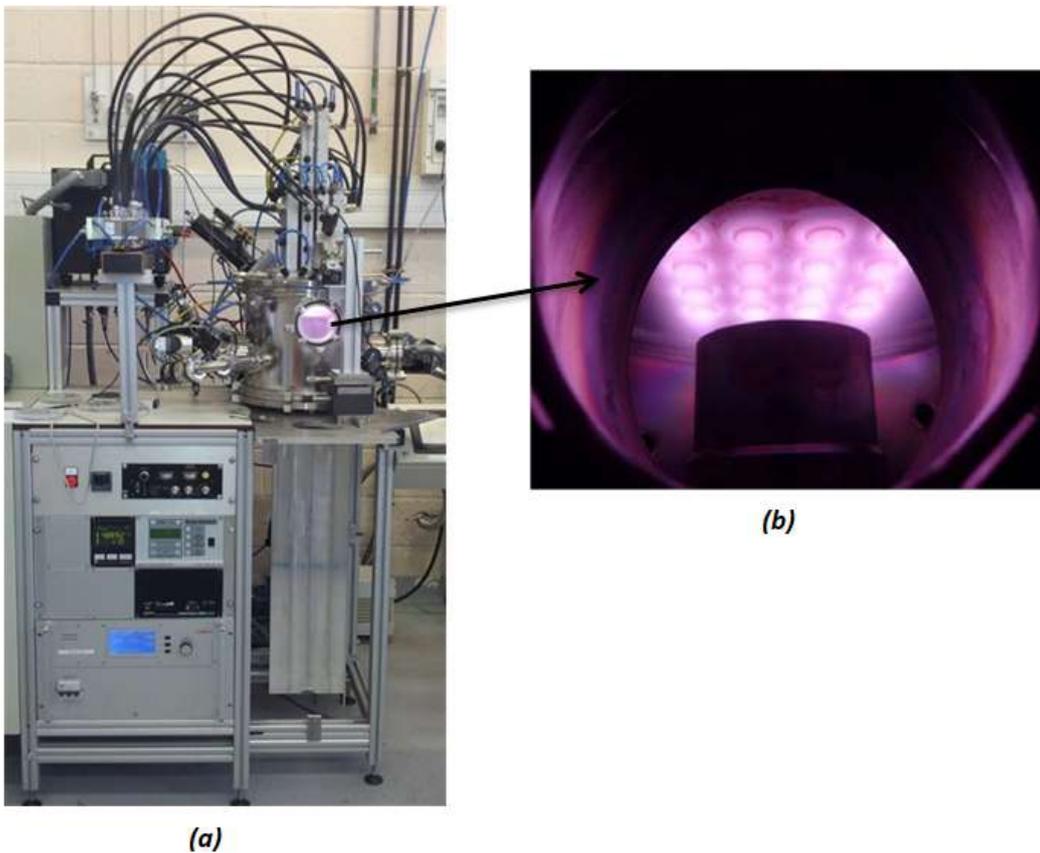
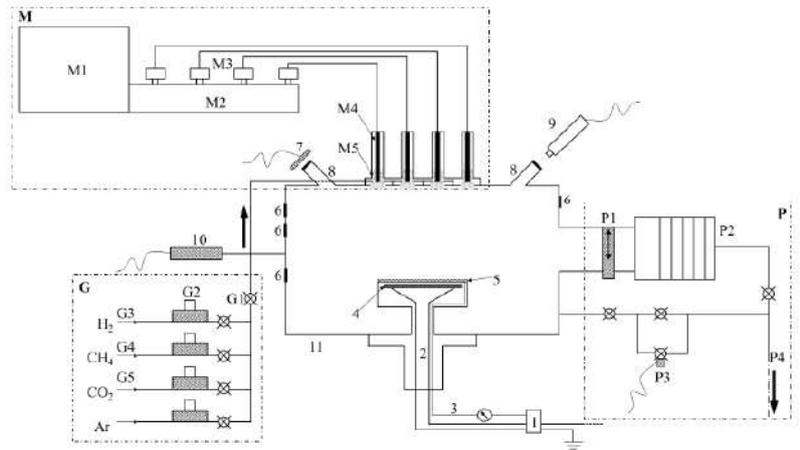


Figure II.1: Photographies : (a) du réacteur Plasmodie; (b) de l'enceinte réactionnelle dans laquelle le plasma est amorcé.

Le vide dans l'enceinte est assuré par un système de pompage constitué de deux pompes et l'injection des gaz est réalisée au moyen de quatre lignes de gaz (H_2 , CH_4 , Ar ou O_2 , CO_2) et est maîtrisée par le biais de régulateurs de débit massiques. Une ligne supplémentaire permettant l'introduction de l'azote dans l'enceinte a été ajoutée. Enfin, des éléments, dont un générateur micro-onde permettant de générer, de distribuer et d'injecter les micro-ondes, sont connectés à l'enceinte. Les différents éléments constituant le réacteur sont

décrits en détail dans la suite de ce chapitre. Le schéma de la Figure II.2 illustre les différents éléments mentionnés.



- | | |
|---|--|
| 1. Régulateur de température PID | G4. Méthane purifié par un système Mono Torr (SAES) |
| 2. Porte substrat chauffant | G5. Dioxyde de carbone et argon |
| 3. Thermocouple | P. Système de pompage |
| 4. Résistance en graphite | P1. Vanne trois voies pneumatique |
| 5. Substrat 4 pouces | P2. Pompe turbo moléculaire TURBOVAC 361 (Leybold) |
| 6. Hublots en borosilicate ou ZnSe pour spectroscopie d'absorption ou d'émission et sonde de Langmuir | P3. Vanne papillon de régulation de la pression |
| 7. Photodiode et filtre passe-bande à 405 nm | P4. Pompe primaire TRIVAC D 25 B (Leybold) |
| 8. Hublots inclinés en borosilicate pour interférométrie | M. Système de micro-onde |
| 9. Laser bleu violet à 405 nm pour interférométrie | M1. Tête magnétron à 2,45 GHz alimenté par un générateur 6 kW (Sairem) |
| 10. Jauges de pression (Baratron et Pirani) | M2. Guide d'onde diviseur de puissance |
| 11. Enceinte double enveloppe refroidie à l'eau | M3. Charge à eau pour répartition des micro-ondes vers les câbles coaxiaux |
| C. Système d'injection des gaz | M4. Antenne micro-onde refroidies à l'eau et adaptateurs d'impédance |
| G1. Vanne générale d'injection des gaz | M5. Applicateurs en céramique |
| G2. Contrôleurs de débit massique MKS, 100 sccm, 5 sccm, 5 sccm et 100 sccm | |
| G3. Hydrogène purifié par un système de membrane en palladium (Johnson Matthey) | |

Figure II.2 : Schéma du réacteur de dépôt Plasmodie et de ces différentes composantes.

Les paramètres de dépôt tels que la température du substrat, la pression, le mélange gazeux et la puissance micro-onde sont modifiables via un panneau de contrôle. L'ensemble des éléments et appareillages installés sur le réacteur sont connectés à un automate qui contrôle les différents cycles du procédé de croissance, muni d'un système de sécurité sur le débit d'eau de refroidissement, sur la pression dans l'enceinte ainsi que sur la pression de l'air comprimé nécessaire au bon fonctionnement des vannes électropneumatiques. Un circuit de refroidissement par eau, relié aux différents éléments du réacteur, est nécessaire pour éviter leur l'échauffement et éventuellement leur détérioration. Ce refroidissement est également exigé pour garantir la stabilité des conditions de croissance, puisque certains dépôts peuvent durer plusieurs dizaines d'heures.

II.1.2 Générateur micro-onde et distribution par réseau d'antennes

Le plasma est amorcé en utilisant un générateur micro-onde à 2.45 GHz de marque SAIREM de type KED (GMP 60 KE), délivrant des puissances allant jusqu'à 6 kW et composé d'une alimentation haute tension et d'une tête magnétron. L'onde hyperfréquence sortant du magnétron se propage dans le guide d'onde rectangulaire et est répartie par la suite par un diviseur 16 voies, où se trouvent 16 antennes prélevant uniformément chacune un seizième de la puissance appliquée. La puissance prélevée par chaque antenne est ensuite envoyée par une ligne coaxiale à l'applicateur associé, par le biais d'un circulateur, avec charge à eau 50Ω . Ce dernier dispositif, qui permet d'absorber la puissance réfléchie lorsqu'elle est non-nulle, assure l'indépendance de chacune des 16 sources. Chaque applicateur débouche sur un manchon en alumine plongeant dans l'enceinte est permettant la propagation des micro-ondes dans le réacteur (Figure II.3). Il est possible de régler l'impédance d'entrée de chaque antenne à l'aide de pistons d'accord de manière à minimiser la puissance réfléchie et ainsi optimiser la puissance injectée dans l'enceinte.

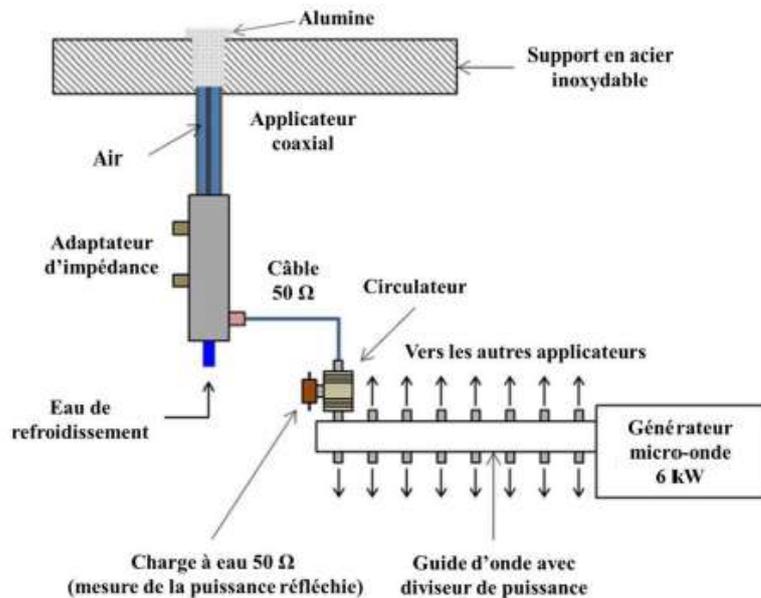


Figure II.3: Schéma du système de génération et d'injection des micro-ondes

II.1.3 Vide dans l'enceinte

Le système de pompage comporte une pompe à palette TRIVAC D 25B pour le vide primaire et une pompe turbo-moléculaire TURBOVAC 361 pour atteindre un vide secondaire inférieur à 10^{-5} mbar. La pression résiduelle pendant le pompage est mesurée par une jauge Penning, tandis que la pression de travail est mesurée par une jauge capacitive de type Baratron. Des mesures de remontée de pression ainsi que des tests de fuites à l'hélium sont

régulièrement effectuées afin d'estimer le taux de fuite et de détecter des micro-fuites dans l'enceinte. Lorsqu'une bonne étanchéité est assurée, un taux de fuite de 1.9×10^{-6} mbar.s⁻¹ est mesuré dans l'enceinte réactionnelle. La spectroscopie optique d'émission peut également être utilisée pour la détermination des taux de fuite en suivant *in situ* l'évolution des pics d'émission des espèces azotées CN et N₂ [1].

II.1.4 Système d'injection de gaz

Dans les études menées au cours de ce travail de thèse, en plus du mélange gazeux initial composé d'hydrogène, de méthane et de dioxyde de carbone, des mélanges gazeux contenant du dioxygène et de l'azote ont été également testés. Deux lignes de gaz supplémentaires (O₂ et N₂) ont donc été ajoutées. Le flux gazeux est introduit dans l'enceinte à travers un orifice dans la bride supérieure par le biais de vannes électropneumatiques. Des débitmètres massiques de type MKS associés chacun à une ligne de gaz délivrant un débit maximal de 100 sccm pour l'hydrogène, de 5 sccm pour le méthane, le dioxyde de carbone et l'oxygène, et de 3 sccm pour l'azote, pour un débit total entrant de 50 sccm. Pour limiter au maximum la pollution des films de diamant par des contaminations pouvant provenir des gaz précurseurs, la ligne d'hydrogène, gaz majoritaire dans le mélange gazeux, est purifiée à l'aide d'un purificateur à membrane palladium (Johnson-Matthey) qui permet d'atteindre une pureté de N90. Quant au méthane, présentant une pureté N60, un système de purification de chez SAES pure gas de type Mono Torr est utilisé.

II.1.5 Contrôle et mesure de la température

Au cours de ce travail de thèse, nous disposons de deux moyens de mesure de température des échantillons. Pour les dépôts à basse température (< 400°C), nous utilisons un thermocouple de type K, permettant de mesurer des températures comprises entre 0 et 1100 °C, logé à l'intérieur du porte substrat à quelques millimètres de la face inférieure du molybdène. Ce thermocouple est connecté à un régulateur de température PID Eurotherm de type 3216 qui contrôle la puissance électrique transmise à la résistance en graphite pour atteindre et stabiliser la température du substrat autour de la consigne imposée. Un écart de 50 °C peut exister entre la température réelle de surface et celle mesurée par le thermocouple. Toutefois, cette différence n'affecte pas la qualité des films de diamant et leur reproductibilité. Pour les films de diamant déposés à des températures supérieures à 400 °C, nous utilisons un pyromètre optique bichromatique de marque Williamson, dont la gamme de mesure s'étend de 475 à 1475 °C.

II.1.6 Le porte échantillon

Un porte échantillon circulaire, permettant d'accueillir des substrats de 4 pouces de diamètre et relié à la masse, est positionné sur le bas de l'enceinte face aux applicateurs micro-ondes. La hauteur du porte échantillon par rapport à ces derniers est réglable par une vis sans fin entre 115 mm et 45 mm. Le porte substrat contient une résistance thermique en graphite pour chauffer l'échantillon, entourée d'un cylindre en graphite vissé dans une pièce en céramique (Macor), qui sert d'isolant électrique entre la partie inférieure du porte substrat et le reste du bâti. L'ensemble est couvert d'un cylindre en graphite et d'un capuchon en molybdène. Le molybdène est utilisé comme matériau pour accueillir les échantillons au sommet du porte substrat en raison de son point de fusion très élevé et de son inertie chimique vis-à-vis des plasmas générés dans le réacteur.

II.2 Système d'implantation ionique

II.2.1 Principe

L'implantation ionique est une technique qui consiste à bombarder un matériau cible avec des ions accélérés sous vide secondaire à une énergie de quelques keV à quelques MeV. Les ions sont extraits à partir d'une source à l'aide d'un champ électrostatique appliqué à la sortie de cette source et sont ensuite séparés en fonction de leur masse en traversant un filtre sélectif qui est généralement un secteur électromagnétique. Après avoir traversé un quadripôle électrostatique ou magnétique pour la focalisation, les ions sont implantés à la surface du matériau « cible » et s'immobilisent en dissipant l'énergie cinétique par le biais de collisions avec des noyaux et des électrons dans le matériau.

II.2.2 Instrumentation

L'implantation ionique a été mise en œuvre dans le cadre de cette thèse pour la production de centres NV dans des films de diamant monocristallin dopé à l'azote en utilisant un faisceau ionique d'hélium (He^+) au LSPM. L'implanteur utilisé est conçu par la société Polygon Physics et est équipé d'une source ECR (Electron Cyclotron Resonance) qui permet de générer un plasma par résonance cyclotron-électronique et de produire des ions positifs. Le flux de gaz injecté dans la source ECR est contrôlé par une micro-fuite réglable et la pression d'implantation est maintenue à environ 4×10^{-5} mbar par pompage secondaire. Une puissance micro-onde de 0.3W est appliquée. L'énergie d'accélération des ions est réglée à 50 keV et la focalisation du faisceau est ajustée à l'aide d'une électrode polarisée à environ 90 % de la tension d'accélération. La taille du faisceau dans ces conditions est approximativement de 0.8 cm^2 . Une cage de Faraday est installée sous le porte-échantillon amovible, en vue de

mesurer le courant du faisceau et de pouvoir déterminer la fluence en fonction de la durée d'implantation et de la surface irradiée. Un schéma simplifié du système d'implantation utilisé est présenté à la Figure II.4.

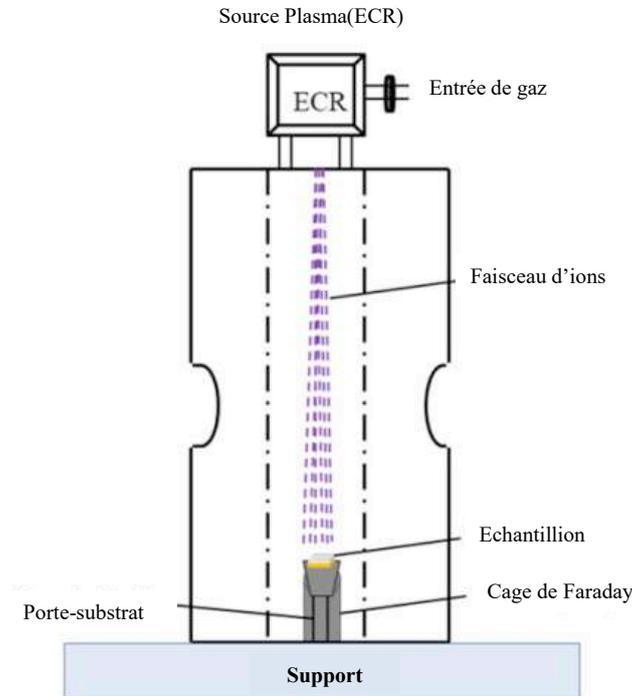


Figure II.4 : Schéma simplifié du système d'implantation au LSPM [2].

II.3 Méthodes de prétraitement des substrats

II.3.1 Substrats en diamant

Pour la croissance de couches minces de diamant par homoépitaxie nous utilisons des substrats HPHT de type Ib orientés (100) et de dimensions $3 \times 3 \times 1.5 \text{ mm}^3$, fournis par la société japonaise Sumitomo. Ces substrats contiennent des atomes d'azote (environ $10^{19} \text{ at.cm}^{-3}$) incorporés de manière préférentielle selon différents secteurs de croissance.

II.3.1.1 Choix de la face de dépôt

Il faut comprendre que la croissance HPHT d'un monocristal de diamant à partir d'un germe se fait dans le volume, c'est-à-dire selon différentes orientations de l'espace. La découpe de ce monocristal selon une orientation spécifique, (100) par exemple, conduit à l'apparition de plusieurs portions suivant des orientations différentes, dites secteurs de croissance. Ainsi, après découpe, la grande majorité des substrats HPHT possèdent deux faces différentes, une face avec un secteur unique, et l'autre contenant plusieurs secteurs. Ces secteurs présentent une forte différence d'incorporation d'impuretés, essentiellement l'azote, ce qui résulte en une variété de caractéristiques d'un échantillon à l'autre. Pour assurer une bonne reproductibilité des dépôts

et éviter au mieux les défauts de croissance liés aux contraintes localisées autour des secteurs, il est important de choisir préférentiellement une face de dépôt mono-secteur.

Le DiamondView™, dont le principe est expliqué en détail dans la suite de ce chapitre, permet de déterminer la face mono-secteur. Ceci est illustré sur la Figure II.5 où l'on peut observer une face présentant une luminescence homogène qui correspond à un seul secteur de croissance et une deuxième face à plusieurs secteurs, repérés par leurs contours en zones sombres.

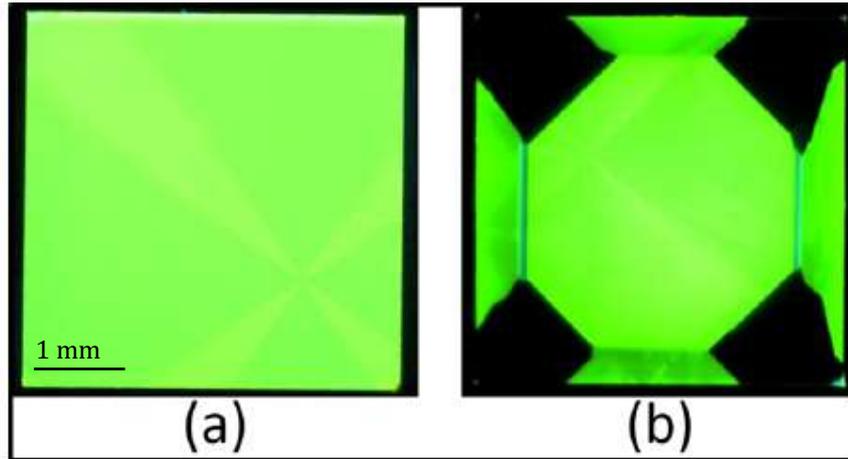


Figure II.5: Photoluminescence par DiamondView™ d'un substrat orienté (100). (a) Face avec un seul secteur de croissance, (b) Face avec plusieurs secteurs de croissance.

II.3.1.2 Traitement de surface des substrats de diamant HPHT

II.3.1.2.1 Prétraitement chimique par voie humide

Outre l'azote, les substrats HPHT contiennent d'autres impuretés, principalement le nickel et le cobalt, qui proviennent des solvants métalliques utilisés comme catalyseurs pendant le processus de fabrication. Ces impuretés métalliques peuvent promouvoir la formation de phases graphitiques lors de la croissance de films de diamant monocristallin. Pour les éliminer, avant utilisation, les substrats HPHT sont trempés dans un bain d'eau régale ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$:3v :1v) à une température de 110°C pendant 1 heure. Ils sont ensuite rincés plusieurs fois à l'eau distillée, pour enlever les traces d'acides, puis plongés dans une cuve à ultrasons successivement pendant 15 et 10 minutes dans une solution d'acétone puis d'éthanol.

II.3.1.2.2 Prétraitement chimique par voie sèche

Avant chaque dépôt, les substrats HPHT sont exposés à un plasma H_2/O_2 avec 2% d'oxygène pendant 1 heure en vue de supprimer la couche supérieure qui présente une forte densité de dislocations engendrées par le polissage des substrats HPHT et qui pourraient se répercuter dans le film CVD lors de la reprise d'épitaxie. Cette étape est effectuée dans un

réacteur à cavité résonnante de type bell jar (BJS 150 de Plassys) à une puissance micro-onde de 3 kW, une pression d'environ 150 mbar et une température entre 800 et 850°C.

Bien que ce type de prétraitement, développé principalement par Tallaire *et al.* [3] pour la croissance de films épais, s'avère indispensable pour la préparation de la surface des substrats, il peut être pénalisant pour la croissance des films minces. En effet, les motifs de gravure pyramidaux, générés avec une profondeur de 5 à 10 μm , peuvent perdurer sur des films de quelques micromètres d'épaisseur comme ceux étudiés dans le cadre de cette thèse.

II.3.2 Substrats non-diamant

II.3.2.1 Nettoyage des substrats

Avant tout traitement, les différents substrats non-diamant employés, comme les wafers de silicium monocristallin (100) pour la croissance de films DPC, les disques en titane et en alliage de titane, ainsi que les lames en verre, sont nettoyés dans l'acétone et rincés dans l'éthanol avant de subir un prétraitement *ex situ* visant à favoriser la nucléation du diamant. Ce nettoyage sert à éliminer toutes contaminations organiques provenant de l'environnement et de la manipulation des substrats.

II.3.2.2 Prétraitement des substrats

Les premiers instants de la croissance, qui consistent en la germination (nucléation) du diamant à la surface du substrat, représentent une étape cruciale pour l'amorçage de la croissance. Des densités de germination suffisamment élevées sont donc exigées pour obtenir des films de diamant continus rapidement. Pour des substrats non-diamant utilisés pour la croissance des films de DPC et DNC, cette étape est extrêmement lente et compliquée. Dans le cas du silicium par exemple, des densités de germes inférieure à 10^5 cm^{-2} [4] sont obtenues, ce qui est trop faible pour parvenir à avoir des films continus. Un traitement de surface préalable est donc requis pour augmenter la densité de germination et accélérer la coalescence des cristaux. Pour remédier à ce problème, plusieurs méthodes *ex situ* sont utilisées. Parmi les techniques les plus usitées, on retrouve le prétraitement mécanique par abrasion ultrasonique qui a été largement utilisé depuis sa mise en place par Mitsuda *et al* en 1987 [5]. Cette méthode sert à modifier les propriétés de la surface du substrat en l'immergeant dans une suspension de poudre de diamant et en utilisant des ultrasons pour que la poudre frotte sur la surface. Toutefois, cette technique conduit souvent à des inhomogénéités en termes de densité et de répartition de germes ce qui conduit à des films inhomogènes et/ou discontinus.

Une autre méthode non abrasive, dite par ensemencement, consiste à revêtir par « spin-coating » le substrat avec une solution colloïdale contenant des grains de diamant de

taille nanométrique. Les densités de germination atteintes avec cette méthode peuvent aller jusqu'à 10^{11} cm⁻². De plus, cette méthode offre l'avantage de produire des dépôts homogènes sans dégradation des substrats contrairement aux méthodes de germination par abrasion.

Dans ce travail de thèse, tous les substrats non-diamant utilisés pour la synthèse des films de diamant poly- et nanocristallin ont été traités par ensemencement, en utilisant une solution colloïdale SYP-GAF-0-0.05 commercialisée par Van Moppes™ et contenant des nanodiamants de 25 nm de diamètre à 2 % en masse, de potentiel zêta très négatif, que nous diluons dans de l'eau afin d'obtenir un pourcentage massique en diamant de 1%. Pour améliorer la mouillabilité de la solution Van Moppes sur les substrats de silicium, 1 g d'alcool polyvinylique (PVA) est ajouté à 50 mL de cette solution. L'étalement de la solution par spin-coating est réalisé à une vitesse maximum de 8000 tr.min⁻¹, une accélération de 3000 tr.s⁻¹, pendant 30 secondes.

II.4 Méthodes de caractérisation par spectroscopie

II.4.1 Spectroscopie Raman

II.4.1.1 Principe

La spectroscopie Raman est basée sur l'analyse de la diffusion inélastique de photons provoquée suite à une excitation électromagnétique d'un matériau par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence ν_0 produit par un laser.

En effet, lorsque le rayonnement vient exciter le matériau, les photons peuvent être transmis, absorbés ou diffusés. Une grande partie du rayonnement est diffusée à la même longueur d'onde que le rayonnement incident. La diffusion est dite alors élastique ou « diffusion de Rayleigh », au cours de laquelle il y a transition de l'état vibrationnel de la molécule vers un état virtuel avant retour à l'état initial. Cependant, pour moins d'un million de photons diffusés, un décalage de fréquence par rapport aux photons incident est observé. Ce phénomène de diffusion inélastique est appelé « diffusion Raman ». Dans ce cas, on distingue deux phénomènes possibles, désignés par « diffusion Stokes » et « diffusion anti-Stokes », pour les fréquences de photons diffusés $\nu_{RS} = \nu_0 - \nu_{Vib}$ et $\nu_{RAS} = \nu_0 + \nu_{Vib}$ (où ν_{Vib} représente la fréquence d'un mode de vibration de la molécule), respectivement. Les trois phénomènes de diffusion sont illustrés sur la Figure II.6.

Les trois types de rayonnements diffusés forment un spectre Raman composé de deux parties symétriques de part et d'autre de la diffusion Rayleigh. Conformément à la loi de Boltzmann, les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes qui se situent vers les plus basses fréquences sont toujours plus intenses que les raies anti-

Stokes [6]. La différence entre les longueurs d'onde des rayonnements incidents et diffusés, exprimée en nombre d'ordre (cm^{-1}), est caractéristique du mode de vibration d'une molécule, et l'intensité des raies Raman dépend uniquement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés.

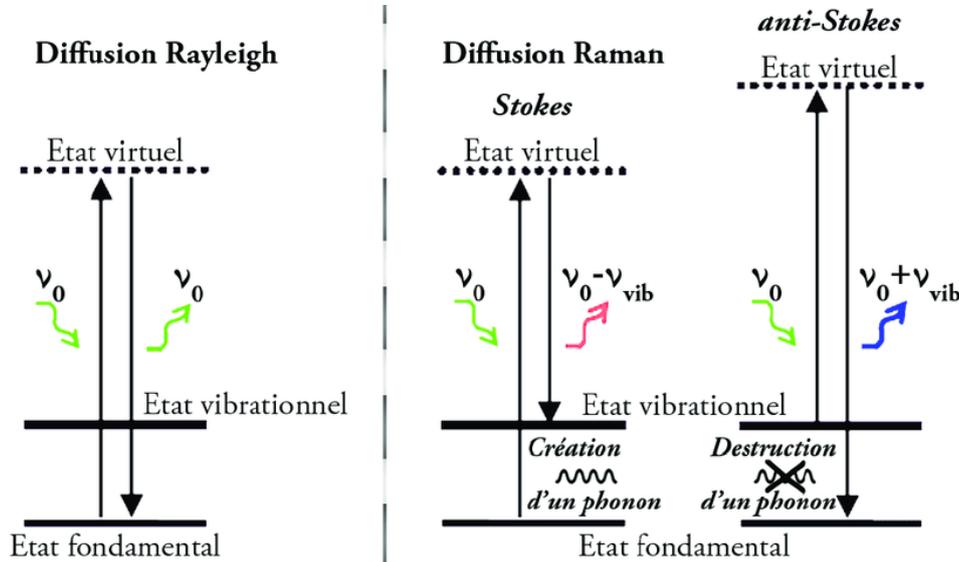


Figure II.6 : Représentation schématique des principes de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman anti-Stokes [7].

Fréquemment utilisée pour sonder la structure moléculaire des matériaux, la spectroscopie Raman fournit des informations détaillées sur la qualité cristalline des films de diamant, la régularité de structure, la présence de défauts intrinsèques (contraintes, phases carbone non-diamant...) ainsi que l'incorporation d'impuretés (azote, bore...).

En absence de défauts, le spectre Raman d'un film de diamant monocristallin ne présente qu'une raie fine et intense, située à 1332 cm^{-1} , attribuée au premier ordre du diamant et résultant de la vibration des deux sous réseaux qui constituent la maille cristalline du diamant. L'apparition de ce pic unique à 1332 cm^{-1} dans le cas de monocristaux est due à l'excitation des phonons au centre de la zone de Brillouin suivant la règle de sélection " $q=0$ " [8]. La largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) de cette raie est fonction de la qualité cristallographique des films. Pour les monocristaux naturels ou synthétiques, la largeur à mi-hauteur oscille entre 1.5 cm^{-1} pour les films de qualité exceptionnelle [9], et 3 cm^{-1} pour les films contenant des défauts cristallins ou des éléments dopants comme l'azote [10]. Pour des films CVD polycristallins de bonne qualité, composés de grains de taille micrométrique, la durée de vie des phonons est légèrement affectée par la diffusion aux joints de grains. La largeur à mi-hauteur dans ce cas est de l'ordre de $4 \text{ à } 7 \text{ cm}^{-1}$. Toutefois, dans le

cas du diamant nanocristallin, cette grandeur subit un élargissement significatif lié principalement à la présence de joints de grains mais aussi à la diminution de la taille des domaines cristallins [11].

Outre la largeur à mi-hauteur, le déplacement de la raie Raman du diamant par rapport à sa position théorique témoigne de la présence de contraintes mécaniques dans le film de diamant. Ces contraintes provoquent des déformations élastiques de la maille cristalline, conduisant ainsi à la variation des distances interréticulaires. Par conséquent, la position du pic Raman s'en trouve décalée. Un décalage vers les nombres d'onde plus élevés traduit un état de contraintes en compression, et inversement un décalage vers les nombres d'onde plus faibles, un état de contrainte en tension [12,13].

II.4.1.2 Spectre Raman de films DNC

En plus de la raie du diamant à 1332 cm^{-1} , les spectres Raman des films de diamant nanocristallin présentent d'autres pics caractéristiques de phases non-diamant. On retrouve notamment des bandes aux alentours de 1150 et 1480 cm^{-1} , qui correspondent au trans-polyacétylène (TPA), un matériau polymérique carboné présent au niveau des joints de grains des films de diamant nanocristallin. Dans la gamme spectrale étudiée (500 à 2000 cm^{-1}), la présence du TPA donne lieu à trois modes de vibration : le mode ν_3 situé à 1150 cm^{-1} résultant de la vibration d'élongation de la liaison C-H, le mode ν_1 à 1480 cm^{-1} , lié à la vibration d'élongation de la liaison C=C, ainsi que le mode ν_2 situé à 1291 cm^{-1} . Ce dernier mode est très peu intense et se superpose souvent avec le pic de diamant [14].

On observe également sur le spectre Raman des films DNC des contributions de phases carbonées non-diamant sp^2 , à travers la bande D centrée à 1350 cm^{-1} et attribuée au carbone « désordonné » et la bande G à 1580 cm^{-1} correspondant au premier ordre du graphite cristallin. La position de ces bandes est sensible à la longueur d'onde de la source d'excitation et varie de 1310 à 1440 cm^{-1} et de 1520 à 1610 cm^{-1} pour la bande D et la bande G, respectivement [15]. L'intensité de ces bandes est proportionnelle à la quantité de phases non-diamant dans le film.

Une autre composante est également souvent détectée dans les spectres Raman des films DNC entre 1200 et 1250 cm^{-1} [16–19]. Cette contribution a été liée au carbone amorphe tétraédrique et/ou à la taille nanométrique des grains de diamant qui conduisent à la diffusion des phonons à l'extérieur du centre de la zone de Brillouin [20–22].

Pour les cristallites de taille nanométrique, la symétrie translationnelle du réseau n'est pas assurée, la règle de sélection est levée et l'émission de tous les modes vibrationnels peut

contribuer au signal Raman [23]. Le Tableau II-1 résume l'ensemble des principales composantes observées sur les spectres de Raman de films DNC.

Position (cm ⁻¹)	Largeur à mi-hauteur (cm ⁻¹)	Origine
1060 - 1200	20-200	Trans-polyacétylène : vibration d'élongation de C-H
1180 - 1250	150	Diamant amorphe ou microcristallin, carbone amorphe tétraédrique
1332	1.5 - 40	Pic Raman du diamant 1 ^{er} ordre
1350	80 - 400	Bande D du graphite
1450 - 1500	20 - 150	Trans-polyacétylène vibration d'élongation de C=C
1520 - 1610	40 - 200	Bande G du graphite

Tableau II-1: Principaux pics et bandes observés dans les spectres Raman de film de diamant nanocristallins [24].

II.4.1.3 Déconvolution d'un spectre Raman de films DNC

En vue d'estimer la proportion de diamant dans les films DNC, les spectres Raman obtenus sont décomposés en plusieurs bandes élémentaires en tenant en compte des six contributions principales à l'aide du logiciel de traitement *Labspec 5*. Une routine d'ajustement comme celle utilisée dans les travaux de de Klauser *et al.* [22] est adoptée. On commence par la soustraction du fond de fluorescence présent sur les spectres en corrigeant la ligne de base très pentue. La position, la largeur à mi-hauteur, ainsi que l'intensité des pics sont ajustées pour avoir le meilleur accord avec le signal obtenu par spectroscopie Raman, en utilisant des pseudo-fonctions de Voigt avec un facteur de Lorentz de 0.5 pour toutes les bandes, sauf pour la bande G du graphite dont le profil est ajusté avec une fonction Gaussienne [15]. La Figure II.7 illustre la déconvolution d'un spectre Raman d'un film DNC en plusieurs composantes.

Cette déconvolution permet par la suite de déterminer le facteur de pureté cristalline, appelé aussi facteur de qualité, défini par l'équation suivante :

$$sp^3(\%) = 100 \cdot \left(\frac{60 \cdot I_{diamond}}{60 \cdot I_{diamond} + \sum I_{non-diamond}} \right) \quad (II.1)$$

Où $I_{diamant}$ est l'aire du pic Raman du diamant à 1332.5 cm⁻¹ et $\sum I_{non-diamant}$ est la somme des aires de toutes autres contributions, de nature graphitique ou amorphe, observées sur le spectre. Le coefficient 60 correspond au rapport des sections efficaces de diffusion Raman du graphite et du

diamant, défini par *Klauser et al* [22] pour une longueur d'onde (473 nm) similaire à celle utilisée pour la caractérisation de nos films DNC.

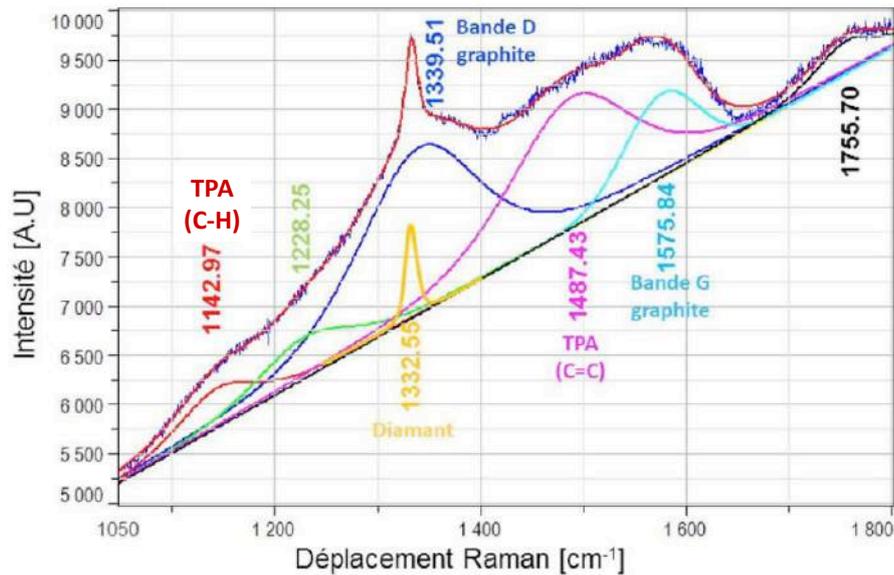


Figure II.7: Déconvolution d'un film de DNC élaboré dans le réacteur Plasmodie avec les différentes contributions Raman du DNC [24].

II.4.1.4 Instrumentation

Les spectres Raman ou PL sont acquis avec un spectromètre constitué des éléments suivants :

- une platine porte-échantillon
- une source lumineuse monochromatique (source laser)
- un système de collection de la lumière diffusée
- un système dispersif ou interféromètre
- un système de détection de la lumière recueillie
- un système informatique de traitement de données

Au LSPM, nous disposons d'un spectromètre Raman de haute résolution de type LabRAM HR Evolution (HORIBA Scientific) bien adapté pour réaliser des analyses de micro et macro-échantillons. L'instrument est muni d'une table motorisée/manuelle XYZ avec une résolution de 0.1 μm . Il est équipé d'un monochromateur à champ plat de 800 mm de longueur focale, couplé à un microscope confocal, ce qui offre l'avantage d'imager un échantillon en 2D et en 3D pour les échantillons transparents avec une très haute résolution spatiale. La dispersion du signal collecté est assurée par deux réseaux : 1800 et 2400 traits. mm^{-1} , qui peuvent être utilisés pour faire varier la résolution spectrale, combinés à un détecteur CCD multicanaux refroidi par air (- 60 °C) pour l'UV-VIS-NIR. L'échantillon

peut être excité avec différents lasers à des longueurs d'ondes de 785, 633, 532, 405 et 325 nm. L'ensemble est piloté par le logiciel de contrôle, d'acquisition et de traitement *Labspec 6*.

II.4.2 Photoluminescence (PL)

L'irradiation d'un matériau avec des photons d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite E_g conduit à l'absorption des photons de la lumière incidente par l'échantillon. Cette absorption fait transiter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction avec création de trou dans la bande de valence. Une fois dans la bande de conduction, l'électron peut subir une recombinaison non-radiative ou radiative avec émission de photon. Ce dernier processus d'émission, est appelé photoluminescence. Deux types de recombinaisons peuvent être distingués :

- L'émission intrinsèque liée à la recombinaison électron-trou entre la bande de conduction et dont l'énergie est proche de E_g .
- L'émission extrinsèque, dont l'énergie est inférieure à E_g , associée à des défauts optiquement actifs créés dans le réseau du diamant intentionnellement ou non.

L'émission radiative extrinsèque en PL est le résultat de la création de niveaux énergétiques intermédiaires dans la bande interdite du diamant par des défauts et des atomes étrangers tel que l'azote. Les films de diamant monocristallin peuvent donc être caractérisés en analysant les pics observés sur les spectres PL en fonction de leur position afin d'identifier les défauts luminescents impliqués. Parmi ces défauts, on retrouve par exemple les centres NV^0 et NV^- (Figure II.8), dont la raie d'émission à zéro phonon (ZPL pour « Zero-Phonon Line ») se situe à 575 et 638 nm, respectivement, et caractéristiques de l'inclusion de l'azote en substitution dans le diamant. L'intensité de ces pics renseigne souvent sur la concentration des défauts. Elle est d'autant plus élevée que la quantité des défauts est importante.

Le dispositif expérimental utilisé pour faire les mesures de PL est le même que celui décrit précédemment pour la spectroscopie Raman.

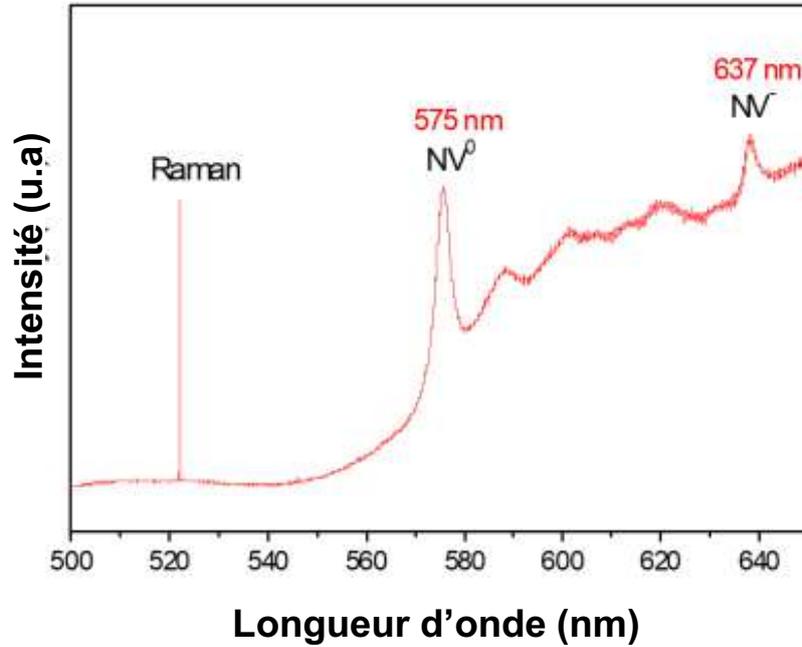


Figure II.8: Spectre de photoluminescence d'un film de diamant monocristallin montrant les ZPL caractéristiques des centres NV^0 et NV^- [25].

Le Tableau II-2 liste les principaux défauts luminescents observés dans le diamant.

Position (nm)	Origine
388	Diamant de type Ib: implique de l'azote et des carbone interstitiels
435	Bande A : Diamant naturel et CVD, due à la présence de dislocations
469.9	Centre TR12 : rencontré dans tous types de diamants après irradiation à haute énergie
484	Défauts impliquant le Nickel. Fréquent dans le diamant HPHT
503	Centre H3 : observé dans les diamants ayant subi une irradiation. Implique probablement de l'azote
503.4	Centre 3H : Très fréquent dans les diamants naturels. Peu probable pour HPHT et CVD après irradiation et recuit. Associé à des agrégats d'azote de type A et des lacunes
575.5	Centre NV^0 : azote-lacune dans son état neutre. Présent dans tous types de diamant même faiblement azotés
638	Centre NV^- : azote-lacune chargé négativement. Dans tous types de diamant contenant l'azote
737.5	Centre Si-V : Souvent retrouvé dans le diamant CVD
744.4 et 740.9	Centre GR1 : Généralement attribué à une lacune neutre, créé dans tous types des diamants irradiés par des électrons ou des ions de haute énergie

Tableau II-2: Principaux centres optiques observés en PL dans le diamant entre 300 et 800 nm.

II.4.3 Cathodoluminescence (CL)

La cathodoluminescence est une méthode spectroscopique qui permet d'identifier les défauts ponctuels qui provoquent des phénomènes de luminescence dans un matériau semi-conducteur lorsqu'il est bombardé par un faisceau électronique provenant d'un canon à électrons dans un microscope électronique à balayage.

Suite à l'excitation électronique du matériau avec une énergie suffisante pour faire transiter les électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, il y a création locale d'un état hors équilibre provoqué par la combinaison des paires électron-trous dans les bandes de conduction de valence. Cet état peut conduire à :

- Une désexcitation non radiative produisant un nombre important de phonons et conduisant à un échauffement local de la cible (Figure II.9(a)). Cette forme de transition est la moins intéressante car elle n'est pas détectable en CL.
- Une désexcitation radiative bande à bande (dite fondamentale) provoquant l'émission d'un photon d'énergie $h\nu$, égale à celle de la bande interdite (EBI) (figure II.9(b)). Ce type de transition est fréquent dans les matériaux à gap direct. Dans le cas de matériaux à gap indirect, comme le diamant, l'émission du photon n'est possible que lorsqu'elle est assistée par un autre photon pour assurer la conservation du moment du vecteur d'onde pendant cette transition [26].
- Une transition radiative ou non, par l'intermédiaire de niveaux donneurs ou accepteurs créés par des défauts structuraux et des impuretés présents dans la bande interdite. Ces défauts jouent le rôle de pièges qui attrapent momentanément les électrons/trous avant de les renvoyer pour permettre la désexcitation. Une luminescence caractéristique du défaut, et dont l'énergie est inférieure à l'EBI, est donc produite (Figure II.9(c)).
- Finalement, des transitions radiatives excitoniques (Figure II.9(d)). Les paires électron-trous créées par interaction avec les électrons provenant de la source d'excitation, peuvent s'attirer entre elles en subissant des forces coulombiennes. Un nouvel état appelé exciton libre (FE pour Free Exciton) est ainsi créé à un niveau d'énergie légèrement inférieur à celui de la bande de

conduction (à 80 meV sous la bande de conduction pour le diamant). Ces excitons peuvent tout de même se retrouver au niveau des donneurs ou accepteurs liés à la présence de dopants, on parle dans ce cas d'excitons liés (BE pour Bounded Exciton).

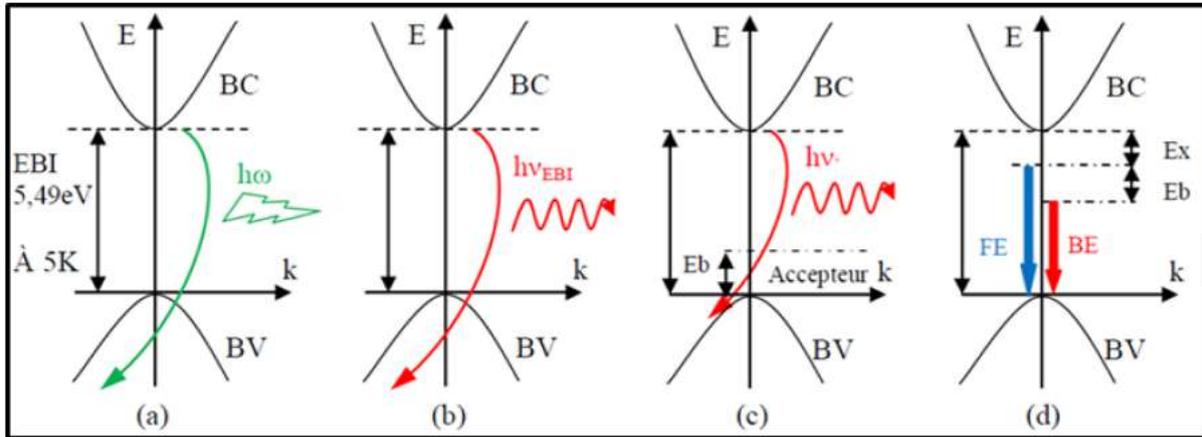


Figure II.9 : Schéma des différents processus de recombinaison. (a) transition non radiative par assistance de phonon, (b) transition radiative directe bande à bande, (c) transition radiative via un niveau accepteur localisé, (d) transitions radiatives excitoniques libres et liés.

La Figure II.10 donne un exemple de spectre de CL d'un film homoépitaxié dopé intentionnellement avec 2 ppm d'azote ajoutés dans le mélange gazeux, obtenu avec une tension d'accélération de 40 kV. Le doublet caractéristique des excitons libres (FE) est observé avec sa principale composante à 235 nm, associée à la recombinaison indirecte via un phonon transverse optique (TO) malgré la présence d'azote. Cela met en évidence que la quantité de niveaux donneurs introduits par la présence d'azote dans la bande interdite reste relativement faible, indiquant ainsi la conservation des propriétés électroniques et la bonne qualité du monocristal. Le centre NV⁰ à 575 nm et d'autres pics à 388 nm, 441 nm et 533 nm (ZPL) liés à l'azote et à des défauts interstitiels sont également observés [27].

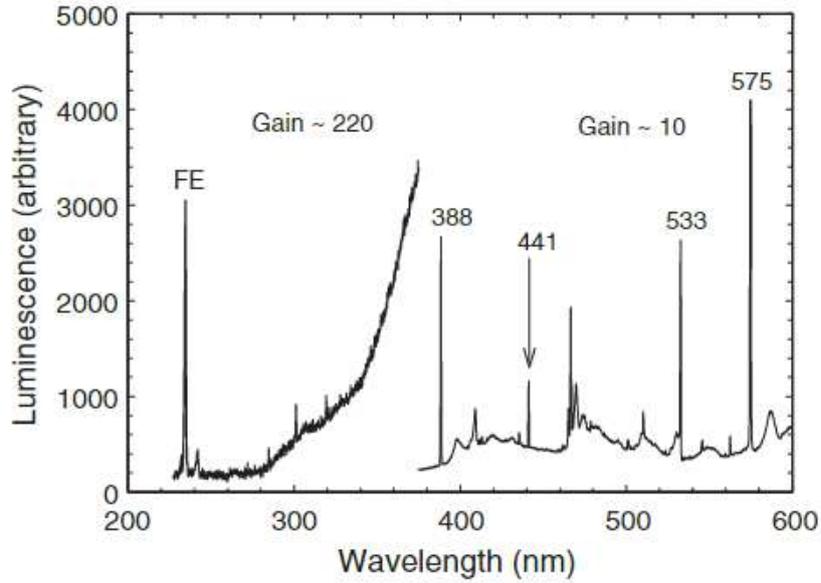


Figure II.10 : Spectre de cathodoluminescence d'un échantillon de diamant monocristallin faiblement dopé à l'azote [27].

Les mécanismes d'émission de photons observés en CL sont similaires à ceux qui se produisent en PL. Cependant, avec la PL, l'activation des défauts luminescents peut être très sensible à la longueur d'onde de la source d'excitation, alors que l'excitation par faisceau électronique utilisée pour la CL permet généralement à tous les phénomènes de luminescence possibles de se dérouler simultanément en excitant tous les niveaux électroniques. De plus, il est possible d'obtenir des informations résolues en profondeur par l'augmentation de la tension d'accélération du faisceau électronique, du fait que la profondeur de pénétration des électrons est directement liée à leur énergie d'excitation. Plusieurs expressions empiriques ont été développées pour le calcul analytique de la profondeur de pénétration du faisceau d'électrons. Pour le diamant, on utilise souvent l'expression proposée par Kayana-Okayama [28] :

$$L = 0.019 E_0^{5/3} \quad (\text{II.2})$$

Où E_0 correspond à l'énergie des électrons en keV. Une tension d'accélération de 10 keV entraîne alors une pénétration du faisceau électronique de 2 μm environ.

Cette profondeur de pénétration, qui représente la distance moyenne parcourue par un électron dans le matériau, peut être également déterminée numériquement par simulation Monte-Carlo avec le logiciel CASINO (Figure II.11) qui pour une tension de 10 keV donne

une profondeur de pénétration autour de 800 nm de la surface. Sans être totalement en accord, les profondeurs de pénétration calculées par ces deux méthodes, sont cohérentes.

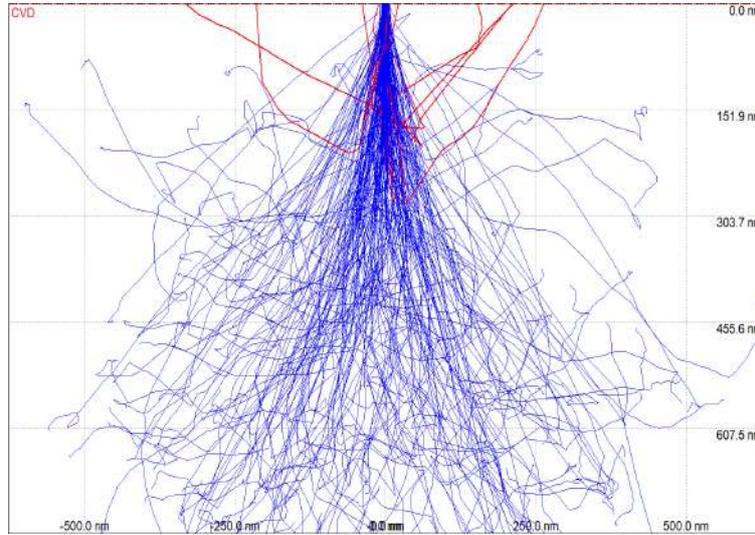


Figure II.11 : Trajectoire de 100 électrons accélérés à 10 kV pénétrant le diamant simulée avec le logiciel CASINO.

Dans le cadre de cette thèse, les caractérisations par cathodoluminescence des échantillons de diamant monocristallin dopés à l'azote ont été effectuées à l'aide d'un microscope ZEISS EVO MA-15 avec un filament de LaB₆, associé à un système de CL Horiba-Jobin-Yvon. Le canon à électrons utilisé était réglé à 10 kV et 20 nA. La lumière est collectée par un miroir parabolique percé d'une ouverture permettant le passage des électrons incidents. Cette lumière est ensuite envoyée vers un spectromètre équipé d'un réseau de 600 traits/mm et d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide jusqu'à une température de 100 K pour minimiser le bruit électronique et augmenter ainsi le rapport signal sur bruit. L'acquisition spectrale est faite au moyen d'un monochromateur entre 225 et 800 nm.

II.4.4 La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires, plus connue sous l'acronyme anglais SIMS (pour Secondary Ion Mass Spectroscopy) est une technique de spectrométrie de masse par désorption, qui permet de détecter de très faibles concentrations de dopants et d'impuretés dans les matériaux solides avec une sensibilité extrêmement élevée, pour tous les éléments du tableau périodique.

Lorsqu'un faisceau d'ions (O^{2+} ou Cs^+), dit faisceau primaire, est envoyé sur un échantillon solide placé sous vide, une partie des particules émises par cette cible est ionisée,

formant un faisceau d'ions secondaires. Ces ions secondaires sont extraits et analysés à l'aide d'un spectromètre de masse, comme montré sur la Figure II.12.

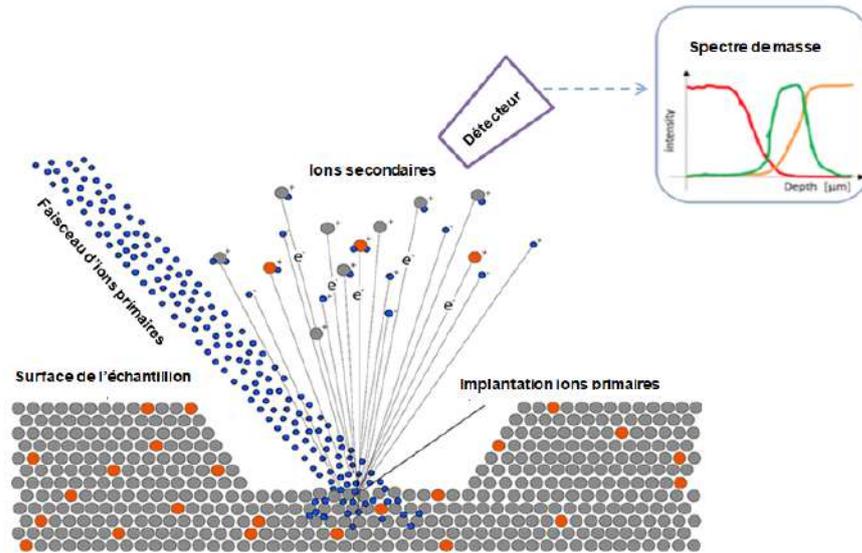


Figure II.12: Schéma de principe de l'analyse d'un échantillon par SIMS.

Cette technique peut fournir des informations sur la composition élémentaire et isotopique des couches atomiques supérieures de l'échantillon. Elle peut également produire des profils de la distribution de la concentration des dopants en profondeur sur une large gamme allant de quelques nanomètres (nm) à des dizaines de micromètres (μm), permettant ainsi d'évaluer l'épaisseur des couches minces dopées.

Le SIMS a été utilisé dans le cadre de cette thèse dans le but de mettre en évidence l'incorporation de l'azote dans certains films de diamant monocristallin et de tracer le profil de concentration en fonction de la profondeur. Les mesures ont été réalisées au GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée) de l'Université de Versailles Saint Quentin (UVSQ) en utilisant un instrument CAMECA IMS 4f. Un faisceau incident d'ions Cs^+ , générés par un composé solide de carbonate de césium et accélérés à 10 keV, a été appliqué.

II.5 Méthodes de caractérisation par microscopie

II.5.1 Microscopie confocale à balayage laser

La microscopie confocale à balayage laser est une technique de caractérisation de morphologie dont le concept de base a été développé par Minsky dans les années 1950 et qui vise à surmonter certaines limites des microscopes optiques conventionnels. Dans un microscope à fluorescence classique, l'ensemble de l'échantillon est illuminé à la fois avec une source lumineuse. Toutes les parties de l'échantillon sont donc excitées en même temps et

la fluorescence qui en résulte est détectée par un photodétecteur, y compris une grande partie du fond non focalisée. En revanche, un microscope confocal utilise une excitation ponctuelle et un sténopé dans un plan optiquement conjugué devant le détecteur pour éliminer le signal provenant des plans adjacents. Comme seule la lumière produite par la fluorescence très proche du plan focal peut être détectée, la résolution optique de l'image est bien meilleure que celle des microscopes à grand champ.

Comme le présente la Figure II.13, un microscope confocal à balayage laser (LSCM pour Laser Scanning Confocal Microscope) est souvent construit autour d'un microscope optique classique et utilise un laser pour éclairer l'échantillon. Le faisceau laser est dirigé sur une paire de miroirs galvanométriques qui balayent le faisceau point par point dans les directions latérales x et y d'un seul champ de vision. Le faisceau est ensuite déplacé en z par incréments sur l'ensemble de l'échantillon pour produire des images de sections optiques. Le signal est détecté par un détecteur photomultiplicateur et l'acquisition de plusieurs images bidimensionnelles à différentes profondeurs dans un échantillon permet la reconstruction d'images tridimensionnelles de la surface de l'échantillon.

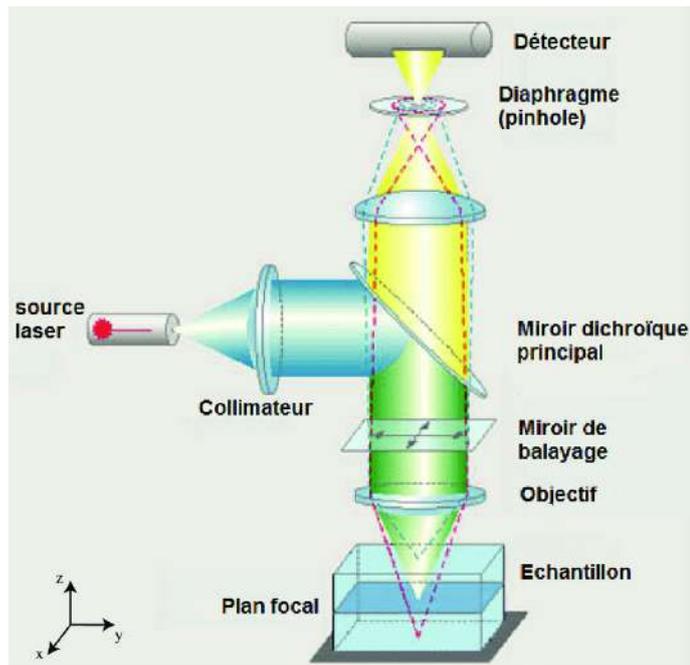


Figure II.13: Schéma d'un microscope confocal à balayage laser.

Au LSPM nous disposons d'un microscope confocal à balayage laser 3D VK 9700 commercialisé par la société KEYENCE. Ce microscope permet d'analyser des échantillons avec des grossissements allant jusqu'à $\times 18000$ avec différents objectifs ($\times 10$, $\times 20$, $\times 50$ et $\times 150$) et une résolution de 1 nm.

II.5.2 Microscopie électronique à balayage

Au cours de ces travaux de thèse, la morphologie des différents types de dépôts de diamant a été évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB, ou SEM pour Scanning Electron Microscopy). L'observation de la morphologie des films de diamant avec le MEB permet d'inspecter l'aspect cristallin et son évolution en fonction des paramètres de dépôt explorés dans le but d'optimiser les conditions de croissance.

Cette technique repose sur l'excitation du matériau à diagnostiquer par un faisceau d'électrons accélérés par l'application d'une différence de potentiel. L'interaction induit l'émission de différents types de particules : électrons secondaires, rétrodiffusés et Auger, ainsi que des rayons X (Figure II.14). Par leurs faibles énergies, ce sont les électrons secondaires émis proche de la surface qui permettent de reconstruire avec une extrême finesse une image topographique de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés proviennent d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires et ne fournissent que peu d'informations sur la topographie de surface. Les images obtenues avec ces électrons présentent un contraste dit contraste de phase qui renseigne sur la distribution de la composition de l'échantillon sondé, ce qui permet de juger l'homogénéité de l'échantillon.

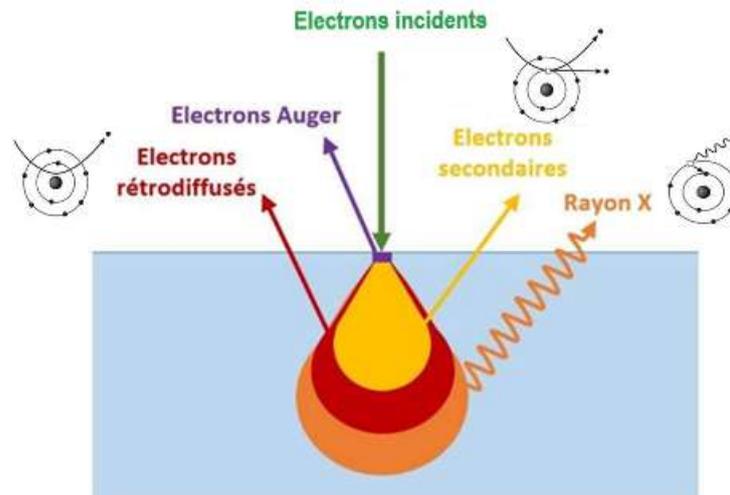


Figure II.14 : Schéma représentatif des différentes émissions produites par l'interaction électrons-matière en microscopie électronique à balayage.

L'observation des cristaux et films de diamant monocristallin nécessite une étape de métallisation préalable qui consiste à recouvrir la surface de l'échantillon d'une couche de carbone de quelques nanomètres (5 à 8 nm) pour la rendre conductrice. Cette étape permet

d'éviter les courants d'électrons absorbés qui sont à l'origine des phénomènes de charge dans les matériaux isolants.

Pour les films de DNC et de DPC, ces phénomènes de charges sont moins observés. Il semble en effet que l'évacuation des charges électriques se réalise au niveau des joints de grains, contenant des phases plus conductrices de type graphitique ou amorphe.

Les images MEB de nos films sont réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss supra 40VP haute résolution (Figure II.15), équipé d'un canon à émission de champ de type Schottky. Ces images nous renseignent principalement sur la morphologie de la surface pour les différents types de films de diamants synthétisés. On s'intéresse particulièrement à la nature des particules constituant le film (cristaux, agrégats, ...) et à leur taille lors de l'observation des films de DNC et de DPC, mais aussi à la détection d'un éventuel axe de fibre dans le deuxième cas. Pour les films minces de diamant monocristallin, cette technique est essentiellement utilisée pour évaluer la morphologie de la face de dépôt et de la surface du substrat qui peut révéler les motifs de gravure, et elle s'avère également intéressante pour révéler des défauts de croissance comme les macles ou les cristallites non épitaxiées.



Figure II.15 : Photographie du MEB Zeiss Supra 40 VP utilisé au LSPM

II.5.3 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser des films épitaxiés déposés sur des substrats HPHT.

Dans un microscope électronique en transmission (TEM pour Transmission Electron Microscope) (Figure II.16), un filament à haute température, généralement en tungstène situé

au sommet de la colonne génère des électrons accélérés à une tension stabilisée pour augmenter considérablement leur vitesse. Ces électrons émis sont ensuite dirigés vers l'échantillon à examiner par un système condenseur composé de plusieurs lentilles électromagnétiques qui produisent un champ magnétique lorsqu'elles sont traversées par un courant électrique, agissant ainsi sur le faisceau d'électrons pour le faire converger ou diverger. Une lentille magnétique, dite objectif, permet de focaliser les électrons et fournit une image agrandie (10 à 100 fois) de l'objet. Il est à noter que cette lentille joue un rôle déterminant car la résolution offerte par l'instrument dépend de ses caractéristiques. Cette image fournie par la lentille objectif est reprise par la lentille intermédiaire qui forme soit une deuxième image, si son plan objet coïncide avec le plan image de la lentille objectif, soit un cliché de diffraction des électrons si son plan objet coïncide avec le plan focal de la lentille objectif. Enfin, l'image de diffraction formée est agrandie et projetée par des lentilles de projection et peut être observée sur un écran fluorescent, enregistrée sur une plaque photo ou détectée par une caméra CCD.

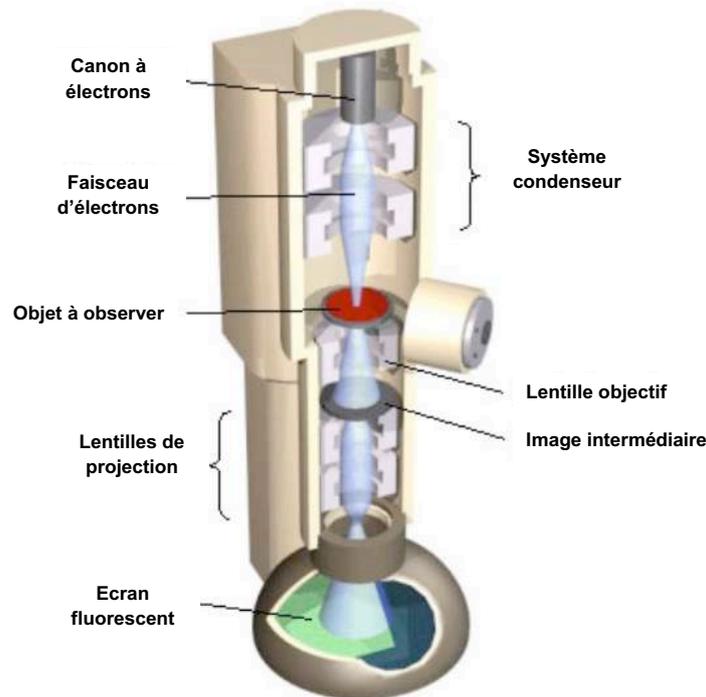


Figure II.16: Schéma de principe d'un microscope électronique en transmission.

Cette technique présente néanmoins des contraintes liées à l'utilisation d'un faisceau électronique, dont la nécessité d'atteindre un vide très poussé dans la colonne du microscope (10^{-5} et 10^{-7} Pa) pour favoriser le déplacement des électrons, ainsi que l'utilisation d'échantillons ultraminces (épaisseur inférieure à 100 nm) de manière à permettre la

transmission du faisceau électronique. Pour des films de diamant monocristallin, une lame mince doit être découpée dans l'échantillon par micro-usinage ionique à l'aide d'une sonde ionique focalisée (ou FIB en anglais pour Focused Ion Beam) pour permettre l'observation en TEM.

Dans cette thèse, l'observation des lames FIB par TEM a été effectuée au LSPM avec un microscope JEOL (200 KV JEM 2011) dont la cathode en hexaborure de lanthane (LaB6) fournit une tension maximum d'accélération de 200 kV. La caractérisation de ces lames en haute résolution (HRTEM) a été réalisée à l'université Paris Cité, en utilisant un microscope JEOL ARM 200F équipé d'une source FEG froide et de deux correcteurs d'aberration pour la lentille objectif et le système condenseur.

Des lames FIB en section traverse ont été préparées à l'Institut Jean Lamour de Nancy à l'aide d'un FIB de type FEI Helios 600 NanoLab, dit à double faisceau, composé d'une colonne électronique permettant, selon le même principe qu'un MEB, d'imager la surface de l'échantillon et une colonne ionique (ions Ga⁺) permettant l'abrasion de l'échantillon pour en extraire une lame mince dont l'épaisseur finale varie entre 50 nm et 70 nm. L'utilisation de la technique FIB pour la préparation de lames TEM présente l'avantage de pouvoir amincir et extraire avec précision des zones localisées sur l'échantillon dans n'importe quelle direction. Toutefois, l'utilisation des ions Ga⁺ de haute énergie peut endommager le matériau en créant des défauts de structure cristalline, conduisant même des fois à l'amorphisation de l'échantillon sur une épaisseur de quelques nanomètres [29].

II.4.4. Microscope à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy) est basée sur l'exploitation des forces attractives (de Van der Waals) ou répulsives (coulombiennes) qui peuvent exister entre une pointe solide à proximité de l'échantillon et les atomes de la surface de celui-ci. Elle permet d'analyser la topographie de surface à très haute résolution latérale et en Z, en balayant la surface point par point par une sonde constituée d'une pointe solide très fine, dont le rayon de courbure est de quelques nanomètres, positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible. Quand la pointe est approchée d'une surface, les forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon entraînent des déviations du levier qui suivent la loi de Hooke. Ces déviations sont analysées à l'aide d'un laser, ce qui permet de définir le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon, comme montré sur la Figure II.17. Il est ainsi possible de reconstruire une image de la surface étudiée et de remonter aux caractéristiques topographiques de la surface étudiée telle que la rugosité.

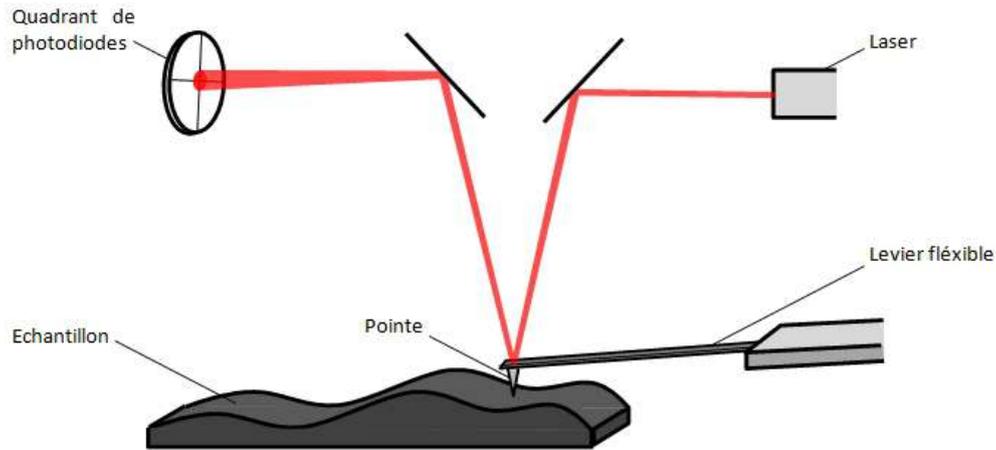


Figure II.17: Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement de l'AFM, comme le mode contact et le mode contact intermittent « tapping ». Pour le premier mode, la pointe appuie en continu légèrement sur la surface. Une force répulsive entre la pointe et la surface est créée car il y a répulsion coulombienne des noyaux de l'échantillon et de la pointe. Pour des matériaux durs comme le diamant, le contact permanent entre la pointe et la surface entraîne des rayures et des déformations de la pointe. En mode tapping, on fait vibrer le levier à une fréquence d'oscillation proche de sa propre fréquence de résonance (de l'ordre de 50-100 kHz), avec une certaine amplitude. Dans ce cas, l'échantillon exerce une force d'attraction de van der Waals. L'interaction entre la pointe et la surface implique une variation de l'amplitude d'oscillation du levier en fonction de sa position. Dans ce mode, la pointe n'est pas en contact constant avec la surface, cette dernière est donc préservée. C'est pourquoi on s'intéresse particulièrement à ce mode pour l'analyse de la topographie de surface et les mesure de rugosité de nos films de diamant.

Les images AFM ont été prises en utilisant un AFM de chez VEECO de type Dimension 3100 en mode tapping. Le traitement de ces images est réalisé avec le logiciel Nanoscope Analysis™ afin d'avoir accès aux différentes rugosités comme, R_a , définie par la moyenne arithmétique du profil, R_p , l'écart entre le profil moyen et la valeur maximale et R_q l'écart quadratique moyen. C'est cette dernière rugosité qui nous intéresse car elle est plus sensible aux irrégularités singulières de la surface que R_a et R_p .

II.6 Profilométrie

Une mesure de profilométrie consiste à balayer une surface en effectuant des contacts linéaires à l'aide d'une pointe microscopique positionnée au bout d'un levier (stylet), afin de détecter les variations de hauteur de la surface (Figure II.18). Un capteur capacitif, à induction ou à réluctance variable, mesure le signal mécanique induit par les variations verticales de la pointe dues au relief qui est par la suite transformé en signal électrique.

La pointe du profilomètre, qui est généralement en diamant ou en matériau dur, est un élément critique de l'appareil car c'est elle qui établit le contact physique avec la surface à mesurer. Les dimensions de cette pointe sont donc importantes, notamment son rayon de courbure qui varie de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres et qui limite la résolution latérale du profilomètre [30].

Un profilomètre à contact de type Dektak XT-S de chez Bruker a été utilisé afin de réaliser des mesures de rugosité de surface des films de DNC déposés sur des substrats en TA6V. Ce profilomètre mécanique est équipé d'une pointe en diamant d'un rayon de courbure de 2 μm . Les séries de contact de balayage de la surface des échantillons sont effectuées sur une longueur de 1000 μm à une vitesse de 10 $\mu\text{m/s}$.

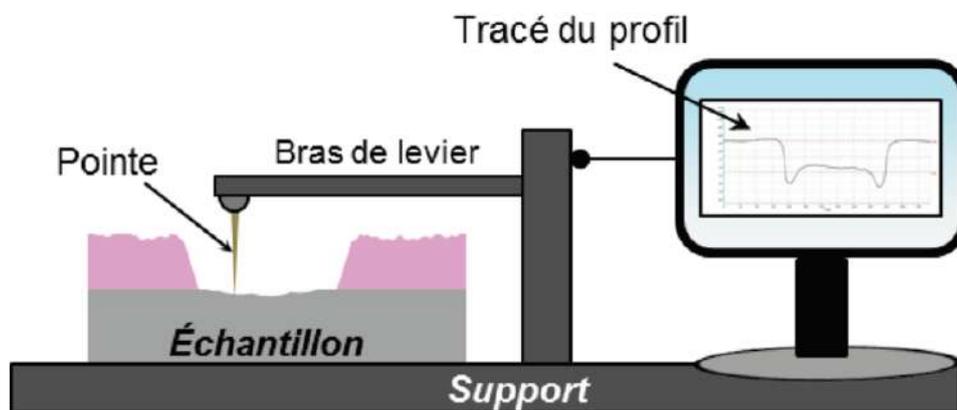


Figure II.18 : Schéma de principe de la profilométrie à contact [31].

II.7 Diffraction de rayons X

II.7.1 Principe

La diffraction des rayons X est basée sur le principe de la diffusion élastique des rayons X interagissant avec les atomes d'un matériau solide cristallisé. Lorsque les rayons X sont incidents sur les plans réticulaires du réseau cristallin, ceux-ci entrent en contact avec les électrons des atomes composant un plan ou alors peuvent poursuivre leur chemin jusqu'au

plan suivant, donnant ainsi naissance à des interférences qui sont destructives ou constructives. Ce dernier type se produit si la différence de marche des rayons X est égale à un nombre entier de la longueur d'onde du rayonnement. C'est la loi de Bragg (Figure II.19):

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (II.3)$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, n est l'ordre de diffraction, d_{hkl} est la distance inter-réticulaire entre les plans (hkl) du réseau cristallin, et θ est l'angle entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon.

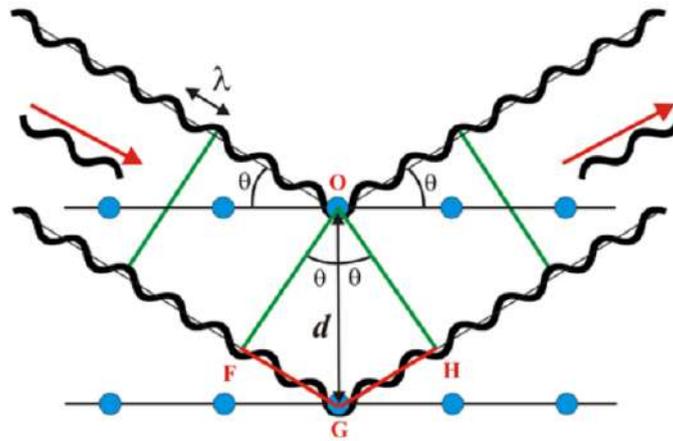


Figure II.19 : Principe de la diffraction de Bragg [32].

Connaissant les indices de Miller (h, k, l) du plan diffractant, la longueur d'onde λ des rayons X incidents et l'angle θ auquel le plan diffracte, dans le cas d'un système cubique, le paramètre de maille est donné par la formule suivante :

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (II.4)$$

La taille des cristallites ou des domaines cohérents diffractants, peut être estimée par chaque pic de diffraction à partir de la formule de Scherrer donnée par l'équation (II.5) :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (II.5)$$

Où L est la taille des cristallites, K une constante empirique qui dépend de la forme des cristallites, en général égale à 0.9, λ est la longueur d'onde de des rayons X, β est la largeur à mi-hauteur de la raie (radians) et θ est le demi-angle de diffraction.

Cette équation relie l'élargissement du pic de diffraction avec la taille moyenne des cristallites lorsque cette dernière est suffisamment petite [33]. Les pics de diffraction peuvent toutefois être élargis par des causes distinctes de la taille des cristallites, telles que des défauts dans les cristallites de type déformation, contrainte et dislocations.

Une modification basée sur la diminution des erreurs par la méthode des moindres carrés a été proposée à la formule de Scherrer par Monshi *et al.* [34] pour permettre une meilleure détermination de la taille des nano-cristallites. La formule modifiée est formalisée par l'équation (II.6):

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{K\lambda}{L}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right) \quad (\text{II.6})$$

II.7.2 Matériel

Les diffractogrammes présentés dans ce travail de thèse sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre INEL™Equinoxe 1000 au LSPM (Figure II.20). Le faisceau du rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre à une longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$. Ce dispositif permet une diffractométrie des rayons X sous incidence rasante. Le rayon incident atteint la surface avec un angle très faible, permettant ainsi une diffraction très sensible à la surface, particulièrement nécessaire pour la caractérisation des couches minces pour éviter la contribution du substrat. La valeur de l'angle incident est fixée à 2° pour l'ensemble de nos études.

Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du logiciel MAUD (Material analysis by using diffraction) afin d'identifier les phases des échantillons caractérisés et d'extraire le paramètre de maille, ainsi que la taille des cristallites en utilisant une méthode d'affinement de type Rietveld [35]. Celle-ci consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon en prenant en compte le pourcentage de phase, la texture cristallographique, les contraintes et d'autres paramètres, afin que le diffractogramme simulé corresponde au diffractogramme expérimental.

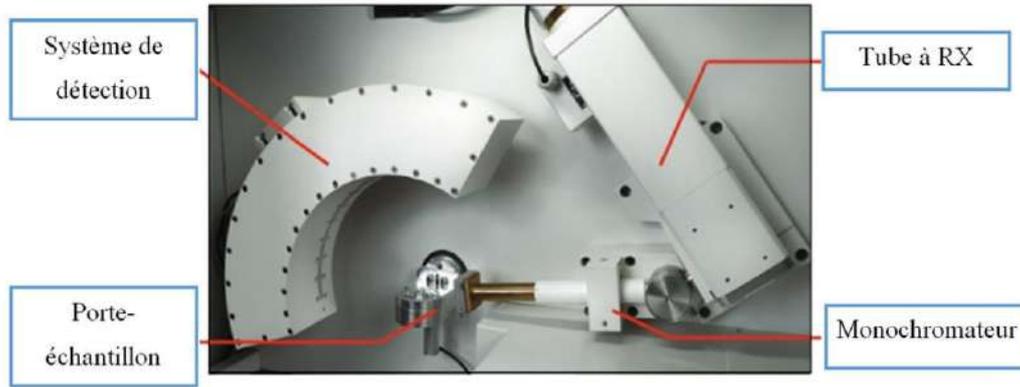


Figure II.20 : Photographie du diffractomètre utilisé pour la caractérisation des échantillons [36].

II.8 DiamondView™

Introduit pour la première fois en 1996 par la Diamond Trading Company (DTC) et commercialisé par *GIA Instruments UK*, le DiamondView™, illustré dans la Figure II.21, est un système d'imagerie par fluorescence qui permet d'examiner avec une source ultraviolette les monocristaux de diamant et d'autres gemmes. L'échantillon est exposé à une source d'excitation ultraviolette à basse longueur d'onde à l'aide d'un filtre approprié permettant de n'envoyer sur le diamant que des rayonnements de longueur d'onde inférieure à 225 nm, et donc que des photons d'énergie au moins égale à l'énergie de la bande interdite du diamant. Les défauts présents dans le diamant sont ainsi repérés en émettant des photons. Ces derniers sont collectés par une caméra CCD et une cartographie de la surface excitée peut alors être formée.

Cet appareil a été développé principalement pour séparer les diamants naturels des diamants synthétiques produits par HPHT. Bien que l'instrument reste utile à cette fin, notamment en gemmologie, les années 2000 ont vu le développement de plusieurs nouvelles applications. Pour la croissance des films de diamant CVD, le DiamondView™ est essentiellement utilisé pour identifier la face du substrat la plus favorable pour le dépôt. En effet, les monocristaux de diamant synthétique HPHT orientés (100) et utilisés comme substrat peuvent présenter des secteurs de croissance (111), (110), et (113), que l'on peut observer sous excitation UV [37] et qui, lors de la croissance, ont tendance à incorporer les impuretés, principalement de l'azote, en quantités différentes. Il est donc important de choisir une face préférentielle du substrat HPHT pour y réaliser le dépôt grâce à cette technique. En plus des secteurs de croissance, celle-ci permet également de mettre en évidence la présence de centres luminescents, comme les centres NV qui génèrent une luminescence jaune à orange,

ainsi que les défauts structuraux (macles, dislocations...) apparaissant en bleu dans les films CVD.



Figure II.21: Photographie du *DiamondView™* utilisé pour la caractérisation des films de diamant monocristallin.

II.9 Mesure de l'épaisseur des films minces de diamant

II.9.1 Par prise de masse

La mesure de l'épaisseur des films minces de diamant par prise de masse consiste à estimer l'épaisseur moyenne à partir de la masse totale des films déposée. Cette dernière est obtenue en mesurant la masse de l'échantillon avant et après dépôt. Connaissant la densité du substrat utilisé, la densité des films de diamant et l'épaisseur initiale du substrat, mesurée avant dépôt à l'aide d'un micromètre Palmer, on peut calculer l'épaisseur en utilisant de la formule suivante :

$$e(\mu\text{m}) = \frac{V_{\text{diamant}}}{S_{\text{diamant}}} = \frac{\left(\frac{m_{\text{diamant}}}{\rho_{\text{diamant}}}\right)}{\left(\frac{m_{\text{substrat}}}{\rho_{\text{substrat}}}\right) * \frac{1}{e_{\text{substrat}}}} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$m_{\text{diamant}} = m_{\text{après}} - m_{\text{avant}} \quad (\text{II.8})$$

Où m_{avant} et $m_{\text{après}}$ sont la masse de l'échantillon avant et après dépôt de films de DNC, respectivement, ρ_{substrat} et e_{substrat} sont respectivement la masse volumique et l'épaisseur du substrat et ρ_{diamant} est la masse volumique du diamant (3.51 g.cm^{-3}). L'épaisseur ainsi déterminée est une valeur moyennée sur la surface de l'échantillon en supposant que le dépôt est homogène. Cette équation fait abstraction de l'épaisseur de diamant déposée sur les faces

latérales, supposée négligeable en raison de la faible dimension de ces faces par rapport à la surface supérieure dans le cas de substrats minces comme ceux en silicium. En revanche, en raison des grandes dimensions de la décharge dans le réacteur Plasmodie, dans le cas de substrats HPHT Ib (100) d'une épaisseur de 1.5 mm et de 3 mm de côté, on considère que la quantité de diamant déposée sur les faces latérales est aussi importante que celle sur la face de dépôt.

Cette méthode peut être adoptée pour tout type de films de diamant CVD déposé car elle ne dépend que de la nature du substrat utilisé. Toutefois, la différence entre la masse avant et après le dépôt étant parfois très faible, notamment dans le cas des substrats HPHT, la précision de la mesure est plus ou moins limitée.

II.6.1 Mesures par réflectométrie UV - visible

II.9.1.1 Principe

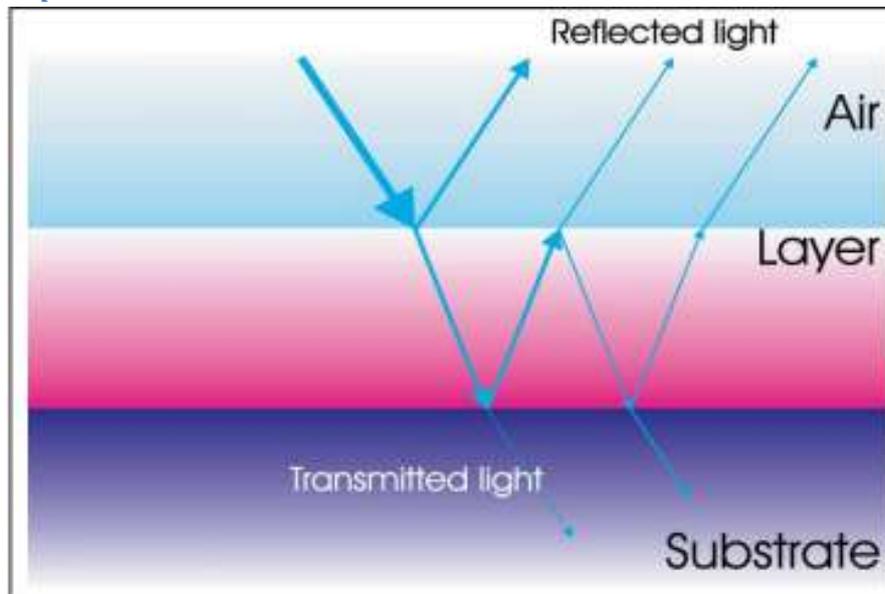


Figure II.22: Représentation schématique de la réflexion et de la transmission de la lumière blanche à travers un système film/substrat.

La réflectométrie UV-visible *ex situ* repose sur la mesure des interférences lumineuses produites par le système film/substrat lorsque l'ensemble est soumis, par l'intermédiaire d'une fibre optique, à une lumière blanche en incidence normale. La lumière envoyée se propage dans un premier temps dans le film avec un rayon dit « incident », avant de subir une déviation lorsqu'elle atteint un nouveau milieu (Figure II.22). Cette déviation du rayon lumineux, dépend de la longueur d'onde, de la différence d'indice de réfraction entre le film et le substrat et de l'épaisseur. En faisant varier la longueur d'onde et en considérant l'indice optique connu via une courbe de dispersion, l'épaisseur du film peut être déterminée. En

réalisant plusieurs mesures sur différents endroits de la surface de l'échantillon, la distribution de l'épaisseur sur la totalité de la surface peut être obtenue afin d'évaluer l'homogénéité des films déposés.

II.9.1.2 Instrumentation

Les mesures de réflectance sont effectuées dans le domaine spectral 200-800 nm, à l'aide du système NanoCalc de chez Ocean Optics permettant d'analyser des épaisseurs de couches optiques de 1 nm à 250 μm avec une précision de 0.1 nm selon les spécifications fournies par l'équipementier. L'appareil est connecté à un logiciel qui permet de simuler une réflectance théorique en fonction de la nature de la structure film/substrat renseignée par l'utilisateur, après mesure de la réflectance du substrat seul, qui sert comme une référence. La courbe simulée est obtenue en admettant que les indices de réfraction des différents matériaux composant la structure sont des fonctions de la longueur d'onde. Ces indices sont répertoriés dans la base de données du logiciel. Un ajustement de la réflectance expérimentale par la réflectance simulée est nécessaire, en cas de différence observée entre les deux, afin d'obtenir des valeurs d'épaisseur fiables. L'épaisseur du matériau ainsi évaluée par le logiciel peut également être déterminée en fonction de son indice de réfraction n , entre deux maxima d'oscillations consécutifs à deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 à partir de la courbe de réflectance en utilisant l'équation suivante :

$$e = \left(\frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \frac{1}{2 \cdot n} \quad (\text{II.9})$$

Cette même technique permet de mesurer de manière instantanée la transmittance à une longueur d'onde donnée ou de produire un spectre de transmittance en effectuant un balayage sur un intervalle de longueur d'onde. Elle a été ainsi utilisée pour effectuer des mesures de transmittance sur des films de DNC déposés sur des substrats en verre à l'aide d'un spectromètre UV-visible Avaspec-2048x14 de la société Avantes.

II.10 Résonance magnétique détectée optiquement (ODMR)

II.10.1 Principe

La résonance magnétique détectée optiquement (ODMR) est une technique qui combine des mesures optiques avec la spectroscopie de résonance de spin électronique, et permet de détecter optiquement les transitions provoquées par une source hyperfréquence entre les sous-niveaux Zeeman d'un état excité luminescent. Appliquée aux centres NV, l'ODMR consiste à polariser le système dans l'état brillant $|m_s=0\rangle$, à l'aide d'une excitation

continue à 532 nm et d'appliquer simultanément une excitation micro-ondes de l'ordre de la fréquence de transition entre l'état $|m_s=0\rangle$ et les états $|m_s=\pm 1\rangle$, typiquement 2.87 GHz. Lorsque cette fréquence est en résonance avec la transition de spin, on assiste à une chute de la photoluminescence [38]. Sur la Figure II.23, est présenté un spectre typique résultant de ce principe pour des centres NV dans le diamant, composé de quatre paires de raies de résonance associés aux quatre directions cristallographiques des centres NV dans le diamant [39].

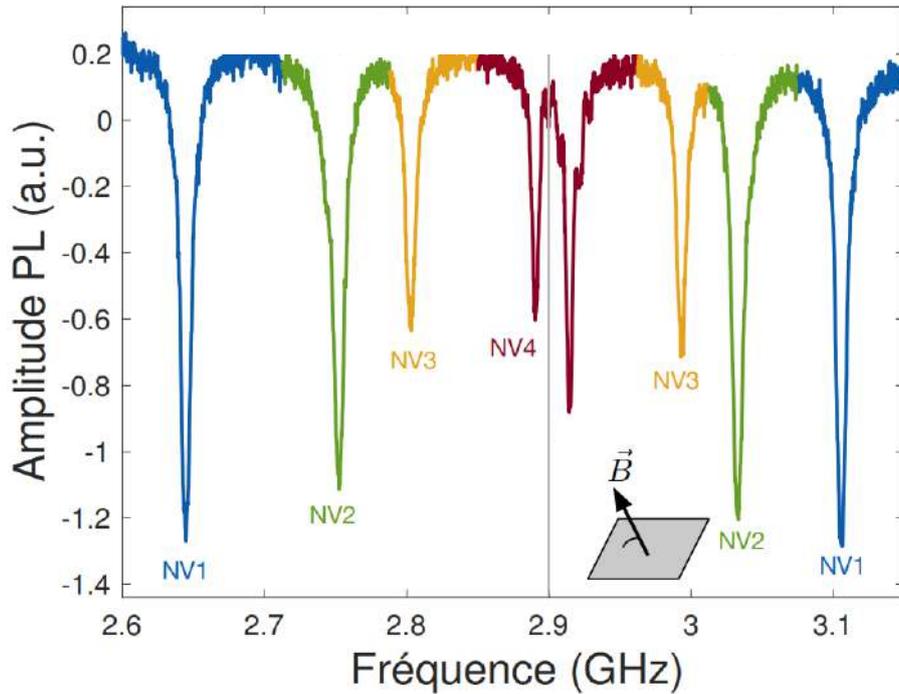


Figure II.23: *Quatre paires de raies de résonance de centre NV détectées optiquement en champ magnétique et correspondant aux orientations du centre NV dans le diamant [40].*

II.10.2 Instrumentation

Les expériences ODMR ont été réalisées sur des échantillons de diamant monocristallin contenant des centres NV en collaboration avec l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) en utilisant le dispositif expérimental dont dispose ce laboratoire. L'appareillage utilisé est montré sur la Figure II.24.

Les centres NV sont excités à l'aide d'un laser à diode de puissance 120 μW à une longueur d'onde de 532 nm en utilisant un objectif à une ouverture numérique de 0.95 (NA) avec un grossissement x50. Le signal de PL envoyé est ensuite filtré à l'aide d'un diaphragme de 50 μm et enregistré par un détecteur à comptage de photons uniques (Laser Components COUNT-10C). Un champ micro-onde à fréquence modulable, généré en mode continu par un générateur Stanford Research SG380, est émis par un fil de 100 μm de diamètre placé à

proximité de l'échantillon et un aimant permanent est utilisé pour lever la dégénérescence des sous-niveaux de spin $m_s = \pm 1$.

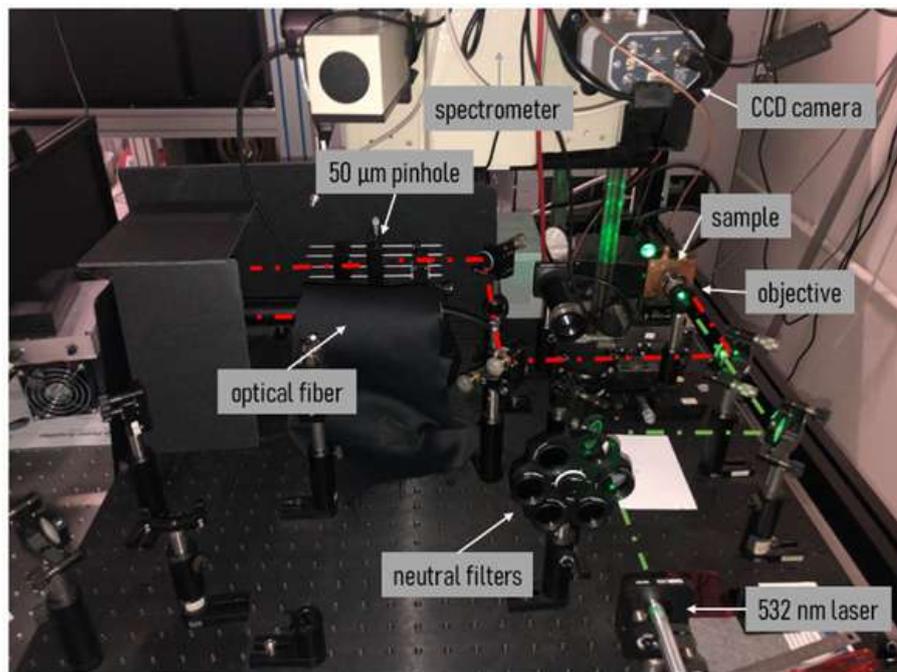


Figure II.24 : système de caractérisation ODMR développé à l'IRCP.

Références

- [1] H. Chatei, J. Bougdira, M. Remy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in a H₂CH₄N₂ microwave discharge, *Diamond and Related Materials*. 6 (1997) 107–119.
- [2] M. Ngandeu Ngambou, P. Perrin, I. Balasa, O. Brinza, A. Valentin, V. Mille, F. Bénédic, P. Goldner, A. Tallaire, J. Achard, Optimizing ion implantation to create shallow NV centre ensembles in high-quality CVD diamond, *Materials for Quantum Technology*. 2 (2022).
- [3] A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, R.S. Sussmann, A. Gicquel, E. Rzepka, Oxygen plasma pre-treatments for high quality homoepitaxial CVD diamond deposition, *Physica Status Solidi (a)*. 201 (2004) 2419–2424.
- [4] W.S. Yang, J.H. Je, Effects of secondary pretreatments of substrate on the nucleation of diamond film, *Journal of Materials Research*. 11 (1996) 1787–1794.
- [5] Y. Mitsuda, Y. Kojima, T. Yoshida, K. Akashi, The growth of diamond in microwave plasma under low pressure, *Journal of Materials Science*. 22 (1987) 1557–1562.
- [6] V. Le Nader, Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe, Thèse de doctorat, Nantes, 2010.
- [7] J. Romann, Auto-assemblage de nanocristaux d'oxalate de cuivre, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2009.
- [8] N. Hellala, Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [9] T. Bauer, M. Schreck, H. Sternschulte, B. Stritzker, High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates, *Diamond and Related Materials*. 14 (2005) 266–271.
- [10] A. Tallaire, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2005.
- [11] S.J. Harris, A.M. Weiner, S. Praver, K. Nugent, Diamond film quality: Effects of gas phase concentrations on the Raman spectra, *Journal of Applied Physics*. 80 (1996) 2187–2194.
- [12] V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, K. Korotushenko, A.A. Smolin, S.M. Pimenov, V.G. Pereverzev, Stress in Thin Diamond Films on Various Materials Measured by Microraman Spectroscopy, *MRS Proceedings*. 383 (1995).
- [13] I.I. Vlasov, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, A.A. Smolin, V.I. Konov, Stress mapping of chemical-vapor-deposited diamond film surface by micro-Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters*. 71 (1997) 1789–1791.
- [14] E. Ehrenfreund, Z. Vardeny, O. Brafman, B. Horovitz, Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: Resonant Raman scattering and induced infrared activity, *Phys. Rev. B*. 36 (1987) 1535–1553.
- [15] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: a Data Handbook*, Springer, 2001.
- [16] G.N. Yushin, S. Osswald, V.I. Padalko, G.P. Bogatyreva, Y. Gogotsi, Effect of sintering on structure of nanodiamond, *Diamond and Related Materials*. 14 (2005) 1721–1729.
- [17] E.D. Obraztsova, K. Korotushenko, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V. Konov, E.N. Loubnin, Raman and photoluminescence investigations of nanograined diamond films, *Nanostructured Materials*. 6 (1995) 827–830.

- [18] O.O. Mykhaylyk, Y.M. Solonin, D.N. Batchelder, R. Brydson, Transformation of nanodiamond into carbon onions: A comparative study by high-resolution transmission electron microscopy, electron energy-loss spectroscopy, x-ray diffraction, small-angle x-ray scattering, and ultraviolet Raman spectroscopy, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 074302.
- [19] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev, Y. Gogotsi, Control of sp²/sp³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air., *J Am Chem Soc*. 128 (2006) 11635–11642.
- [20] S. Praver, K.W. Nugent, D.N. Jamieson, J.O. Orwa, L.A. Bursill, J.L. Peng, The Raman spectrum of nanocrystalline diamond, *Chemical Physics Letters*. 332 (2000) 93–97.
- [21] S. Praver, R.J. Nemanich, Raman spectroscopy of diamond and doped diamond., *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*. 362 (2004) 2537–2565.
- [22] F. Klauser, D. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertel, N. Memmel, Raman Studies of Nano- and Ultrananocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD, *Chemical Vapor Deposition*. 16 (2010) 127–135.
- [23] R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy, *Phys. Rev. B*. 41 (1990) 3738–3745.
- [24] B. Baudrillart, Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression, Thèse de doctorat, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [25] L. Mehmel, Épaissement et dopage de films de diamant hétéroépitaxiés sur substrats multicouches Ir/SrTiO₃/Si (100), These de doctorat, Paris 13, 2019.
- [26] N. Tranchant, Synthèse et caractérisation de diamants monocristallins pour applications de détecteur de rayonnements, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, 2008.
- [27] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace, Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition, *Diamond and Related Materials*. 15 (2006) 1700–1707.
- [28] K Kanaya, S Okayama, Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets, *Journal of Physics D: Applied Physics*. 5 (1972) 43.
- [29] L.A. Giannuzzi, B.W. Kempshall, S.M. Schwarz, J.K. Lomness, B.I. Prenitzer, F.A. Stevie, FIB Lift-Out Specimen Preparation Techniques, in: L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie (Eds.), *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, Springer US, Boston, MA, 2005: pp. 201–228.
- [30] F. Dettoni, Développement de procédés de mesure spatialement résolue de la nano-topographie sur distances centimétriques : application au polissage mécano-chimique, These de doctorat, Université de Grenoble, 2013.
- [31] T. Terlier, ToF-SIMS analysis of organic multilayers for organic electronic applications, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [32] C. Barbay, Films de diamant monocristallin dopés au bore pour des applications en électronique de puissance, These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2018.
- [33] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: R. Zsigmondy (Ed.), *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1912: pp. 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [34] A. Monshi, M.R. Foroughi, M. Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*. 2 (2012) 154–160.

- [35] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*. 22 (1967) 151–152.
- [36] D. Dekkar, Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications, Thèse de doctorat, Paris 13, 2020.
- [37] C.M. Welbourn, M. Cooper, P.M. Spear, De Beers Natural versus Synthetic Diamond Verification Instruments, *Gems & Gemology*. 32 (1996) 156–169.
- [38] P. Neumann, R. Kolesov, V. Jacques, J. Beck, J. Tisler, A. Batalov, L. Rogers, N.B. Manson, G. Balasubramanian, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Excited-state spectroscopy of single NV defects in diamond using optically detected magnetic resonance, *New J. Phys.* 11 (2009) 013017.
- [39] M. Chipaux, Ensembles de centres azote-lacune du diamant pour la cartographie de champs magnétiques à l'échelle microscopique et l'analyse de spectres de signaux dans le domaine hyperfréquence, Thèse de doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2014.
- [40] D. Roy-Guay, Magnétométrie vectorielle à base de centres colorés dans le diamant, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, 2017.

Chapitre III. : Films de diamant nanocristallin pour des applications biomédicales et optiques

Comme indiqué dans le chapitre I, la croissance de films de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie a été largement étudiée au LSPM à travers plusieurs travaux de recherche antérieurs portant sur l'optimisation du procédé et des conditions de synthèse, et sur le contrôle des propriétés des films de DNC déposés sur des substrats dits conventionnels.

Les résultats prometteurs obtenus quant à la qualité des films de DNC déposés à basse température ont amené à l'exploration de nouveaux types de substrats pouvant présenter des intérêts pour diverses applications pour le dépôt de films de DNC avec ce type de réacteur. Par ailleurs, la stabilité des paramètres de dépôt du réacteur Plasmodie au cours du temps et la mise en évidence de sa capacité à réaliser des dépôts homogènes de films de DNC sur des substrats tridimensionnels ouvrent de réelles perspectives en matière d'applications industrielles.

C'est donc dans l'optique de diversifier l'utilisation des films de DNC élaborés à basse température avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, que nous cherchons dans ce chapitre à étudier les potentialités de ces films de diamant déposés sur des substrats en TA6V pour des applications biomédicales et sur des substrats en verre pour des applications optiques. Ceci nécessite, toutefois, une optimisation des propriétés des films de DNC afin de satisfaire les prérequis des applications envisagées et donc un contrôle des conditions de synthèse.

Pour ce faire, nous consacrons la première partie de ce chapitre à la synthèse des films de DNC sur des substrats en alliage de titane (TiAl_6V_4 , TA6V) en vue d'applications biomédicales. La faisabilité de la croissance de films DNC sur ce type de substrat étant déjà démontrée avec le réacteur Plasmodie, nous étudions dans le cadre de cette thèse le lien entre la rugosité de surface de ces substrats, pouvant être utilisés comme matériaux pour les dispositifs implantables, sur les caractéristiques des films de DNC déposés à basse température dans le même réacteur. L'idée ici est d'évaluer l'influence de différentes rugosités de surface, générées par un polissage mécanique avec différentes granulométries, sur la microstructure des films de diamant déposés. En outre, comme discuté précédemment, l'objectif principal étant d'estimer l'aptitude de ces films pour les applications biomédicales,

nous menons par la suite une étude statistique des propriétés surfaciques, tels que les paramètres de rugosité et la microdureté des différents échantillons considérés. Cela permettra de vérifier les potentialités des systèmes DNC/TA6V pour concevoir des implants qui répondent aux exigences en termes de dureté, de résistance à l'usure et de longévité. Ce travail a été réalisé en collaboration avec C. Falentin-Daudré du laboratoire LBPS-CSPBAT de l'Université Sorbonne Paris Nord et R. Vayron du laboratoire LAMIH de l'université Polytechnique des Hauts-de-France.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la croissance de films de DNC à basse température dans le réacteur Plasmodie sur des substrats en verre. Cette étude, qui a pour objectif d'explorer les potentialités des films de DNC pour des applications optiques, comprend plusieurs étapes. Nous nous intéressons dans un premier temps à la faisabilité de dépôts de films de DNC sur des substrats de verres borosilicate et sodocalcique et à l'optimisation de la qualité de ces films en fonction de la température et de la durée de dépôt, pour définir les conditions expérimentales permettant d'atteindre les meilleures caractéristiques en termes d'épaisseur, de rugosité, et de teneur en phases diamant sp^3 . Ces investigations seront suivies d'une évaluation des propriétés optiques des films déposés dans les conditions optimales à travers des mesures de transmittance et de réflectance avant de pouvoir déterminer le coefficient d'absorption et le gap optique. Des mesures d'angle de contact seront également réalisées pour les échantillons considérés afin d'examiner l'effet du dépôt de diamant nanocristallin sur la mouillabilité des surfaces revêtues.

III.1 Synthèse de films de DNC pour des applications biomédicales

III.1.1 Le titane et ses alliages pour le domaine biomédical

Dans le domaine médical, le titane et ses alliages (comme le TA6V) ont su montrer leurs atouts comme matériaux implantables pour des dispositifs orthopédiques, dentaires, cardiaques et cardiovasculaires, en raison de leurs propriétés, telles qu'une faible densité, une haute résistance à la fatigue, un faible module d'élasticité, une bonne biocompatibilité, une grande inertie chimique et une résistance à la corrosion [1].

Cependant, le titane et ses alliages ne peuvent pas répondre aux exigences cliniques des implants biomédicaux à long terme en raison de leur sensibilité à l'usure [2–4], qui peut être induite par le mouvement mécanique de l'implant et peut conduire à la perte de matière et à la formation de débris abrasifs provoquant des inflammations chroniques souvent à l'origine du descellement aseptique des prothèses. Les performances tribologiques relativement limitées

du titane et de ses alliages ont donc stimulé l'utilisation de techniques de traitement de surface en vue d'améliorer leur dureté et leur résistance à l'usure.

Une grande variété de procédés physiques et chimiques [5–11] incluant les techniques de modification de surface et le dépôt de revêtements résistants à l'usure sont utilisés. Parmi ceux-ci, on trouve les revêtements à base d'hydroxyapatite [12,13], les revêtements à base de céramique [14,15], ainsi que les revêtements à base de carbone, tels que les films de carbone de type DLC (Diamond Like Carbon) [16,17].

Un autre matériau prometteur pour le revêtement des implants métalliques, en raison de sa faible rugosité de surface, sa dureté mécanique exceptionnelle, son faible coefficient de friction, et sa grande résistance à l'usure, est le diamant nanocristallin. Plusieurs études ont montré que l'utilisation de films de DNC comme revêtements sur des substrats de titane et TA6V permet d'améliorer significativement leur résistance à l'usure [18–20], ce qui devrait permettre de limiter le risque de problèmes post-chirurgicaux liés à la dégradation des implants et à l'accumulation de débris d'usure à proximité du site de l'implant. En outre, du fait de leur biocompatibilité, les revêtements en films de DNC se sont révélés non seulement efficaces pour renforcer les propriétés tribologiques du titane et de ses alliages, mais aussi pour améliorer leurs propriétés biologiques et réduire les risques d'infection bactérienne. Plusieurs études ont démontré que le DNC favorise l'ostéointégration [21–25] et présente une forte activité antibactérienne contre diverses bactéries [26–29].

Selon ces études, les potentialités du diamant en tant que matériau favorable pour l'attachement et la prolifération des ostéoblastes sont liées à la microstructure et la chimie de surface, mais aussi à la topographie de surface des films de DNC [30]. En effet, différentes études portant sur l'influence de la rugosité de surface de l'implant sur la réponse cellulaire [31,32] ont démontré que la topographie nanostructurée et la nanorugosité de la surface de l'implant permettent d'améliorer nettement l'adhérence des cellules et leur prolifération et de réduire l'adhésion des bactéries par rapport aux surfaces conventionnelles [33,34]. Ces travaux mettent ainsi en exergue l'importance de la topographie de surface comme l'un des paramètres qui conditionnent la réponse cellulaire qui joue un rôle crucial dans la guérison et la cicatrisation.

III.1.2 Objectifs de l'étude

La synthèse de films de DNC avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués sur des disques en titane et en TA6V en vue d'applications biomédicales a été effectuée durant les travaux de thèse de D. Dekkar [35]. L'évaluation biologique de ces films de diamant a mis en

évidence leur biocompatibilité, du fait que les systèmes DNC/Ti n'ont montré aucun signe de cytotoxicité avec un taux de survie de cellules ostéoblastiques comparable à celui obtenu pour des substrats de titane vierges. Des mesures d'angle de contact réalisées sur les systèmes DNC/Ti et de DNC/TA6V ont révélé que le revêtement de DNC modifie la mouillabilité et la chimie de surface des substrats vierges, qui passent d'un régime hydrophobe à un régime plus hydrophile, ce qui est souhaitable pour favoriser une meilleure adhésion et prolifération des cellules ostéoblastiques sur la surface de l'implant [36]. Ces résultats, combinés à la faisabilité du dépôt de films de DNC sur des substrats tridimensionnels, vérifiée par Dekkar *et al.* [37] sur des substrats en silicium et en titane, témoignent de l'intérêt des films de DNC synthétisés dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués pour les applications biomédicales.

Cependant, les performances des films de DNC en termes de friction [38], d'usure [39], d'adhésion [40,41] et de biocompatibilité [42] étant fortement dépendantes de leur topographie, il est important de contrôler leurs propriétés de surface, notamment leur rugosité de surface, qui peut être affectée par la rugosité de surface de l'implant revêtu.

L'objectif de notre étude s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse de D. Dekkar et porte sur l'étude de l'influence de la rugosité de surface de substrats en TA6V, ce matériau étant l'un des alliages les plus utilisés pour les dispositifs implantables, sur les caractéristiques des films de DNC déposés avec le réacteur Plasmodie. Pour ce faire, la croissance des films de DNC est réalisée sur des disques de TA6V avec trois rugosités de surface différentes obtenues par polissage.

III.1.3 Conditions expérimentales de croissance

La croissance des films de DNC est réalisée avec le réacteur Plasmodie sur des disques de TA6V placés horizontalement sur le porte-substrat à 10 cm des sources utilisant un mélange gazeux contenant 96.4 % H₂, 2.6 % CH₄, et 1 % CO₂ avec un débit total de 50 sccm à une puissance de micro-ondes de 3 kW et une pression de 0.35 mbar pour une durée de dépôt de 5 heures. Les disques de TA6V de 15 mm de diamètre sont fournis par la société Goodfellow et possèdent une structure alpha + bêta, composés de 6 % d'aluminium (Al), 4 % de vanadium (V) et 90 % de titane.

Afin d'établir le lien entre la topographie de surface des disques de TA6V et les caractéristiques des films DNC déposées, le polissage mécanique des disques est effectué à l'aide d'un bras automatique monté sur une polisseuse rotative de type LABPOL-5 de Struers en utilisant un papier abrasif incorporant des grains de carbure de silicium (SiC). Dans un premier temps, un polissage avec un papier abrasif de grade 500 (grains de 30 µm) est réalisé

sur les trois substrats pendant 40 s, suivi de polissages progressifs de 40 s chacun, avec des papiers SiC de grade 1200 (grains de 15 μm), 2400 (grains de 9 μm) et 4000 (grains de 5 μm), pour obtenir trois substrats de rugosités de surface différentes : TA6V₁₂₀₀, TA6V₂₄₀₀ et TA6V₄₀₀₀. Après le polissage, les surfaces des disques de TA6V sont nettoyées successivement une fois dans un bain d'acétone et trois fois dans des bains d'eau distillée sous ultrasons durant 15 minutes à température ambiante. Après séchage à l'étuve, les disques de TA6V sont ensuite placés dans une solution de Kroll (2 % HF, Sigma ; 10 % HNO₃, Acros et 88 % dH₂O) durant une minute sous agitation suivie de cinq bains consécutifs d'eau distillée sous ultrasons pendant 15 min à chaque fois pour éliminer les résidus de carbone et de cire dus au polissage. Les disques sont par la suite séchés à 50°C à l'étuve durant une nuit. Pour promouvoir la nucléation du diamant sur la surface du TA6V, les substrats sontensemencés par spin-coating comme décrit au chapitre II.

III.1.4 Résultats et discussion

III.1.4.1 Microstructure et pureté

Les clichés MEB des surfaces des films de diamant déposés sur trois disques de TA6V de différentes rugosités de surface obtenues par des polissages différents (Figure III.1) illustrent, pour les trois échantillons, des morphologies de surface de type « ballas-like ». Cette morphologie caractérisée par des surfaces granulaires composées de grains de tailles nanométriques et d'agrégats est typique des films de DNC synthétisés dans le réacteur Plasmodie et résulte d'un mode de croissance par germination secondaire. Les films sont homogènes et continus sur l'ensemble de la surface. Il n'y a donc pas d'effet significatif du polissage du substrat sur la morphologie des films de DNC déposés puisque les trois morphologies de surfaces obtenues pour différentes rugosités de surface du TA6V sont identiques

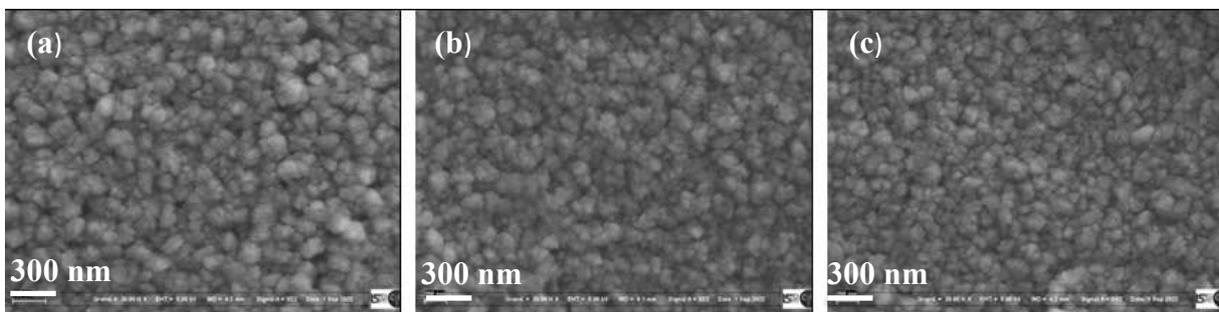


Figure III.1 : Clichés MEB de films de DNC élaborés sur des substrats de TA6V polis avec différentes granulométries : a) 1200, b) 2400 et c) 4000.

La formation de films de DNC sur des disques de TA6V est confirmée par spectroscopie Raman, comme le montre la Figure III.2. Les spectres Raman obtenus pour les trois échantillons présentent en effet le pic diamant à 1332 cm^{-1} , mais on retrouve également des pics caractéristiques de contributions de phases non-diamant, notamment les deux pics de transpolyacétène (TPA) et les bandes D et G du graphite. Néanmoins, on constate une légère diminution de l'intensité du pic du diamant à mesure que la taille des grains utilisée pour le polissage de la surface des substrats diminue.

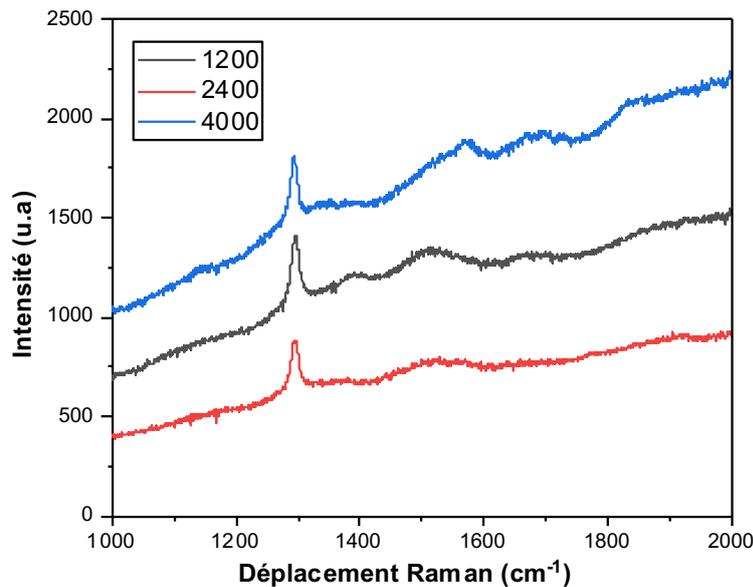


Figure III.2 : Spectres Raman de films de DNC déposés sur des substrats de TA6V polis avec les trois granulométries étudiées : 1200 (15 μm), 2400 (9 μm) et 4000 (5 μm).

Les proportions de diamant sp^3 contenues dans les différents films de DNC déposés, calculées après déconvolution des spectres, sont données en Figure III.3. Une quantité de phase diamant sp^3 comprise entre $83 \pm 4\%$ et $91 \pm 5\%$ est calculée pour les trois grades de polissage. Ces résultats sont satisfaisants et comparables aux valeurs obtenues pour des films de DNC déposés à basse température sur des substrats de silicium qui sont typiquement supérieures ou égales à 70 % pour une température de dépôt de 400 °C [43]. Compte tenu de l'erreur, la teneur en diamant estimée ici est à peu près constante, ce qui démontre qu'il n'y a pas d'influence significative de la taille des grains de polissage sur la qualité des films de DNC.

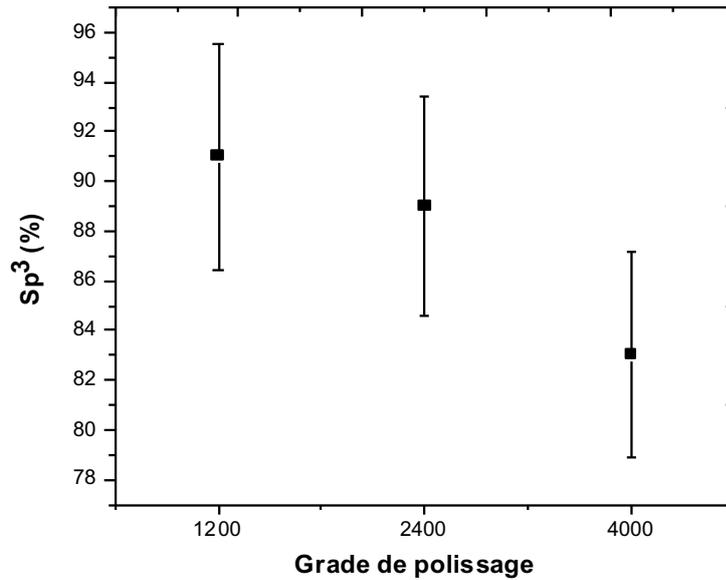


Figure III.3 : Teneur en phase sp^3 des films déposés sur les substrats de TA6V polis avec les trois granulométries étudiées : 1200 (15 μ m), 2400 (9 μ m) et 4000 (5 μ m).

III.1.4.2 Taille de grains

Les résultats de l'analyse DRX des trois échantillons sont présentés dans la Figure III.4. À partir des diffractogrammes (Figure III.4(a)), on observe cinq pics de diffraction distincts, caractéristiques du substrat et du film de DNC. Les deux contributions les plus importantes correspondent aux pics de diffraction relatifs au substrat de TA6V à $2\theta = 34.5^\circ$ et $2\theta = 39.5^\circ$ correspondant aux plans $Ti-\alpha$ ($10\bar{1}1$) et $Ti-\alpha$ (0002), respectivement [44]. Les trois autres pics à $2\theta = 43.9^\circ$, 75.3° et 91.5° correspondent aux plans cristallins (111), (220) et (311) du diamant, respectivement, et viennent confirmer la présence de diamant cristallin dans nos films. La taille des grains de diamant, qui composent les films déposés sur les 3 substrats, estimée par affinement Rietveld [45] est reportée dans la Figure III.4(b).

Nous mesurons une taille de grains comprise entre 9 et 15 nm pour l'ensemble des films obtenus pour différents polissages. Comme pour la morphologie et la microstructure, l'influence du polissage de la surface des substrats de TA6V sur la taille de grains des films DNC est donc très faible.

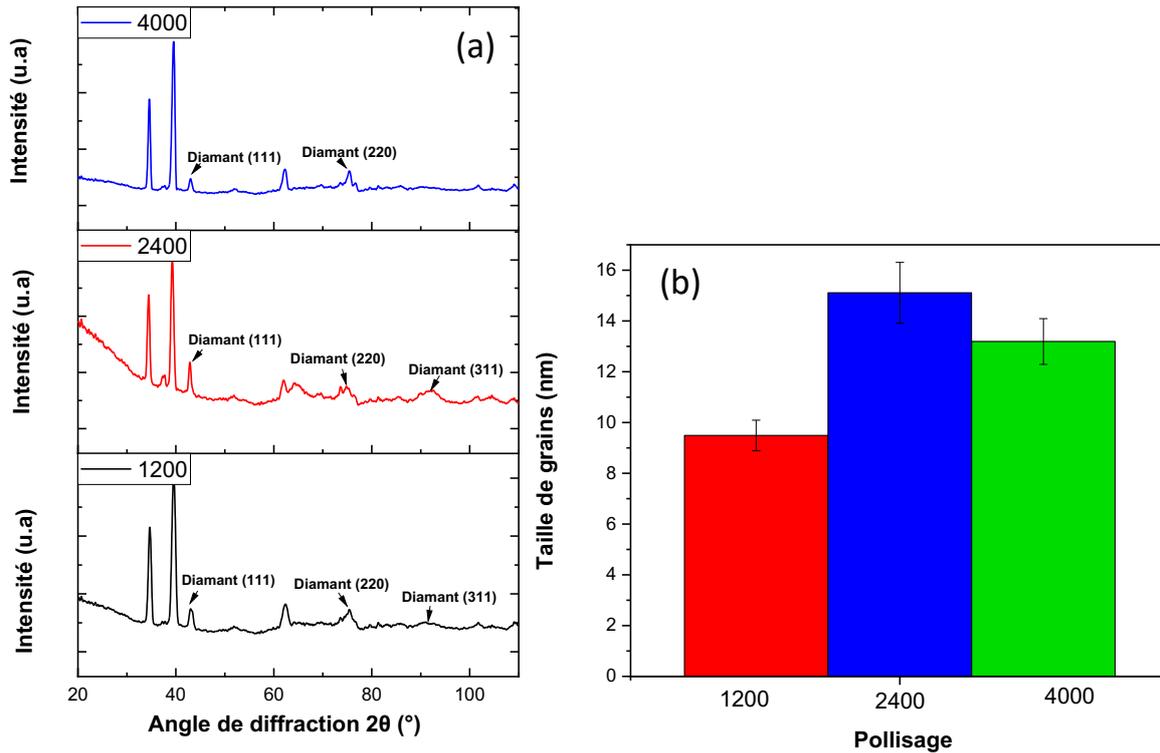


Figure III.4 : a) Diffractogrammes des films de DNC déposés sur des substrats de TA6V polis avec les trois grades de polissage 1200, 2400 et 4000, b) taille des grains estimée pour chaque grade de polissage.

III.1.4.3 Rugosité des films

Dans le but de comprendre l'influence de la rugosité du substrat sur la rugosité de surface des films de DNC déposés, des analyses par AFM ont été réalisées. Les rugosités sont déterminées pour des surfaces d'observation de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Les images obtenues par AFM sur la surface des échantillons de DNC déposés sur des disques de TA6V polis avec les trois grades de polissage sont montrées sur la Figure III.5. Des valeurs de rugosité R_q de 132 nm, 110 nm, et 88 nm, sont mesurées pour les échantillons polis à 1200, 2000 et 4000, respectivement. Ces valeurs de rugosité de surface sont considérablement plus élevées que celles habituellement rapportées pour les films de DNC synthétisés sur des substrats conventionnels de silicium [46], mais sont comparables à celles obtenues pour les disques de TA6V après polissage. Cette différence de rugosité de surface importante semble donc liée à la surface du TA6V qui est plus beaucoup plus rugueuse que celle du silicium.

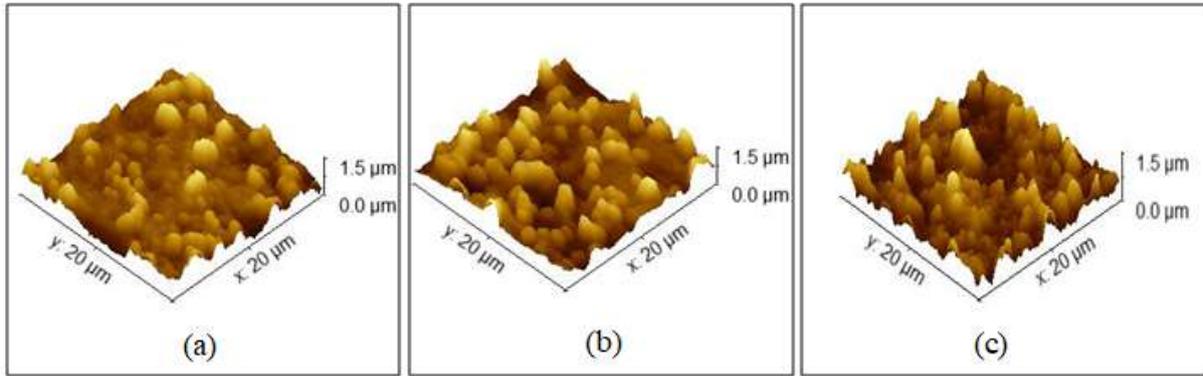


Figure III.5 : Images AFM des films de diamant obtenus sur des substrats de TA6V polis avec différents grades : a) 1200, b) 2400 et c) 4000.

Cette hypothèse est vérifiée grâce à l'estimation de la rugosité de surface des substrats de TA6V après polissage et après dépôt de DNC effectuée par des mesures de profilométrie. La Figure III.6 présente les valeurs de la rugosité moyenne arithmétique (Ra) ainsi estimée. Nous constatons une diminution de la rugosité Ra des substrats TA6V de 90 à 50 nm lorsque la granulométrie de polissage passe de 1200 à 4000. Le même comportement est observé après le dépôt de diamant, mais avec des valeurs plus élevées qui décroissent de 150 à 110 nm.

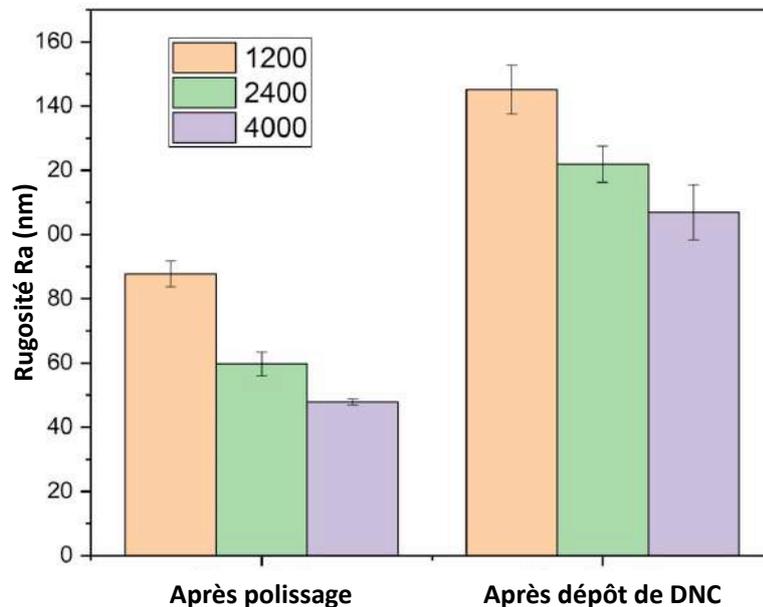


Figure III.6 : Rugosité Ra mesurée par profilométrie des six configurations étudiées : substrats de TA6V et systèmes DNC/TA6V obtenus par polissage avec les granulométries 1200, 2400 et 4000, c'est-à-dire une taille de grains de 15, 9 et 5 μm , respectivement.

Les résultats de l'AFM et de la profilométrie indiquent que le dépôt de DNC entraîne une augmentation de la rugosité de la surface, alors que l'utilisation d'une taille de particules plus petite pour le polissage permet d'obtenir une surface de substrat plus lisse.

III.1.4.4 Étude statistique des paramètres 3D de la rugosité de surface

La détermination des paramètres 2D relatifs à la rugosité de surface telle que les valeurs « Rq » ou « Ra » est fondamentale pour étudier les irrégularités de la surface. Toutefois, elle n'est pas suffisante pour comprendre l'influence de la texture surfacique sur les propriétés tribologiques. Des études ont montré que des surfaces aux profils très différents, qui pourraient à leur tour avoir une incidence sur les propriétés de surfaces du matériau, peuvent présenter des rugosités de surface moyennes "Ra" identiques ou très similaires [47–49]. Par conséquent, pour une meilleure compréhension des propriétés de surface des films de DNC, qui dépendent fortement de leur topographie, il est nécessaire de considérer une caractérisation approfondie de la topographie de surface, en prenant en compte les différents paramètres 3D de la rugosité de surface (y compris les paramètres spatiaux, hybrides et fonctionnels). Dans cette optique, nous avons utilisé un interféromètre optique Zygo NewView 7300. Les mesures de la topographie de surface ont été effectuées avec une très grande précision en utilisant un objectif $\times 50$ (Zygo). La résolution verticale de la machine dans cette configuration est inférieure à 10 nm, typiquement 8 à 9 nm, et la résolution latérale est égale à 0.5 μm . Les mesures sur les substrats de TA6V après polissage et des systèmes DNC/TA6V après dépôt des films de diamant pour les trois polissages étudiés ont été réalisées sur une surface de $250 \times 250 \mu\text{m}^2$. 3 échantillons ont été considérés par configuration et dix mesures ont été effectuées par échantillon. L'ensemble des paramètres de rugosité 3D ont ensuite été calculés selon les normes ISO 25178 et EUR 15178N. Les images 2D des topographies de surface des échantillons obtenues par interférométrie en lumière blanche sont illustrées sur la Figure III.7.

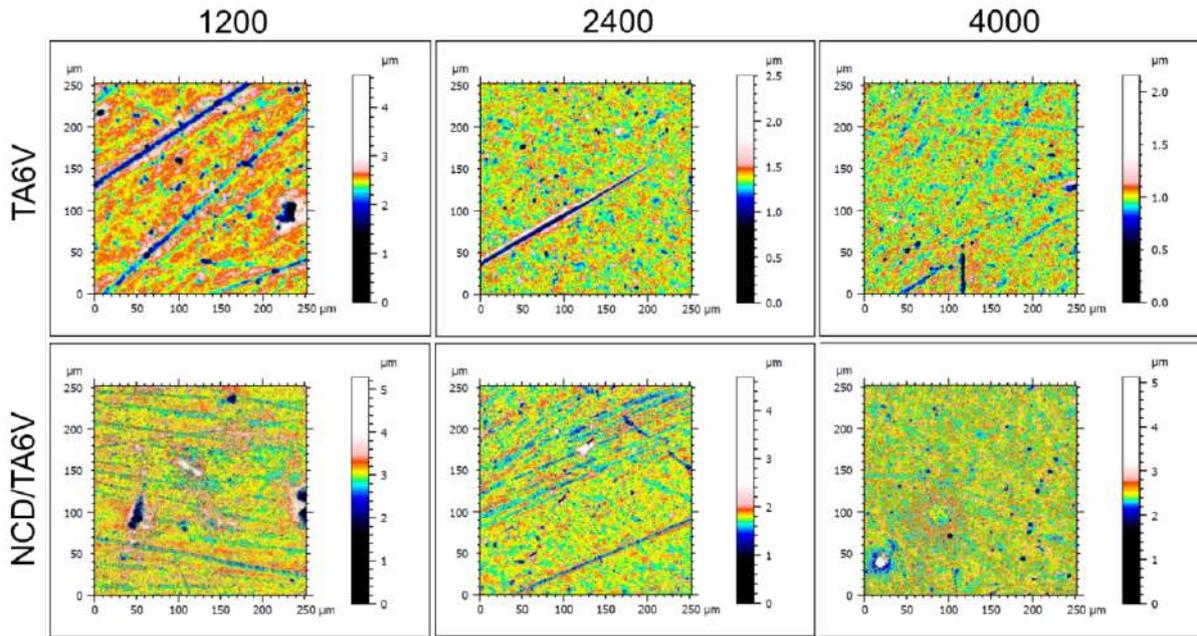


Figure III.7 : Images de topographie de surface obtenues par interférométrie des six configurations considérées dans l'étude : TA6V et DNC/TA6V après polissage du substrat avec les granulométries 1200, 2400 et 4000.

Après le calcul et l'analyse de 43 paramètres de rugosité, 4 paramètres ont été retenus :

- Le rapport d'aspect de la texture S_{tr} (μm). Ce paramètre permet de mesurer l'uniformité de la texture de surface. Pour une surface avec une couche dominante, le paramètre S_{tr} tendra vers 0, alors qu'une texture spatialement isotrope se traduira par un S_{tr} de 1. Le S_{tr} peut être utilisé pour détecter la présence de modifications de surface sous-jacentes.
- Le paramètre S_a (μm) se réfère à la rugosité moyenne arithmétique d'une surface. Il donne la moyenne arithmétique, en valeur absolue, de la différence de hauteur de chaque point par rapport au plan moyen de la surface.
- Le kurtosis S_{ku} , est une mesure de l'aspect pointu du profil de rugosité et est adapté à l'analyse du degré de contact entre deux objets.
- V_{vv} ($\text{mm}^3 / \text{mm}^2$), le volume de vide de vallées, est le volume d'espace délimité par la texture de surface à partir d'un plan à une hauteur correspondant à un niveau de rapport de matériau "p" à la vallée la plus basse.

Les valeurs de ces 4 paramètres calculés pour les disques de TA6V vierges après polissages et les systèmes DNC/TAV6V sont résumées dans le Tableau III.1.

Échantillon	S_{tr}		S_a		S_{ku}		V_{vv}	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
TA6V ₁₂₀₀	0.42	0.18	0.12	0.03	18.38	26.93	0.03	0.01
DNC/TA6V ₁₂₀₀	0.52	0.24	0.2	0.06	6.36	2.27	0.05	0.02
TA6V ₂₄₀₀	0.6	0.31	0.08	0.01	20.72	25.5	0.02	0.01
DNC/TA6V ₂₄₀₀	0.82	0.09	0.18	0.05	7.7	4.34	0.05	0.01
TA6V ₄₀₀₀	0.82	0.1	0.07	0.01	21.59	19.66	0.02	0.01
DNC/TA6V ₄₀₀₀	0.76	0.23	0.19	0.06	6.36	2.27	0.04	0.02

Tableau III.1 : Résultats de mesures expérimentales des paramètres 3D de rugosité de surfaces caractérisant la microtexture des six configurations considérées dans l'étude : TA6V et DNC/TA6V obtenues pour les différents grades de polissage 1200, 2400 et 4000.

Le rapport d'aspect de la texture S_{tr} est un paramètre qui permet de rendre compte de l'uniformité de la surface. En fonction des valeurs de S_{tr} mesurées, les trois disques de TA6V vierges polis présentent une tendance à l'augmentation de l'isotropie de la surface avec le grade du papier abrasif, ce qui indique l'augmentation de l'aspect texturé avec l'augmentation de la granulométrie utilisé pour le polissage. On pouvait s'y attendre puisqu'il est clair qu'en diminuant la taille des grains abrasifs, on obtient un meilleur fini de surface alors que l'utilisation de grains abrasifs de grande taille génère elle-même des défauts et des irrégularités de surfaces. Après le dépôt du diamant, on remarque qu'il y a une augmentation du paramètre S_{tr} montrant un lissage et une amélioration de l'isotropie de la surface pour les deux systèmes DNC/TA6V₁₂₀₀ et DNC/TA6V₂₄₀₀. Le système DNC/TA6V₄₀₀₀ présente néanmoins une valeur S_{tr} légèrement inférieure à celle du substrat TA6V₄₀₀₀ vierge poli. Toutefois, cette valeur reste supérieure à 0.5, ce qui traduit une bonne homogénéité de surface dans toutes les directions [50].

En termes de rugosité mesurée via le paramètre S_a , on remarque une diminution de la rugosité du substrat quand le grade de polissage utilisé augmente, ce qui semble logique. Cependant, le dépôt des films de DNC sur les 3 substrats de TA6V provoque une augmentation significative du paramètre S_a et conduit à des rugosités de surface finales comparables quelle que soit la taille des grains (grade du papier abrasif) utilisée pour le polissage préalable du substrat. Ceci diffère du comportement de R_a rapportée par profilométrie. Ainsi, selon les mesures d'interférométrie, les revêtements de DNC augmentent localement la rugosité de surface, mais cette augmentation est accompagnée d'une

stabilisation de la rugosité indépendamment du grade de polissage utilisé. S. Mordo *et al.* ont observé le même comportement lors d'une étude portant sur l'effet du substrat sur les paramètres 3D de la rugosité pour des revêtements de DLC [51]. Ils ont en effet montré que quelle que soit la rugosité de la surface initiale du substrat non revêtu, le revêtement de couches de DLC suffisamment épaisses (2 μm) conduit à des rugosités de surface approximativement identiques. Cela signifie que les processus de préparation de surface coûteux et chronophages, tel que le polissage, peuvent être réduits et les problèmes de variabilité de surface d'échantillons liés aux défauts de polissage peuvent être surmontés, si les surfaces sont recouvertes de films de DNC possédant une épaisseur suffisante.

La valeur S_{ku} est une mesure de l'aspect pointu du profil de rugosité. Si $S_{ku} < 3$, la distribution des hauteurs est asymétrique au-dessus du plan moyen, tandis que si $S_{ku} > 3$, la distribution des hauteurs est en pointes. Les valeurs mesurées pour le kurtosis S_{ku} sont analogues pour l'ensemble des substrats polis sans revêtement DNC. Les disques vierges de TA6V₁₂₀₀, TA6V₂₄₀₀ et TA6V₄₀₀₀ présentent un kurtosis de 18.38, 20.72, et 21.59, respectivement. Ces valeurs très élevées ($S_{ku} > 5$) révèlent l'existence de structures locales irrégulières et répétitives sur les surfaces [52]. Le dépôt de DNC en surface de TA6V semble avoir pour effet de réduire la valeur de ce paramètre. On mesure 6.36, 7.7, et 6.36 pour les systèmes DNC/TA6V₁₂₀₀, DNC/TA6V₂₄₀₀ et DNC/TA6V₄₀₀₀, respectivement. Cela peut être associé à la forme des grains composant les films de DNC dans la mesure où l'on peut s'attendre à ce que la forme sphérique des particules affecte négativement les valeurs de kurtosis [53]. Cependant, ces valeurs restent supérieures à 3 ce qui est prometteur puisqu'il a été démontré que des surfaces d'implants de titane avec des valeurs de $S_{ku} > 3$ présentent un effet positif sur la conservation de l'implant en lien avec l'os et assurent une bonne adhérence des cellules [54].

En termes de paramètre V_{vv} , qui caractérise le volume dans les vallées les plus profondes de la surface, les valeurs obtenues pour les substrats polis sont très semblables. Celles-ci sont en effet comprises entre 0.2 et 0.3 pour les trois substrats polis. Après le dépôt du DNC, le paramètre V_{vv} pour les 3 systèmes n'est pas significativement affecté mais affiche des valeurs marginalement plus élevées, entre 0.04 et 0.05, indiquant ainsi que la surface devient plus vallonnée. Cependant, les vallées observées sont plus petites, ce qui est en bon accord avec l'évolution du paramètre S_{ku} après le dépôt du diamant.

III.1.4.5 Mesure de dureté et analyses statistiques des données

L'objectif est d'analyser l'influence du polissage sur la microdureté des disques de TA6V et de suivre l'évolution de cette dernière après le dépôt de DNC. La microdureté de surface des substrats polis TA6V₁₂₀₀, TA6V₂₄₀₀, et TA6V₄₀₀₀ et des systèmes DNC/TA6V₁₂₀₀, DNC/TA6V₂₄₀₀, et DNC/TA6V₄₀₀₀ après dépôt du diamant a été mesurée par essai de dureté Vickers (HV) avec un microduromètre FM (Future Tech), en réalisant cinq indentations pour chaque échantillon sous une charge de 300 g durant 10 secondes. Les données ont été ensuite analysées statistiquement à l'aide de l'ANOVA à sens unique, et du test de comparaison de Tukey Kramer ($p < 0,05$) en utilisant le logiciel Matlab.

Le Tableau III.2 résume les résultats obtenus pour les 6 échantillons.

Échantillon	Dureté (HV)		Tests statistiques	
	Moyenne	Ecart-type	ANOVA	Tukey Kramer
TA6V ₁₂₀₀	320.2	4.00	p = 0.0267	*
DNC/TA6V ₁₂₀₀	329.9	12.9		
TA6V ₂₄₀₀	321.6	10.6		*
DNC/TA6V ₂₄₀₀	328.3	5.7		
TA6V ₄₀₀₀	334.2	5.3		
DNC/TA6V ₄₀₀₀	341.3	15.6		**

Tableau III.2 : Résultats des mesures expérimentales de la microdureté pour les six configurations considérées dans l'étude : TA6V et DNC/TA6V obtenues pour les différents grades de polissage 1200, 2400 et 4000. Les tests ANOVA et Tukey Kramer montrent les modifications significatives de la dureté suite au dépôt de diamant.

Sur les substrats polis avant dépôt de DNC, on mesure des valeurs de microdureté comparables en termes d'ordre de grandeur pour les disques de TA6V polis avec des grains de 15 µm (grade 1200) et de 9 µm (grade 2400) (320.2 pour TA6V₁₂₀₀ et 321.6 pour TA6V₂₄₀₀). En revanche, une valeur de microdureté un peu plus élevée (334.2) a été calculée pour le disque TA6V₄₀₀₀ polis avec des grains de 5 µm (grade 4000). Les revêtements de DNC sur ces mêmes échantillons provoquent une augmentation des valeurs HV mesurées, ce qui traduit une augmentation de la microdureté de la surface. Ce résultat est davantage étayé par le test d'ANOVA qui montre un effet significatif des dépôts de diamants ($p < 0.05$). Le test de Tukey Kramer (Figure III.8) montre une différence statistiquement importante de la valeur moyenne de microdureté pour les deux substrats TA6V₂₄₀₀ et TA6V₁₂₀₀ (*) polis avant dépôt et pour le système DNC/TA6V₄₀₀₀ polis à 5 µm (**). Ainsi on obtient des valeurs de microdureté comparables pour les substrats polis à un grade de 1200 (TA6V₁₂₀₀) et 2400 (TA6V₂₄₀₀) alors

qu'une valeur plus élevée est obtenue pour le substrat polis à 4000 (TA6V₄₀₀₀). Cette tendance de la microdureté en fonction du grade de polissage persiste après le dépôt des films. Des valeurs comparables sont obtenues pour les systèmes DNC/TA6V₁₂₀₀ et DNC/TA6V₂₄₀₀ et une microdureté plus importante est mesurée pour le système DNC/TA6V₄₀₀₀.

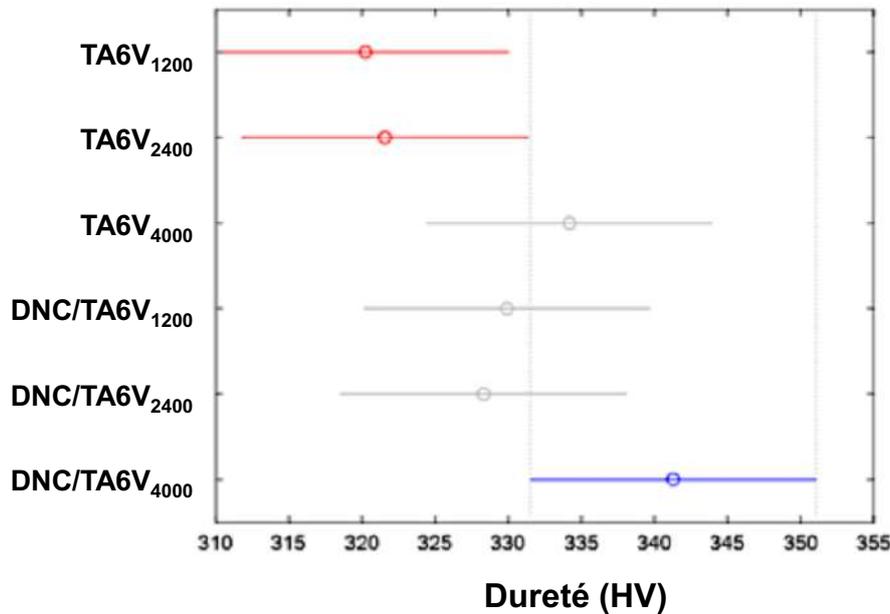


Figure III.8: Analyses des résultats de la microdureté par le test de Tukey Kramer pour les deux groupes (TA6V₁₂₀₀ et TA6V₂₄₀₀) ont des moyennes significativement différentes de DNC/TA6V₄₀₀₀.

Ces résultats permettent donc de mettre en évidence que la présence de revêtements de DNC améliore significativement la dureté des substrats de TA6V. Pareta *et al.* ont rapporté un résultat similaire sur des substrats de titane, pour lesquels une augmentation significative en termes de dureté est observée pour les substrats revêtus de DNC par rapport aux substrats non revêtus [21]. En se référant à l'étude de Chan *et al.* selon laquelle la résistance à l'usure des alliages à base de titane augmente avec la dureté [55], ainsi qu'à la littérature qui établit que le sablage des métaux/alliages métalliques avec des particules peut mener à un durcissement par usinage et que la dureté accrue qui en résulte peut donner lieu à une meilleure résistance à l'usure de la surface [56], cette amélioration de la dureté mécanique des disques TA6V devrait éventuellement permettre de renforcer leur résistance à l'usure. Parmi les échantillons étudiés, le substrat TA6V₄₀₀₀ a montré, avant et après dépôt DNC, une rigidité relativement plus élevée que les autres échantillons. Ces variations pourraient être dues au phénomène de durcissement dû au processus de polissage mécanique. Un tel effet survient généralement pour les matériaux ductiles tels que le titane et ses alliages [57,58].

III.1.5 Conclusion

La première étude présentée dans ce chapitre a porté sur l'examen de l'influence de la rugosité de surface de substrats en TA6V sur les caractéristiques des films de DNC déposés dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués en vue d'applications biomédicales. Des films de DNC ont ainsi été synthétisés sur des substrats de TA6V polis avec une taille de grain de 15 μm , 9 μm et 5 μm , correspondant respectivement à des grades de polissage de 1200, 2400 et 4000.

La morphologie des films déposés, leur pureté ainsi que leur microstructure se sont avérées comparables à celles obtenues sur des substrats conventionnels de silicium dans le même réacteur et les mêmes conditions de croissance. Le grade de polissage n'a donc pas d'effets significatifs sur la nucléation et la croissance des films de diamant. Toutefois, des mesures de paramètres de rugosité de surfaces et de la dureté ont montré que les différences de topographie générées par différents grades de polissage ont une influence considérable.

Ainsi, la comparaison de ces paramètres de rugosité et de la dureté de surface obtenus pour des substrats de TA6V polis à différents grades, avant et après le dépôt de films DNC, a permis de mettre en évidence des modifications importantes de l'aspect topographique et des propriétés de surface des substrats de TA6V engendrées par le dépôt du diamant.

Un étalement des aspérités les plus hautes (transformation des pics en sinusoides) des surfaces de TA6V polies a été constaté suite au dépôt de films de DNC, à travers des mesures du paramètre kurtosis (S_{ku}). La présence de ces sinusoides conduit à la formation de vallées (V_{vv}) de taille caractéristique plus petite, entraînant ainsi une homogénéisation de la surface et une amélioration de son isotropie qui sont marquées par la diminution des valeurs du paramètre S_{tr} après le dépôt des films DNC. Tout ceci conduit à une harmonisation de la surface des disques en TA6V par stabilisation de leurs rugosités (S_a), quel que soit le grade de polissage utilisé avant le dépôt.

Les analyses statistiques des données mécaniques de mesures de dureté par l'ANOVA à sens unique et le test de Tukey Kramer ont prouvé que les revêtements de DNC augmentent significativement la dureté des disques en TA6V. Ces revêtements de DNC semblent donc très prometteurs pour améliorer la résistance à l'usure des implants en TA6V, ce qui peut à terme améliorer la longévité de l'implant.

III.2 Films de diamant nanocristallin pour des applications optiques

III.2.1 Objectifs de l'étude

Le dépôt en couches minces de films de diamant pour l'optique est l'une des applications les plus prometteuses de la technologie CVD. Les propriétés optiques très intéressantes du diamant, telles que la transparence optique dans une large gamme spectrale et un indice de réfraction très élevé ouvrent en effet la voie à son utilisation pour diverses applications.

Celles-ci nécessitent une transparence satisfaisante et les films de diamant doivent par conséquent présenter une forte teneur en phase diamant sp^3 . En effet, la présence d'impuretés et de phases non-diamant sp^2 conduit à la réduction de la transmittance des films de diamant, ce qui limite leur utilisation comme revêtements optiques [59]. En outre, ces films de diamant doivent présenter une faible rugosité de surface afin d'éviter les phénomènes de diffusion et d'atténuation, qui ne peuvent être ignorés si la rugosité de la surface est comparable à la longueur d'onde de la source lumineuse [60].

En fonction de ces critères, les films de DNC présentent l'avantage de fournir une faible rugosité de surface en raison de la très petite taille des grains les constituant, comprise généralement entre 5 et 20 nm [61,62], et qui est de surcroît indépendante de l'épaisseur déposée [63]. En outre, comme nous l'avons vu, ces films peuvent être synthétisés à basse température, ce qui permet de les déposer sur des substrats thermosensibles tels que différents types de verres [64] et peuvent être fonctionnalisés afin de moduler leur mouillabilité [65]. Toutefois, la présence de phases non-diamant sp^2 , inhérente à la germination secondaire qui gouverne la croissance des films de DNC, peut affecter considérablement leurs caractéristiques optiques comme évoqué plus haut. Ainsi, en vue d'applications optiques, les revêtements de DNC doivent satisfaire à de multiples critères tels qu'une taille de grains nanométrique, une faible rugosité de surface, ainsi qu'une grande pureté. Ceci nécessite une étude d'optimisation de leurs propriétés avant d'envisager leur éventuelle exploitation.

Afin d'estimer les potentialités d'applications des films de DNC élaborés dans le réacteur Plasmodie dans le domaine de l'optique, les objectifs de notre étude sont les suivants :

- Étudier la synthèse de films de DNC sur des lames de verre borosilicate et sodocalcique
- Évaluer les propriétés microstructurales et optiques des films obtenus.

Dans un premier temps, nous allons étudier la croissance des films de DNC sur des substrats de verre borosilicate et sodocalcique avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués en fonction de la température et de la durée de dépôt. L'idée est de trouver les conditions permettant d'obtenir des films de DNC présentant des caractéristiques optimales en termes d'épaisseur, de rugosité et de pureté (% sp³). Dans un deuxième temps, ces conditions seront utilisées pour réaliser des dépôts dont la mouillabilité ainsi que les propriétés optiques, telles que la transmittance, le coefficient d'absorption et le gap optique, seront évaluées.

III.2.2 Conditions expérimentales

Les films de DNC ont été synthétisés sur des substrats en verre dans le réacteur Plasmodie en utilisant les conditions standards de dépôt, c'est-à-dire celles décrites dans la section précédente, à l'exception de la température et de la durée de synthèse. L'ensemble des substrats a été ensemencé par spin-coating en utilisant la solution VM (cf. paragraphe II.2.2). Deux séries d'échantillons (B et S) ont été réalisées. Pour la série B, réalisée pour étudier l'effet de la durée de dépôt sur les caractéristiques des films de DNC, les substrats utilisés sont en verre borosilicate de 250 µm d'épaisseur. La température du substrat a été maintenue à 300°C pendant la croissance et le temps de dépôt a été varié entre 2 et 4 heures. Pour la série S, les substrats utilisés sont en verre sodocalcique de 1 mm d'épaisseur. Cette deuxième série a été réalisée pour étudier l'influence de la température du dépôt sur les films DNC. Ainsi, le temps de dépôt a été fixé à 2 heures tandis que la température du substrat a été variée entre 265 °C et 400 °C. Ces conditions ont été choisies dans la mesure où des températures plus élevées entraînent une déformation des substrats, alors que des durées de dépôt plus longues conduisent à une délamination des films. Le Tableau III.3 résume les conditions de croissance et les résultats de caractérisation obtenus pour les deux séries d'échantillons.

Echantillon	Durée de dépôt (h)	Température de substrat (°C)	Épaisseur (nm)	Vitesse de croissance (nm.h ⁻¹)	Rugosité (nm)	FWHM (cm ⁻¹)	sp ³ (%)
B-0	Substrat non-revetu				2.0 ± 0.4		
B-1	2	300	95 ± 9	48 ± 5	6.6 ± 1.3	17.5 ± 0.9	79 ± 8
B-2	4		153 ± 15	38.3 ± 4	7.4 ± 1.5	17.8 ± 0.8	82 ± 8
S-0	Substrat non-revetu				2.0 ± 0.4		
S-1	2	265	79 ± 8	39.5 ± 4	4.9 ± 1.0	16.8 ± 0.8	84 ± 8
S-2		300	104 ± 10	52 ± 5	5.1 ± 1.0	17.2 ± 0.9	73 ± 7
S-3		400	110 ± 11	55 ± 6	10.5 ± 2.1	17.4 ± 0.9	59 ± 6

Tableau III.3 : Conditions expérimentales de dépôt (nature du substrat, temps de dépôt, température du substrat) et résultats expérimentaux obtenus à partir de la caractérisation des échantillons (épaisseur du film, vitesse de croissance, rugosité de surface (Rq), largeur maximale à mi-hauteur du pic du diamant (FWHM) et teneur en sp³ des films de DNC) pour les séries d'échantillons B et S.

III.2.3 Résultats expérimentaux

III.2.3.1 Caractérisation morphologique et microstructurale

III.2.3.1.1 Vitesse de croissance

Les épaisseurs des films de DNC mesurées *ex situ* par réflectométrie UV-VIS et les vitesses de croissance qui en résultent sont regroupées dans le Tableau III.3. L'épaisseur des échantillons de la série B, élaborés à 300°C, augmente avec le temps de dépôt de 95 nm pour 2 h à 153 nm pour 4 h, respectivement. Les échantillons de la série S, synthétisés pendant 2 h possèdent une épaisseur, et donc une vitesse de croissance, qui augmente lorsque la température du substrat augmente de 265 à 400 °C. Ce comportement est comparable à celui rapporté pour des films de DNC élaborés dans Plasmodie sur des substrats conventionnels tels que le silicium dans des conditions de croissance similaires [66]. La vitesse de croissance passe ainsi de 39.5 nm.h⁻¹ à 55 nm.h⁻¹ conduisant à une variation d'épaisseur de 79 à 110 nm. Pour les deux séries d'échantillons, les films élaborés à 300°C pendant 2 h (échantillons B-1 et S-2) présentent des vitesses de croissance semblables autour de 50 nm.h⁻¹, ce qui montre que la nature et l'épaisseur du substrat en verre n'affectent pas l'étape de germination et la cinétique de croissance. Les valeurs des vitesses de croissance indiquées dans le Tableau III.3 sont également cohérentes avec les études précédentes réalisées avec un système micro-ondes DAA en utilisant un substrat en silicium [43,46].

III.2.3.1.2 Morphologie

Les morphologies des films déposés observées par MEB (Figure III.9) se caractérisent par des surfaces homogènes composées d'agrégats sphériques de taille nanométrique. Ceci est caractéristique des couches de DNC synthétisées à basse température dans Plasmodie avec le mélange gazeux H₂/CH₄/CO₂ et résulte d'un mode de croissance gouverné par la germination secondaire [43,46]. Aucune différence significative n'est observée entre les deux séries d'échantillons réalisées en fonction du temps de dépôt ou de la température du substrat.

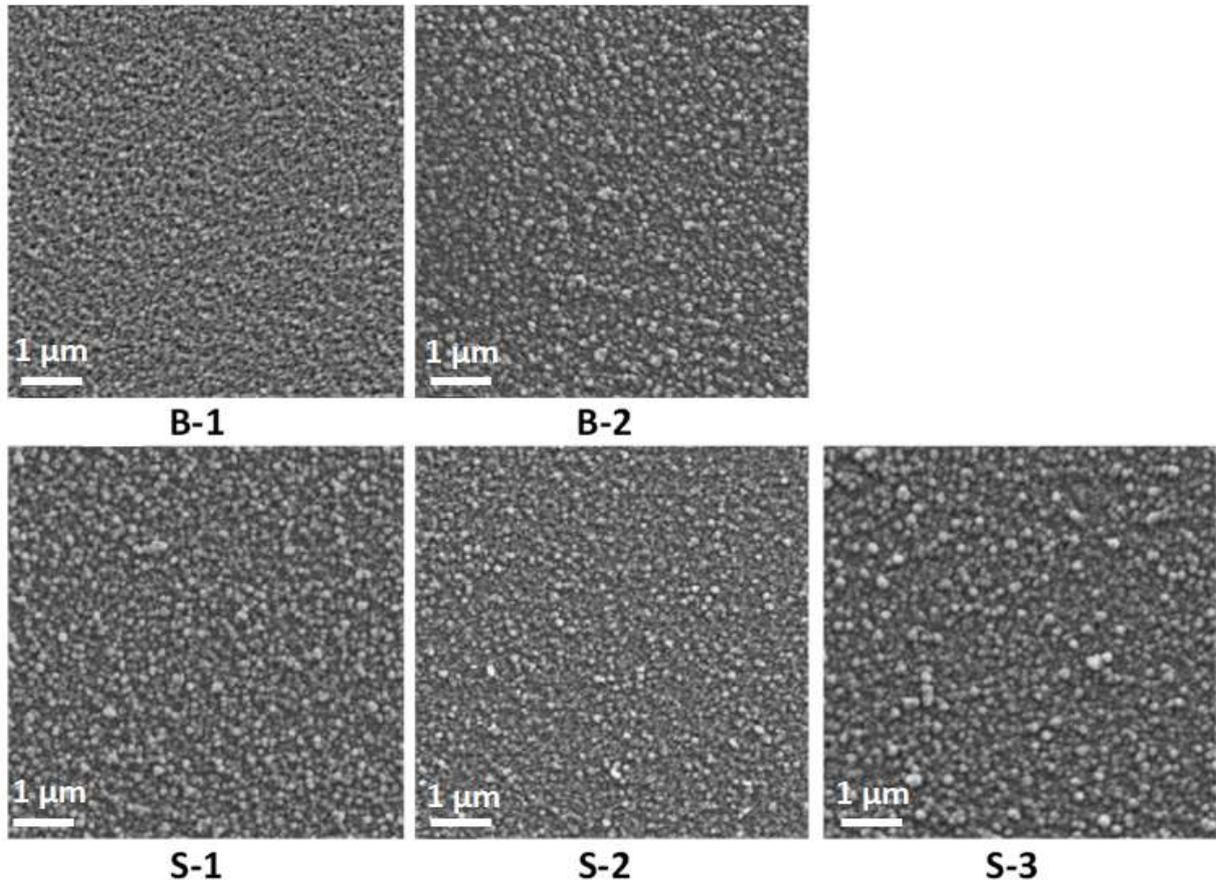


Figure III.9: Images MEB des séries d'échantillons B et S après le dépôt de films de DNC.

III.2.3.1.3 Rugosité

Dans le but de déterminer les valeurs de rugosité de surface des films déposés, la topographie de surface a été examinée par le biais de l'AFM. Les rugosités sont calculées pour des surfaces d'observation de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Les images obtenues par AFM pour le film le plus épais (échantillon B-2) sont présentées à la Figure III.10 à titre d'exemple.

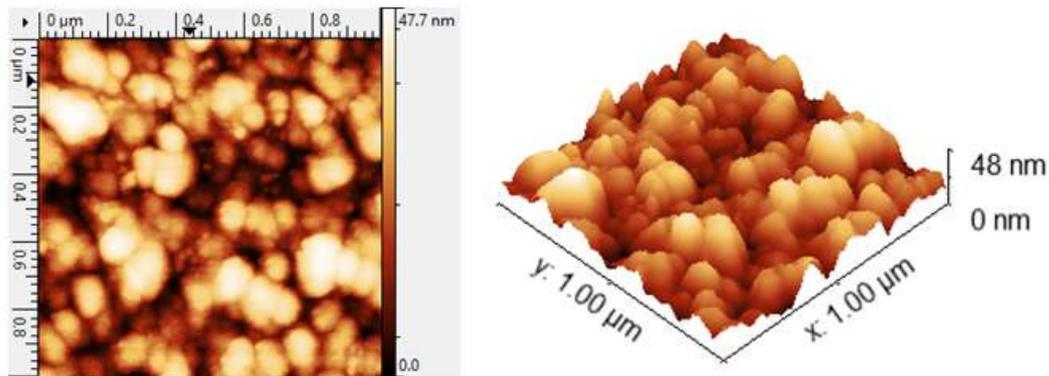


Figure III.10: Images AFM de l'échantillon B-2 déposé à 300 °C pendant 4 h.

Les images AFM confirment la morphologie précédemment observée par MEB dans les conditions étudiées, puisque des agrégats non facettés sous forme de « ballas-like », d'une

taille comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de nanomètres, sont mis en évidence à la surface du film. Les valeurs de rugosité (R_q) mesurées pour les échantillons des séries B et S sont données dans le Tableau III.3. Nous remarquons que, quelles que soient les conditions de croissance, les valeurs de rugosité restent comprises entre 4.9 et 10.5 nm, ce qui indique que, compte tenu de la précision des mesures, la nature, l'épaisseur et la température du substrat, de même que l'épaisseur du film, ont un effet très limité sur la topographie de la surface après le dépôt. Le fait qu'il n'y ait pas d'effet important de la température du substrat sur la topographie du film ne peut pas s'expliquer par la faible épaisseur des films, puisque pour des épaisseurs similaires, un effet significatif de la pression et de la position du substrat sur la topographie des films de DNC a été observé par Baudrillart *et al.* [46]. En comparaison, la rugosité de surface des substrats de verre borosilicate et sodocalcique nus est de 2 nm (échantillons B-0 et S-0). Dès lors, la rugosité de surface des films de DNC élaborés sur des substrats en verre dans les conditions de croissance considérées dans Plasmodie est donc indépendante de l'épaisseur déposée. Ces valeurs très faibles de la rugosité R_q sont particulièrement adaptées aux applications optiques. En effet, les surfaces du film peuvent être considérées d'un point de vue optique comme étant planes et les phénomènes de diffusion de la lumière au niveau des joints de grains (bulk scattering) et à la surface rugueuse des films (surface scattering) sont supposés être négligeables.

III.2.3.1.4 Microstructure et pureté

Les spectres Raman des échantillons des deux séries sont présentés dans la Figure III.11. Pour tous les échantillons, les spectres Raman présentent un pic diamant large et clairement visible à 1332 cm^{-1} , ainsi que de larges bandes centrées autour de 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} , qui correspondent aux bandes D et G du graphite, respectivement. Les réponses du trans-polyacétyle (TPA) à environ 1140 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} sont également observées sur tous les spectres, ce qui indique que les films élaborés sont bien des films de DNC.

Les valeurs de la FWHM du pic diamant obtenues à partir de la déconvolution des spectres Raman sont reportées dans le Tableau III.3. Pour les conditions expérimentales étudiées et pour les deux séries d'échantillons, la FWHM est à peu près constante et est comprise entre 16.8 et 17.8 cm^{-1} . Ces valeurs sont typiques d'une taille de grain nanométrique [66] et sont comparables aux valeurs généralement obtenues sur des substrats de silicium [43,67]. La quasi-constance de la FWHM montre, par ailleurs, que la nature et la température du substrat, ainsi que l'épaisseur du film, n'influencent pas de manière significative la taille des grains de DNC pour les conditions expérimentales considérées ici.

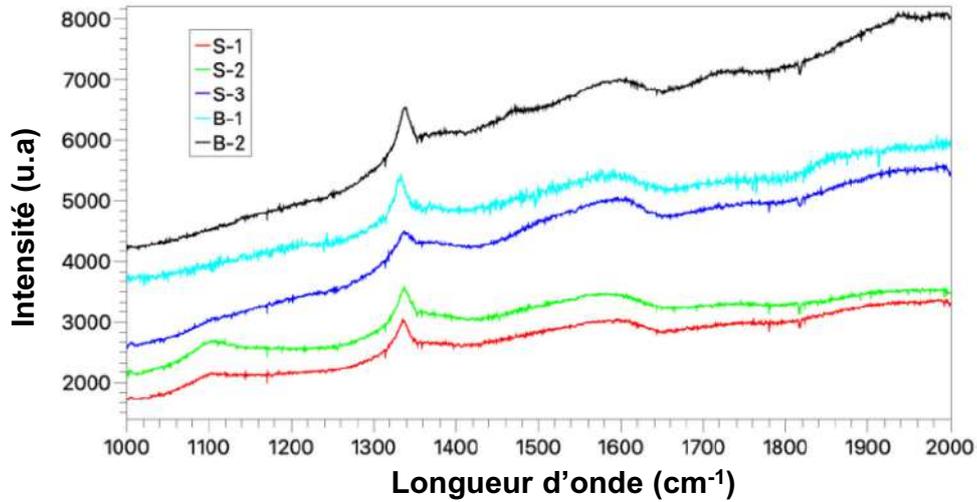


Figure III.11 : Spectres Raman des séries d'échantillons B et S après dépôt de films de DNC.

Les teneurs en diamant sp^3 calculées pour l'ensemble des échantillons sont indiquées dans le Tableau III.3. Pour la série d'échantillons B, la fraction de phases sp^3 reste à peu près constante quelle que soit l'épaisseur du film avec des valeurs de 79 % pour l'échantillon B-1 et 82 % pour l'échantillon B-2. Pour la série d'échantillons S, la fraction de phases sp^3 diminue significativement de 84 % (échantillon S-1, 265 °C) à 59 % (échantillon S-3, 400 °C) lorsque la température du substrat augmente. Les valeurs de la fraction sp^3 , comprises entre 79 % et 84 %, obtenue à basse température (265 °C) pour les deux séries, sont très satisfaisantes et comparables à celle obtenue sur le substrat de silicium dans des conditions optimisées [43].

III.2.3.1.5 Taille de grains

Pour approfondir l'étude de la microstructure des films de DNC déposés, une analyse DRX a été effectuée pour le film le plus épais (échantillon B-2). Le diffractogramme DRX ainsi obtenu est présenté sur la Figure III.12.

Même si les pics de diffraction du diamant sont atténués par la contribution du substrat, en particulier le pic de diffraction très large autour de $2\theta = 24^\circ$ lié à la nature amorphe de la silice [68], les pics de diffraction des plans (111), (220) et (311) se situant à $2\theta = 43.9^\circ$, $2\theta = 75.3^\circ$ et $2\theta = 91.5^\circ$, respectivement, sont visibles. Cela constitue une preuve supplémentaire de la présence de diamant cristallin dans le film déposé. Une taille de grains d'environ 12 nm a été mesurée pour l'échantillon B-2 à partir de ce spectre. Cette taille de grains confirme le caractère nanocristallin du film et est comparable à la taille des grains obtenue pour des films de DNC déposés sur différents types de substrats tels que le silicium, le nitrure de silicium ou les matériaux piézoélectriques en utilisant le même réacteur dans les

conditions expérimentales étudiées [43,46,69,70]. Il convient de noter que la taille des grains estimée pour l'échantillon B-2 est supposée être représentative de la taille des grains pour tous les échantillons considérés dans cette étude puisque la FWHM du pic Raman du diamant est presque constante pour tous les paramètres expérimentaux.

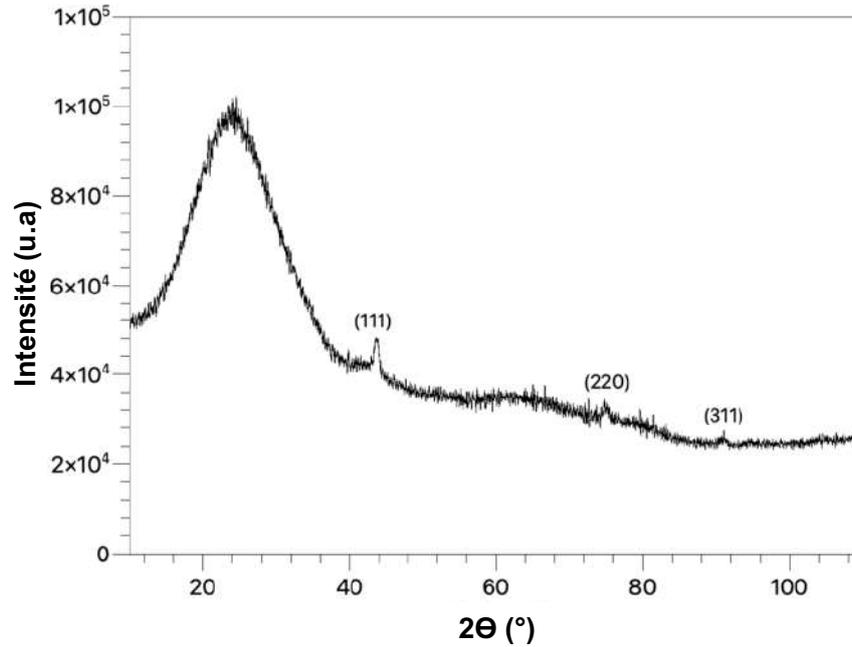


Figure III.12: Diffractogramme de l'échantillon B-2 déposé à 300 °C pendant 4 h.

III.2.3.2 Évaluation des propriétés optiques des films DNC

III.2.3.2.1 Méthode expérimentale pour la mesure du coefficient d'absorption et du gap optique

Afin d'appréhender la potentialité des films de DNC élaborés à basse température dans le réacteur Plasmodie pour les applications optiques, il est nécessaire de mener une étude complémentaire pour déterminer leurs propriétés optiques telles que la valeur du coefficient d'absorption et de la bande interdite optique. La détermination expérimentale des propriétés optiques implique la mesure de la transmittance et de la réflectance de la couche de DNC elle-même, mesurées sur un film autosupporté, ce qui n'est pas possible dans le cas de films très minces tels que ceux étudiés ici. Cependant, la transmittance et la réflectance du film de DNC (T_f , R_f) sous observation normale peuvent être calculées en connaissant la transmittance et la réflectance du substrat (T_{sub} , R_{sub}) et du système film/substrat (T_{sys} , R_{sys}), qui peuvent être aisément mesurées expérimentalement, à l'aide des équations suivantes [71] :

$$T_f(\lambda) = \frac{T_{sys}T_{sub}(1 - R_{sys}R_{sub})}{T_{sub}^2 - T_{sys}^2R_{sub}^2} \quad (III.1)$$

$$R_f(\lambda) = \frac{R_{sys}T_{sub}^2 - T_{sys}^2R_{sub}}{T_{sub}^2 - T_{sys}^2R_{sub}^2} \quad (III.2)$$

Afin de calculer le coefficient d'absorption α , il est encore nécessaire de déterminer un coefficient de réflexion (R) qui peut être dérivé avec α des équations III.3 et III.4 à l'aide d'une méthode itérative telle que décrite dans [72] :

$$R = R_f - \frac{R(1 - R)^2 e^{-2\alpha d}}{(1 - R^2 e^{-2\alpha d})} \quad (III.3)$$

$$e^{-\alpha d} = \frac{(1 - R - A_f)}{(1 - R - RA_f)} \quad (III.4)$$

Où d est l'épaisseur du film de DNC et $A_f = 1 - R_f - T_f$ est l'absorbance du film. Ces équations sont valables pour les films de DNC dont la taille des grains et la rugosité de surface sont nanométriques, comme ceux étudiés ici, et pour lesquels la diffusion aux interfaces et aux limites des grains peut être négligée.

La bande interdite optique correspondante du film peut alors être calculée à l'aide du modèle de Tauc [73]. Dans cette méthode, le spectre d'absorption de l'échantillon est ajusté avec une fonction de loi de puissance, donnée par l'équation de Tauc pour un matériau à bande indirecte [74,75] :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^2 \quad (III.5)$$

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence du rayonnement, E_g est la bande interdite optique et B est la pente de la ligne droite extrapolée sur l'axe de l'énergie. Le gap optique E_g peut être déterminé à partir du tracé de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie des photons $E=h\nu$ comme l'ordonnée à l'origine de l'ajustement linéaire extrapolé sur l'axe des abscisses.

III.2.3.2.2 Mesure de transmittance des substrats de verre et des systèmes DNC/substrat

La transmittance des substrats de verre nus et des systèmes DNC/verre après le dépôt a été mesurée entre 250 et 900 nm pour les deux séries d'échantillons B et S. Les spectres de transmittances obtenus sont présentés dans les Figures III.13 (a) et III.13(b), respectivement.

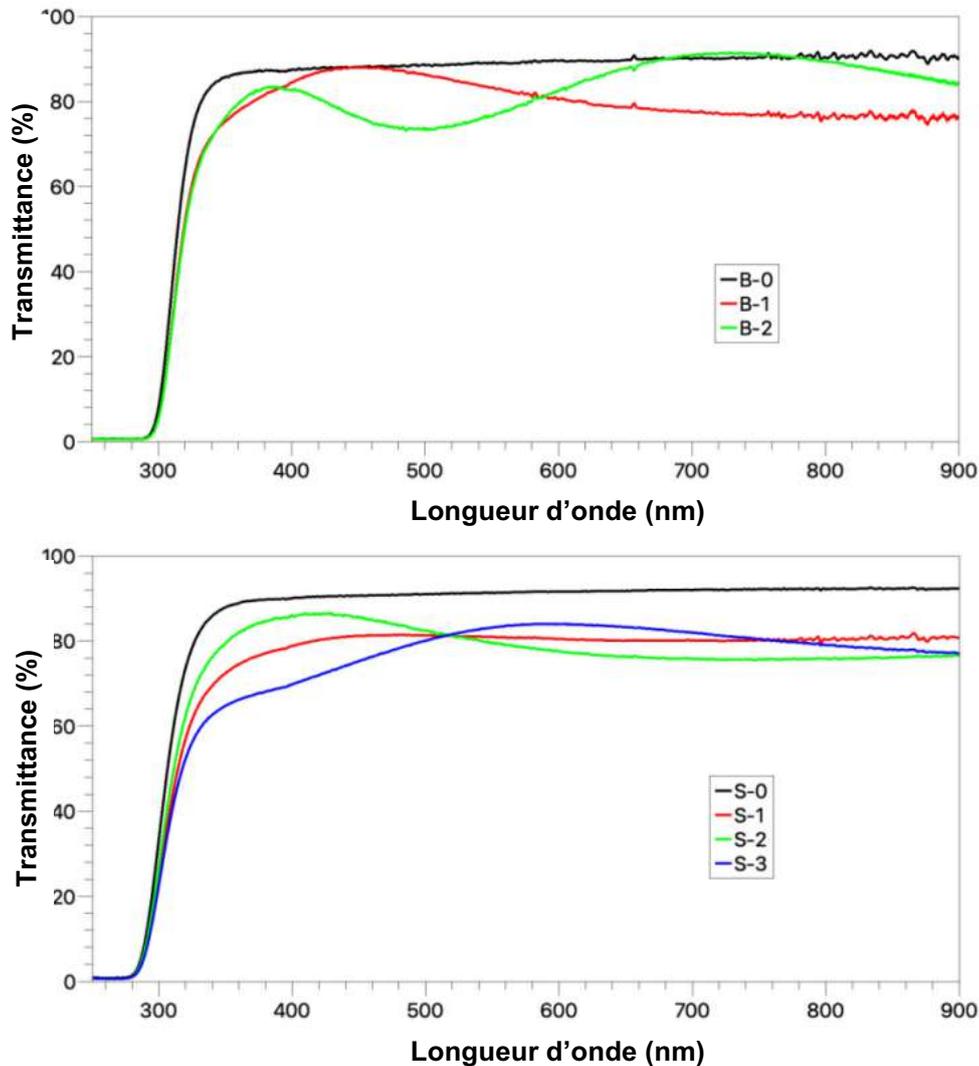


Figure III.13: Transmittances mesurées pour les substrats en verre (0) et les systèmes DNC/verre (1 à 3): (a) série d'échantillons Bque, (b) série d'échantillons S.

Comme prévu, les deux substrats en verre (échantillons B-0 et S-0) présentent une forte absorption dans le domaine UV et une transmittance élevée, supérieure à 87 %, à partir de 400 nm. La transmittance de tous les échantillons recouverts de couches de DNC présente des oscillations qui dépendent de l'épaisseur du film en raison de réflexions multiples aux interfaces du film. Les valeurs de transmittance sont supérieures à 75 % à partir de 400 nm pour tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon S-3 (> 70 %), ce qui est en bon accord avec la fraction sp^3 discutée précédemment. Ces valeurs de transmittance sont comparables à celles rapportées pour les films de DNC déposés sur des substrats en verre à basse température [76–78]. Cela montre que les films de DNC élaborés avec Plasmodie sont optiquement transparents dans le domaine visible.

III.2.3.2.3 Estimation du coefficient d'absorption et du gap optique

Pour la détermination du coefficient d'absorption et du gap optique, nous choisissons l'échantillon B-1, élaboré à une température de substrat de 300°C pendant 2 heures, qui représente le meilleur compromis entre la température et le temps de dépôt en termes d'épaisseur, de rugosité et de teneur en sp^3 . La transmittance et la réflectance du substrat en verre borosilicaté (échantillon B-0) et du système DNC/verre (échantillon B-1) ont été mesurées (Figure III.14) afin de calculer la transmittance T_f et la réflectance R_f du film de DNC à partir des équations III.1 et III.2 (Figure III.15). Le coefficient d'absorption α calculé pour l'échantillon B-1 à l'aide des équations II.3 et III.4 est reporté dans la Figure III.16. On remarque que le coefficient α diminue de $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 300 nm à moins de 10^3 cm^{-1} entre 480 nm et 900 nm. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans d'autres travaux pour des films de DNC non dopés élaborés par procédé plasma micro-ondes [79] mais sont également beaucoup plus faibles que d'autres travaux pour des films de DNC dopés ou non dopés [80,81], ce qui démontre la bonne qualité et la grande transparence des films de DNC élaborés à basse température par plasmas micro-ondes distribués.

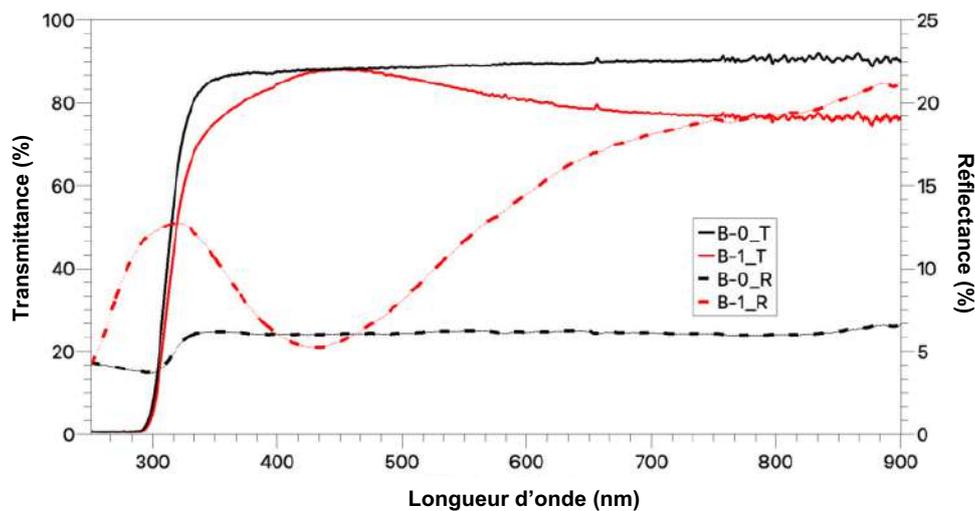


Figure III.14: Transmittance et réflectance mesurées pour le substrat en verre borosilicaté (échantillon B-0) et le système DNC/verre après dépôt (échantillon B-1, 2 h de croissance à 300 °C).

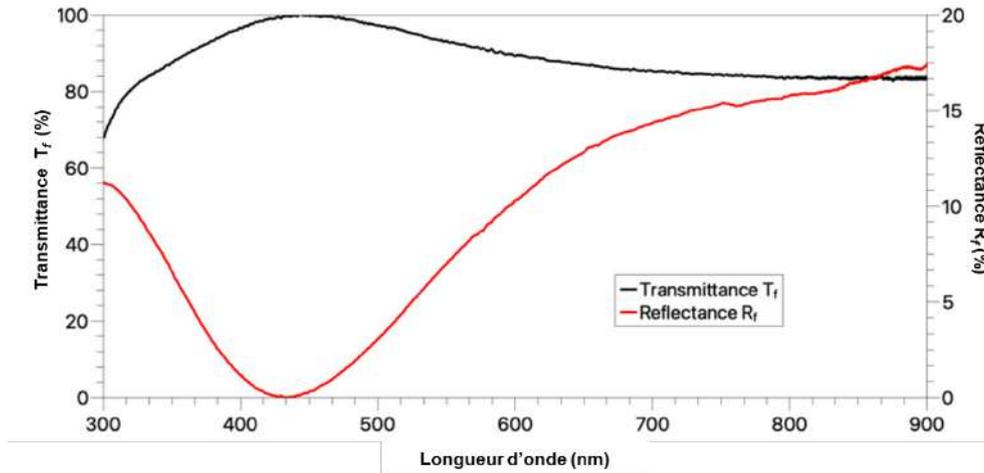


Figure III.15: Transmittance T_f et réflectance R_f calculées du film de DNC déposé sur l'échantillon B-1 à 300 °C pendant 2 h.

Pour déduire la valeur du gap optique E_g , nous traçons l'évolution du produit $(\alpha hv)^{1/2}$ en fonction de hv et nous faisons une extrapolation dans la zone linéaire de la courbe vers $(\alpha hv)^{1/2} = 0$ (Figure III.16).

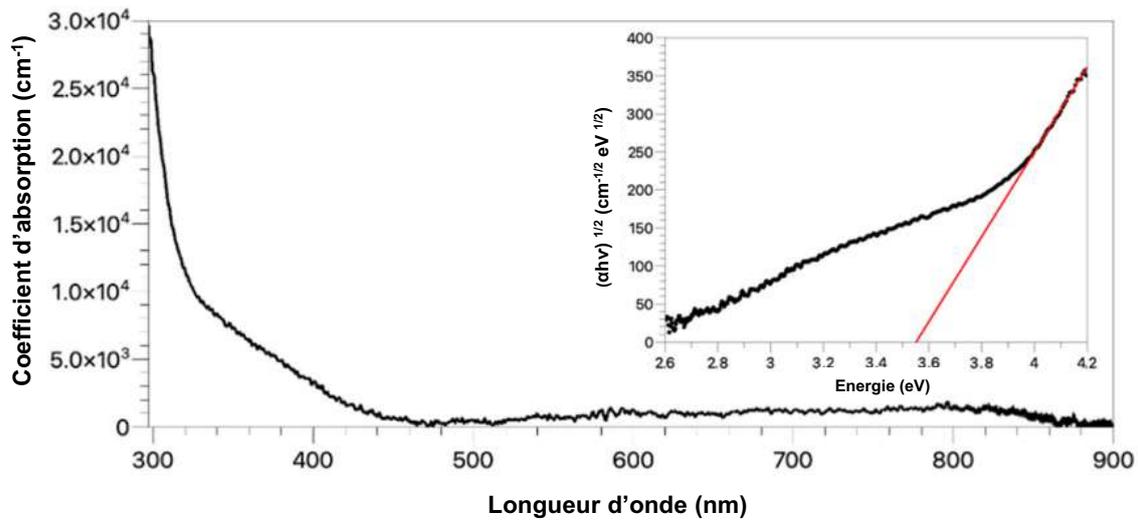


Figure III.16: Coefficient d'absorption α du film de DNC déposé sur l'échantillon B-1 à 300 °C pendant 2 h. La figure en inclusion montre le diagramme de Tauc tracé pour déterminer le gap optique défini comme l'abscisse à l'origine de l'ajustement linéaire de la courbe $(\alpha hv)^{1/2} = f(E)$.

Ainsi, le gap optique de l'échantillon B-1 a été estimé à 3.55 ± 0.3 eV. Il s'agit d'une valeur assez élevée par rapport aux résultats rapportés dans d'autres travaux pour les films de DNC. En effet, Ralchenko *et al.* ont constaté des valeurs de gap optique entre 2.2 et 0.2 eV pour des films de UNCD (*Ultra NanoCrystalline Diamond*) synthétisés par un procédé MWPACVD dans un mélange de gaz Ar/H₂/CH₄ lorsque la concentration de N₂ dans le gaz d'alimentation augmente de 0 % à 25 % [82]. Wang *et al.* ont rapporté que les valeurs de E_g diminuaient de

4,3 à 3,2 eV lorsque la concentration en carbone passait de 2 % à 3 % pour les films de DNC déposés par le procédé HFCVD dans un mélange gazeux H_2/CH_4 [83]. Par conséquent, la bande interdite optique des films de DNC synthétisés sur des substrats en verre à basse température avec le réacteur Plasmodie atteste de la pureté satisfaisante et de la transparence résultante sur une large gamme de longueurs d'onde dans le visible, ce qui ouvre des perspectives pour une utilisation du matériau comme revêtement transparent protecteur et/ou fonctionnalisé.

III.2.3.3 Mouillabilité

Pour évaluer la capacité de ces films de DNC transparents à modifier les propriétés de la surface du verre, la mouillabilité des échantillons avant et après le dépôt a été étudiée par le biais de mesures de l'angle de contact. Avant la caractérisation, tous les échantillons ont été exposés à l'air après le dépôt. L'angle de contact a été mesuré pour les substrats nus (avant dépôt) et revêtus de diamant (après dépôt) dans des conditions ambiantes à l'aide d'un analyseur de forme de goutte DSA25 de KRÜSS. L'angle de contact de dH₂O (2 μ L) sur la surface a été enregistré 10 s après le contact et au moins 3 mesures ont été prises et moyennées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.17 pour les substrats en verre (échantillons B-0 et S-0) et pour les films de DNC élaborés à 300 °C pendant 2 h (échantillons B-1 et S-2).

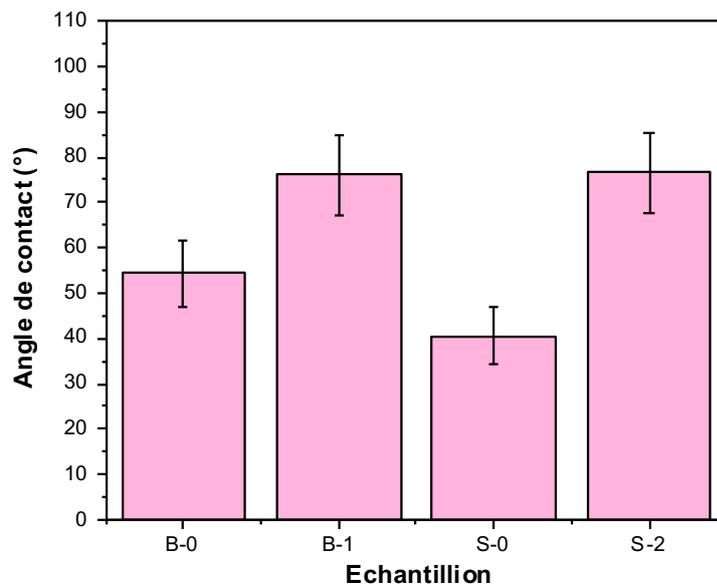


Figure III.17: Mesures expérimentales de l'angle de contact des substrats nus en verre (B-0 et S-0) et des échantillons B-1 et S-2 après le dépôt des films de DNC.

La mouillabilité de la surface est radicalement modifiée par le dépôt de diamant puisque l'angle de contact passe de 54.3° et 40.5° pour les substrats nus B-0 et S-0, respectivement, à environ 76° après le dépôt d'un film de DNC de près de 100 nm d'épaisseur. Cela indique que les substrats de verre revêtus de DNC sont plus hydrophobes que les substrats de verre nus. Cette propriété pourrait être encore améliorée par des post-traitements au plasma appropriés afin d'obtenir, par exemple, une terminaison au fluor ou à l'hydrogène [84]. En particulier, dans le cas d'une terminaison à l'hydrogène de la surface des films, l'augmentation des propriétés hydrophobes a été attribuée à une réduction de la composante polaire de l'énergie de surface due à la reconstruction de la surface du film induite par l'adsorption d'hydrogène [85]. L'amélioration du comportement hydrophobe des substrats revêtus de films de DNC peut donc être due à une terminaison H efficace, résultant de la densité importante d'atomes d'hydrogène provenant de la décharge de synthèse [66].

III.2.4 Conclusion

A travers les études présentées dans cette deuxième partie, la synthèse de films de DNC à basse température sur des substrats de verre borosilicate et sodocalcique en vue d'applications optiques a été démontrée avec succès.

L'influence de la température du substrat, comprise entre 265 et 400 °C, et du temps de dépôt, compris entre 2 et 4 heures, a été examinée. Les films obtenus dans les différentes conditions considérées sont homogènes et formés d'agrégats sphériques composés de grains de diamant de taille nanométrique d'environ 12 nm et présentent une rugosité de surface résultante très faible, typiquement inférieure à 10 nm, avec des vitesses de croissance satisfaisantes de quelques dizaines de $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, et cela quelle que soit la nature du substrat utilisé. La fraction de diamant varie de 59 à 84 % en fonction de la température du substrat. La meilleure pureté ($\geq 80\%$) est atteinte pour la plus basse température du substrat.

L'évaluation des propriétés optiques de ces films de DNC déposés sur des substrats en verre a été ensuite réalisée. Une transmittance élevée des systèmes DNC/verre supérieure à 75 % pour une température de substrat inférieure à 400 °C a été mesurée pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 900 nm. Le coefficient d'absorption déterminé pour un film de DNC de 100 nm d'épaisseur élaboré à 300 °C diminue de $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 300 nm à moins de 10^3 cm^{-1} entre 480 nm et 900 nm, tandis que le gap optique résultant a été estimé à 3.55 eV, ce qui montre que les films de DNC sont transparents dans une large gamme de longueurs d'onde. Des mesures de l'angle de contact des substrats en verre avant et après dépôt du

diamant ont montré que la mouillabilité de la surface évolue d'un régime hydrophile à un régime plus hydrophobe lorsque les substrats en verre sont recouverts de films de DNC.

Ces films de diamant transparents déposés à basse température peuvent faire l'objet d'applications optiques pour améliorer les performances de certains dispositifs en verre, en particulier comme revêtements pour les lunettes solaires ou ophtalmiques ainsi que des revêtements pour les dispositifs optiques opérant à l'extérieur (objectifs de caméra et autres). En outre, les capacités du procédé à plasmas micro-ondes distribués à traiter des substrats larges et tridimensionnels de manière homogène permettent d'espérer des applications industrielles à grande échelle.

Références

- [1] M. La Berge, Wear, in: J. Black, G. Hastings (Eds.), Handbook of Biomaterial Properties, Springer US, Boston, MA, 1998: pp. 364–405.
- [2] J.J. Jacobs, J.L. Gilbert, R.M. Urban, Current Concepts Review - Corrosion of Metal Orthopaedic Implants*, JBJS. 80 (1998) 268.
- [3] I.C. Clarke, Wear of Artificial Joint Materials I:Friction and Wear Studies: Validity of Wear-Screening Protocols, Engineering in Medicine. 10 (1981) 115–122.
- [4] K.N. Chethan, B. Satish Shenoy, N. Shyamasunder Bhat, Role of different orthopedic biomaterials on wear of hip joint prosthesis: A review, Materials Today: Proceedings. 5 (2018) 20827–20836.
- [5] Y.S. Tian, C.Z. Chen, S.T. Li, Q.H. Huo, Research progress on laser surface modification of titanium alloys, Applied Surface Science. 242 (2005) 177–184.
- [6] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, Surface modification of a Ti–6Al–4V alloy by thermal oxidation, Surface and Coatings Technology. 192 (2005) 164–170.
- [7] J. Guo, R.J. Padilla, W. Ambrose, I.J. De Kok, L.F. Cooper, The effect of hydrofluoric acid treatment of TiO₂ grit blasted titanium implants on adherent osteoblast gene expression in vitro and in vivo, Biomaterials. 28 (2007) 5418–5425.
- [8] H.-W. Kim, H.-E. Kim, J.C. Knowles, Fluor-hydroxyapatite sol-gel coating on titanium substrate for hard tissue implants, Biomaterials. 25 (2004) 3351–3358.
- [9] A. Ewald, S.K. Glückermann, R. Thull, U. Gbureck, Antimicrobial titanium/silver PVD coatings on titanium, Biomed Eng Online. 5 (2006) 22.
- [10] S. Varanasi, J. Ni, D.M. Nelson, Chemical vapor deposition process for depositing a titanium oxide coating, US20160076144A1, 2016.
- [11] X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, Materials Science and Engineering: R: Reports. 47 (2004) 49–121.
- [12] A. Bral, M.Y. Mommaerts, In vivo biofunctionalization of titanium patient-specific implants with nano hydroxyapatite and other nano calcium phosphate coatings: A systematic review, J Craniomaxillofac Surg. 44 (2016) 400–412.
- [13] D. Arcos, M. Vallet-Regí, Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants, J Mater Chem B. 8 (2020) 1781–1800.
- [14] H. Mohammadi, N. Muhamad, A.B. Sulong, M. Ahmadipour, Recent advances on biofunctionalization of metallic substrate using ceramic coating: How far are we from clinically stable implant?, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 118 (2021) 254–270.
- [15] M. Doubkova, I. Nemcakova, I. Jirka, V. Brezina, L. Bacakova, Silicalite-1 Layers as a Biocompatible Nano- and Micro-Structured Coating: An In Vitro Study on MG-63 Cells, Materials (Basel). 12 (2019) 3583.
- [16] J. Orrit-Prat, R. Bonet, E. Rupérez, M. Punset, M. Ortiz-Hernández, J. Guillem-Martí, A. Lousa, D. Cano, C. Díaz, G. García Fuentes, J. Caro, Bactericidal silver-doped DLC coatings obtained by pulsed filtered cathodic arc co-deposition, Surface and Coatings Technology. 411 (2021) 126977.
- [17] I. Kopova, J. Kronek, L. Bacakova, J. Fencl, A cytotoxicity and wear analysis of trapeziometacarpal total joint replacement implant consisting of DLC-coated Co-Cr-Mo alloy with the use of titanium gradient interlayer, Diamond and Related Materials. 97 (2019) 107456.

- [18] M.J. Papo, S.A. Catledge, Y.K. Vohra, C. Machado, Mechanical wear behavior of nanocrystalline and multilayer diamond coatings on temporomandibular joint implants, *J Mater Sci Mater Med.* 15 (2004) 773–777.
- [19] M.R. Hill, S.A. Catledge, V. Konovalov, W.C. Clem, S.A. Chowdhury, B.S. Etheridge, A. Stanishevsky, J.E. Lemons, Y.K. Vohra, A.W. Eberhardt, Preliminary tribological evaluation of nanostructured diamond coatings against ultra-high molecular weight polyethylene, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* 85B (2008) 140–148.
- [20] L. Booth, S.A. Catledge, D. Nolen, R.G. Thompson, Y.K. Vohra, Synthesis and Characterization of Multilayered Diamond Coatings for Biomedical Implants, *Materials (Basel).* 4 (2011) 857–867.
- [21] R. Pareta, L. Yang, A. Kothari, S. Sirinath, X. Xiao, B.W. Sheldon, T.J. Webster, Tailoring nanocrystalline diamond coated on titanium for osteoblast adhesion, *Journal of Biomedical Materials Research Part A.* 95A (2010) 129–136.
- [22] J. Hasan, R.J. Crawford, E.P. Ivanova, Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials, *Trends Biotechnol.* 31 (2013) 295–304.
- [23] P. Metzler, C. von Wilmsowky, B. Stadlinger, W. Zemmann, K.A. Schlegel, S. Rosiwal, S. Rupprecht, Nanocrystalline diamond-coated titanium dental implants - a histomorphometric study in adult domestic pigs, *J Craniomaxillofac Surg.* 41 (2013) 532–538.
- [24] S. Ma, J. Liu, W. Luo, H. Zhang, X. Meng, Y. Guo, S. Cheng, Q. Wang, Y. Zhou, H. Li, Characteristics of Nanocrystalline Diamond Films on Titanium Surface and its Impact on the Proliferation and Adhesion of Cells, *Journal of Hard Tissue Biology.* 25 (2016) 6–14. <https://doi.org/10.2485/jhtb.25.6>.
- [25] S.A. Skoog, G. Kumar, J. Zheng, A.V. Sumant, P.L. Goering, R.J. Narayan, Biological evaluation of ultrananocrystalline and nanocrystalline diamond coatings, *J Mater Sci Mater Med.* 27 (2016) 187.
- [26] W. Jakubowski, G. Bartosz, P. Niedzielski, W. Szymanski, B. Walkowiak, Nanocrystalline diamond surface is resistant to bacterial colonization, *Diamond and Related Materials.* 13 (2004) 1761–1763.
- [27] J. Budil, P. Matyska Lišková, A. Artemenko, E. Ukrainsev, I. Gordeev, J. Beranová, I. Konopásek, A. Kromka, Anti-adhesive properties of nanocrystalline diamond films against *Escherichia coli* bacterium: Influence of surface termination and cultivation medium, *Diamond and Related Materials.* 83 (2018) 87–93.
- [28] O. Medina, J. Nocua, F. Mendoza, R. Gómez-Moreno, J. Ávalos, C. Rodríguez, G. Morell, Bactericide and bacterial anti-adhesive properties of the nanocrystalline diamond surface, *Diamond and Related Materials.* 22 (2012) 77–81.
- [29] A. Rifai, N. Tran, P. Reineck, A. Elbourne, E. Mayes, A. Sarker, C. Dekiwadia, E.P. Ivanova, R.J. Crawford, T. Ohshima, B.C. Gibson, A.D. Greentree, E. Pirogova, K. Fox, Engineering the Interface: Nanodiamond Coating on 3D-Printed Titanium Promotes Mammalian Cell Growth and Inhibits *Staphylococcus aureus* Colonization, *ACS Appl Mater Interfaces.* 11 (2019) 24588–24597.
- [30] A. Ahnood, H. Meffin, D.J. Garrett, K. Fox, K. Ganesan, A. Stacey, N.V. Apollo, Y.T. Wong, S.G. Lichter, W. Kentler, O. Kavehei, U. Greferath, K.A. Vessey, M.R. Ibbotson, E.L. Fletcher, A.N. Burkitt, S. Praver, Diamond Devices for High Acuity Prosthetic Vision, *Adv Biosyst.* 1 (2017) e1600003. <https://doi.org/10.1002/adbi.201600003>.
- [31] B. Majhy, P. Priyadarshini, A.K. Sen, Effect of surface energy and roughness on cell adhesion and growth - facile surface modification for enhanced cell culture, *RSC Adv.* 11 (2021) 15467–15476.
- [32] R.G. Richards, The effect of surface roughness on fibroblast adhesion in vitro, *Injury.* 27 (1996) S/C38-S/C43.
- [33] M.L. Terranova, Key Challenges in Diamond Coating of Titanium Implants: Current Status and Future Prospects, *Biomedicines.* 10 (2022) 3149.

- [34] A. Zareidoost, M. Yousefpour, B. Ghaseme, A. Amanzadeh, The relationship of surface roughness and cell response of chemical surface modification of titanium, *J Mater Sci Mater Med.* 23 (2012) 1479–1488.
- [35] D. Dekkar, Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications, Thèse de doctorat, Paris 13, 2020.
- [36] P.B. van Wachem, T. Beugeling, J. Feijen, A. Bantjes, J.P. Detmers, W.G. van Aken, Interaction of cultured human endothelial cells with polymeric surfaces of different wettabilities, *Biomaterials.* 6 (1985) 403–408.
- [37] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Falentin-Daudré, O. Brinza, R. Issaoui, J. Achard, Investigation of a distributed antenna array microwave system for the three-dimensional low-temperature growth of nanocrystalline diamond films, *Diamond and Related Materials.* 94 (2019) 28–36.
- [38] A. Schade, S.M. Rosiwal, R.F. Singer, Influence of surface topography of HF-CVD diamond films on self-mated planar sliding contacts in dry environments, *Surface and Coatings Technology.* 201 (2007) 6197–6205.
- [39] A.M. Kovalchenko, J.W. Elam, A. Erdemir, J.A. Carlisle, O. Auciello, J.A. Libera, M.J. Pellin, D.M. Gruen, J.N. Hryn, Development of ultrananocrystalline diamond (UNCD) coatings for multipurpose mechanical pump seals, *Wear.* 270 (2011) 325–331.
- [40] T.D.B. Jacobs, K.E. Ryan, P.L. Keating, D.S. Grierson, J.A. Lefever, K.T. Turner, J.A. Harrison, R.W. Carpick, The Effect of Atomic-Scale Roughness on the Adhesion of Nanoscale Asperities: A Combined Simulation and Experimental Investigation, *Tribol Lett.* 50 (2013) 81–93.
- [41] K.E. Ryan, P.L. Keating, T.D.B. Jacobs, D.S. Grierson, K.T. Turner, R.W. Carpick, J.A. Harrison, Simulated Adhesion between Realistic Hydrocarbon Materials: Effects of Composition, Roughness, and Contact Point, *Langmuir.* 30 (2014) 2028–2037.
- [42] M. Alcaide, S. Papaioannou, A. Taylor, L. Fekete, L. Gurevich, V. Zachar, C.P. Pennisi, Resistance to protein adsorption and adhesion of fibroblasts on nanocrystalline diamond films: the role of topography and boron doping, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine.* 27 (2016).
- [43] B. Baudrillart, F. Bénédic, Th. Chauveau, A. Bartholomot, J. Achard, Nanocrystalline diamond films grown at very low substrate temperature using a distributed antenna array microwave process: Towards polymeric substrate coating, *Diamond and Related Materials.* 75 (2017) 44–51.
- [44] A. Casadebaigt, Etude de l'oxydation à chaud d'échantillons en alliage TA6V élaborés par fabrication additive. Conséquences sur les propriétés mécaniques., Thèse de doctorat, Toulouse, INPT, 2020.
- [45] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica.* 22 (1967) 151–152.
- [46] B. Baudrillart, F. Bénédic, O. Brinza, T. Bieber, T. Chauveau, J. Achard, A. Gicquel, Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Physica Status Solidi (a).* 212 (2015) 2611–2615.
- [47] M. Hasegawa, J. Liu, K. Okuda, M. Nunobiki, Calculation of the fractal dimensions of machined surface profiles, *Wear.* 192 (1996) 40–45.
- [48] J. Lopez, G. Hansali, H. Zahouani, J.C. Le Bosse, T. Mathia, 3D fractal-based characterisation for engineered surface topography, *International Journal of Machine Tools and Manufacture.* 35 (1995) 211–217.
- [49] A. Thomas, Microhardness Measurement as a Quality Control Technique for Thin, Hard Coatings, *Surface Engineering.* 3 (1987) 117–122.

- [50] A. Gambardella, G. Marchiori, M. Maglio, A. Russo, C. Rossi, A. Visani, M. Fini, Determination of the Spatial Anisotropy of the Surface MicroStructures of Different Implant Materials: An Atomic Force Microscopy Study, *Materials*. 14 (2021) 4803.
- [51] S. Mordo, V. Popravko, A. Barari, Study of the Effect of Coating Parameters and Substrates on 3D Surface Roughness in Diamond-Like-Carbon Coating Process, *IFAC Proceedings Volumes*. 46 (2013) 1861–1866.
- [52] H.-S. Zhang, J.L. Endrino, A. Anders, Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver, *Applied Surface Science*. 255 (2008) 2551–2556.
- [53] A. Lerebours, P. Vigneron, S. Bouvier, A. Rassineux, M. Bigerelle, C. Egles, Additive manufacturing process creates local surface roughness modifications leading to variation in cell adhesion on multifaceted TiAl6V4 samples, *Bioprinting*. 16 (2019) e00054.
- [54] S.F. Lamolle, M. Monjo, S.P. Lyngstadaas, J.E. Ellingsen, H.J. Haugen, Titanium implant surface modification by cathodic reduction in hydrofluoric acid: Surface characterization and in vivo performance, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 88A (2009) 581–588.
- [55] K.S. Chan, M. Koike, T. Okabe, Modeling wear of cast Ti alloys, *Acta Biomaterialia*. 3 (2007) 383–389.
- [56] G.D. Revankar, R. Shetty, S.S. Rao, V.N. Gaitonde, Analysis of surface roughness and hardness in ball burnishing of titanium alloy, *Measurement*. 58 (2014) 256–268.
- [57] Y. Xia, M. Bigerelle, J. Marteau, P.-E. Mazeran, S. Bouvier, A. Iost, Effect of surface roughness in the determination of the mechanical properties of material using nanoindentation test, *Scanning*. 36 (2014)
- [58] F. Javier Gil, J.A. Planell, A. Padrós, C. Aparicio, The effect of shot blasting and heat treatment on the fatigue behavior of titanium for dental implant applications, *Dental Materials*. 23 (2007) 486–491.
- [59] V.S. Veerasamy, H.A. Luten, R.H. Petrmichl, S.V. Thomsen, Diamond-like amorphous carbon coatings for large areas of glass, *Thin Solid Films*. 442 (2003) 1–10.
- [60] H.-W. Ko, C.K. Chen, C.-H.J. Liu, Optical scattering of diamond films, *Diamond and Related Materials*. 5 (1996) 861–865.
- [61] O.A. Williams, M. Daenen, J. D’Haen, K. Haenen, J. Maes, V.V. Moshchalkov, M. Nesládek, D.M. Gruen, Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 15 (2006) 654–658.
- [62] T.-S. Yang, J.-Y. Lai, C.-L. Cheng, M.-S. Wong, Growth of faceted, ballas-like and nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar MPCVD, *Diamond and Related Materials*. 10 (2001) 2161–2166.
- [63] D.M. Gruen, NANOCRYSTALLINE DIAMOND FILMS, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1999) 211–259.
- [64] Y. Liou, A. Inspektor, D. Knight, R. Weimer, D. Pickrell, A.R. Badzian, R. Messier, Low Temperature Diamond Deposition On Glass, in: A. Feldman, S. Holly (Eds.), San Diego, 1990: p. 12.
- [65] X. Zhang, Y. Cui, X. Liu, T. Sui, C. Ji, D. Zhang, Wettability modulation of nano-crystalline diamond films via in-situ CVD process, *Surface and Coatings Technology*. 375 (2019) 681–687.
- [66] B. Baudrillart, A.S.C. Nave, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, J.H. van Helden, J. Röpcke, J. Achard, Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study, *Diamond and Related Materials*. 71 (2017) 53–62.
- [67] D. Barbosa, P. Barreto, V. Ribas, V. Trava-Airoldi, E. Corat, Diamond Nanostructures Growth, in: 2011: pp. 59–78.
- [68] M.R. Irshidat, M.H. Al-Saleh, S. Sanad, Effect of Nanoclay on Expansive Potential of Cement Mortar due to Alkali-Silica Reaction, *MJ*. 112 (2015) 801–808.

- [69] B. Baudrillart, F. Bénédic, A.S. Melouani, F.J. Oliveira, R.F. Silva, J. Achard, Low-temperature deposition of nanocrystalline diamond films on silicon nitride substrates using distributed antenna array PECVD system, *Physica Status Solidi (a)*. 213 (2016) 2575–2581.
- [70] D. Dekkar, F. Bénédic, C. Floer, S. Hage-Ali, O. Brinza, J. Achard, O. Elmazria, Study of Low Temperature Deposition of Nanocrystalline Diamond Films on ZnO/LiNbO₃ Layered Structures Suitable for Waveguiding Layer Acoustic Wave Devices, *Physica Status Solidi (a)*. 215 (2018) 1800251.
- [71] A.S. Hassanien, A. Akl, I.M. El Radaf, Comparative Studies for Determining the Optical Band-gap Energy of the Novel Polycrystalline Thin ZnGa₂S₄ Films Sprayed at Different Film Thicknesses, 2021.
- [72] D.C. Look, J.H. Leach, On the accurate determination of absorption coefficient from reflectance and transmittance measurements: Application to Fe-doped GaN, *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 34 (2016) 04J105.
- [73] J. Tauc, Optical Properties of Amorphous Semiconductors, in: J. Tauc (Ed.), *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Springer US, Boston, MA, 1974: pp. 159–220.
- [74] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi (b)*. 15 (1966) 627–637.
- [75] S.K. Suram, P.F. Newhouse, J.M. Gregoire, High Throughput Light Absorber Discovery, Part 1: An Algorithm for Automated Tauc Analysis, *ACS Comb. Sci.* 18 (2016) 673–681.
- [76] K. Tsugawa, M. Ishihara, J. Kim, M. Hasegawa, Y. Koga, Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*. 16 (2006) 14.
- [77] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, V. Vorlicek, M. Vanecek, M. Michalka, Investigation of nanocrystalline diamond films grown on silicon and glass at substrate temperature below 400 °C, *Diamond and Related Materials*. 16 (2007) 744–747.
- [78] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, Z. Polackova, M. Vanecek, Growth of nanocrystalline diamond films deposited by microwave plasma CVD system at low substrate temperatures, *Physica Status Solidi (a)*. 203 (2006) 3011–3015.
- [79] Z.G. Hu, P. Hess, Optical constants and thermo-optic coefficients of nanocrystalline diamond films at 30–500°C, *Applied Physics Letters*. 89 (2006) 081906.
- [80] P. Achatz, J.A. Garrido, M. Stutzmann, O.A. Williams, D.M. Gruen, A. Kromka, D. Steinmüller, Optical properties of nanocrystalline diamond thin films, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 101908.
- [81] O.A. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 621–640.
- [82] V. Ralchenko, S. Pimenov, V. Konov, A. Khomich, A. Saveliev, A. Popovich, I. Vlasov, E. Zavedeev, A. Bozhko, E. Loubnin, R. Khmel'nitskii, Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties, *Diamond and Related Materials*. 16 (2007) 2067–2073.
- [83] L. Wang, J. Liu, L. Ren, Q. Su, W. Shi, Y. Xia, Effect of carbon concentration on the optical properties of nanocrystalline diamond films deposited by hot-filament chemical vapor deposition method, *J Nanosci Nanotechnol.* 8 (2008) 2534–2539.
- [84] M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne, H.J. Fecht, M. Łojkowski, W. Świążkowski, W. Łojkowski, Patterned hydrophobic and hydrophilic surfaces of ultra-smooth nanocrystalline diamond layers, *Applied Surface Science*. 390 (2016) 526–530.
- [85] L. Ostrovskaya, V. Perevertailo, V. Ralchenko, A. Dementjev, O. Loginova, Wettability and surface energy of oxidized and hydrogen plasma-treated diamond films, *Diamond and Related Materials*. 11 (2002) 845–850.

Chapitre IV. Synthèse de films de diamant polycristallin et monocristallin

Dans cette partie, nous allons étendre l'utilisation du réacteur à plasmas micro-ondes distribués à la croissance de diamant polycristallin (DPC) et de diamant monocristallin (DMC). Cette étude consiste donc en une exploration et optimisation des différents paramètres d'entrée du réacteur (température du substrat, pression, position du porte-substrat, composition de mélanges gazeux...) afin d'obtenir les deux formes de diamant.

Afin de déterminer une fenêtre de conditions expérimentales permettant d'obtenir des films de DPC de bonne qualité, nous commençons par étudier la possibilité de synthétiser cette forme de diamant dans un mélange conventionnel H_2/CH_4 avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, en faisant varier la concentration du méthane dans le mélange et la position du porte-substrat, avant de lancer la croissance dans le mélange classique $H_2/CH_4/CO_2$ utilisé pour la synthèse du DNC dans Plasmodie, et de mener une étude paramétrique en fonction de la température du substrat et de la pression dans l'enceinte. L'influence de ces différentes conditions de croissance sur les propriétés morphologiques et structurales des films déposés sera examinée afin de mieux comprendre leurs rôles dans le mécanisme de croissance.

Après détermination préalable de conditions expérimentales optimales permettant d'aboutir à la croissance de films de DPC, celles-ci seront utilisées pour étudier la croissance homoépitaxiale sur des substrats en diamant. Un travail d'optimisation sera ensuite conduit en évaluant, dans un premier temps, l'effet conjugué de la température du substrat et de la concentration du CO_2 , source d'espèces oxygénées de gravure, dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$, et dans un second temps, l'effet conjugué de la température du substrat et de la concentration de O_2 en travaillant avec le mélange $H_2/CH_4/O_2$.

IV.1 Croissance de films de diamant polycristallin

IV.1.1 Croissance dans le mélange H_2/CH_4 : influence de la concentration de CH_4 et de la distance aux sources

La croissance de films de DPC produits par procédés CVD conventionnels est généralement réalisée dans des mélanges conventionnels composés de dihydrogène et de méthane. La concentration en méthane est déterminante pour l'optimisation de la vitesse de

croissance car elle influence la quantité de précurseurs carbonés et leur sursaturation à la surface nécessaire pour la croissance.

De même, la concentration en méthane a une incidence majeure sur le paramètre de croissance α qui conditionne le comportement morphologique des cristaux qui forment les films de DPC au cours de la croissance.

En vue de cerner l'ensemble des conditions de croissance qui permettraient le dépôt de diamant polycristallin dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, nous commençons donc par aborder l'influence de la concentration en CH_4 sur les caractéristiques des films déposés dans un mélange composé uniquement de H_2/CH_4 comme celui utilisé dans les réacteurs micro-ondes conventionnels à cavité résonnante.

IV.1.1.1 Conditions expérimentales

Nous fixons la puissance micro-onde injectée à 3 kW, la pression de dépôt à 0.35 mbar, la température du substrat à 700 °C et la durée de croissance à 5 heures. Les films sont déposés dans un mélange composé de H_2/CH_4 avec un débit total de 50 sccm avec une teneur en CH_4 de 1.2, 2.4, 5 et 7 %. Les substrats de silicium sont carrés et font quelques cm^2 de surface. Pour sonder l'effet de la distance entre le porte-substrat et les sources micro-ondes sur les caractéristiques des films de diamant dans le mélange H_2/CH_4 , l'étude de l'influence de la teneur en méthane est réalisée dans un premier temps à 10 cm, une deuxième série de dépôts est réalisée dans les mêmes conditions de croissance à 7 cm.

IV.1.1.2 Influence de la concentration en méthane à 10 cm

La Figure IV.1 présente l'évolution de la vitesse de croissance en fonction de la teneur en CH_4 obtenue à 10 cm des sources micro-ondes. Les valeurs tracées sont des moyennes des mesures d'épaisseurs obtenues par réflectométrie sur toute la surface de l'échantillon divisées par le temps de la croissance. Les échantillons présentent un profil d'épaisseur globalement homogène.

Nous nous apercevons que l'augmentation de la concentration en méthane de 1.2 à 7 % conduit à une augmentation de la vitesse de croissance de 34 nm.h^{-1} à 52 nm.h^{-1} . Cette tendance à l'augmentation de la vitesse de dépôt est évidente et en accord avec le mécanisme de Harris *et al.* [1]. En effet, pour des mélanges gazeux composés d'une faible concentration de CH_4 dans H_2 , la vitesse de croissance dépend principalement de $[\text{CH}_3]$, liée linéairement à la concentration du CH_4 par la relation de pseudo-équilibre [2] :

$$[\text{CH}_3] = \frac{[\text{H}][\text{CH}_4]}{[\text{H}_2]} \quad (\text{IV.1})$$

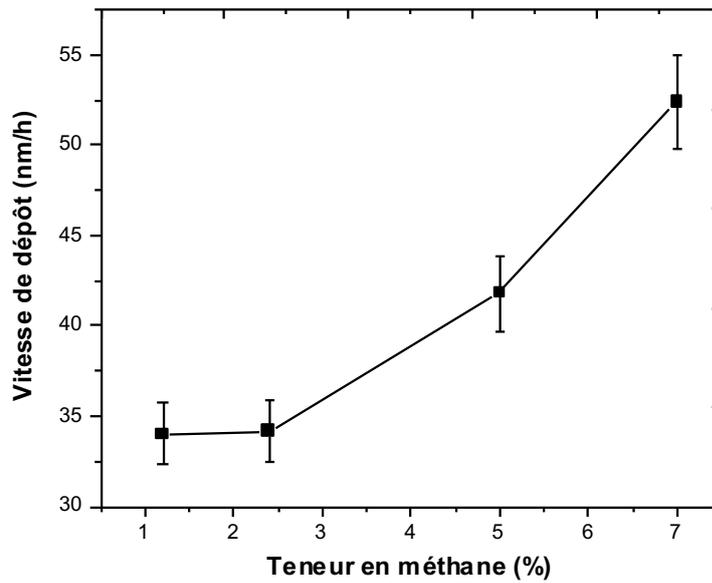


Figure IV.1: Évolution de la vitesse de croissance des films déposés dans le mélange H_2/CH_4 en fonction de la concentration en méthane pour une distance source-substrat de 10 cm.

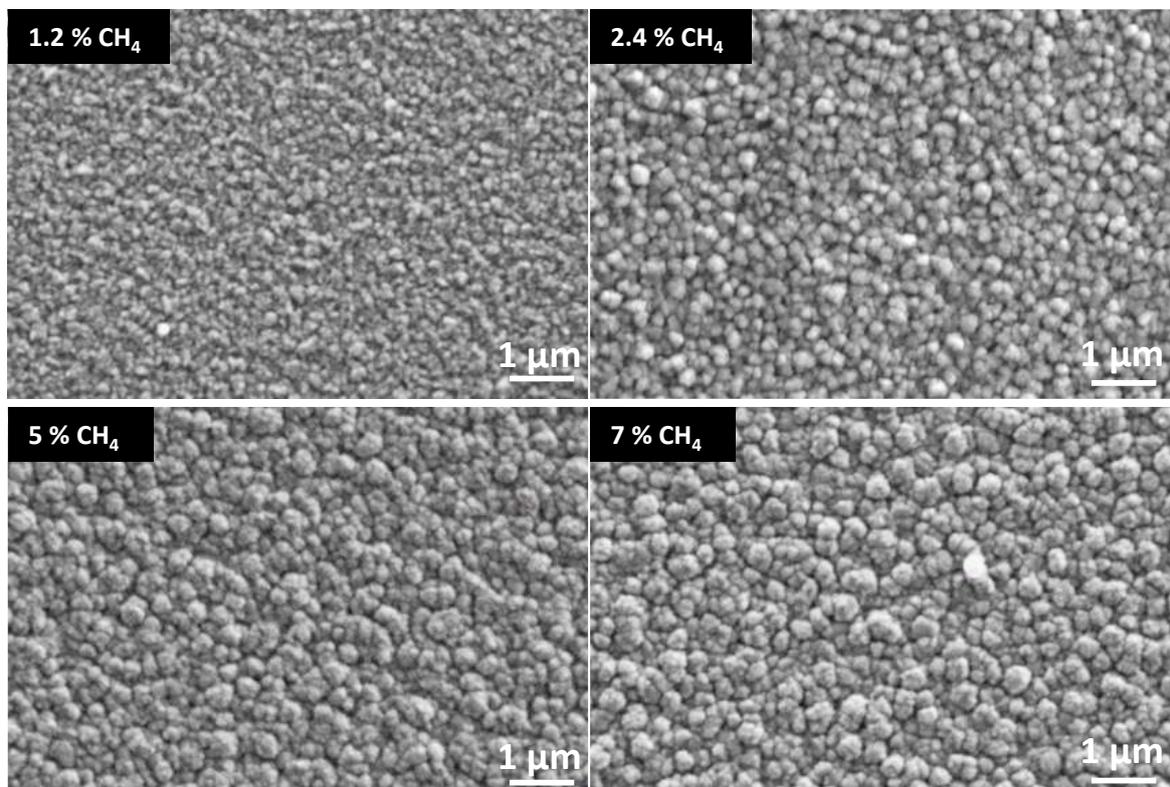


Figure IV.2: Évolution de la morphologie de surface des films dans le mélange H_2/CH_4 en fonction de la concentration en méthane à 10 cm des sources.

Les morphologies de surface des films, en fonction de la concentration en méthane dans le mélange gazeux à 10 cm, sont présentées dans la Figure IV.2.

Les images MEB des échantillons montrent des films continus présentant une morphologie de type « ballas-like » composée d'agrégats et caractéristique d'un mode de croissance par germination secondaire. Nous remarquons que la taille des agrégats augmente lorsque la concentration en méthane passe de 1.2 à 7 % mais qu'il n'y a pas d'apparition de cristaux facettés caractéristiques de DPC dans les conditions étudiées.

À partir des spectres Raman des films déposés en fonction de la concentration en méthane (Figure IV.3), nous notons, pour une teneur en méthane supérieure à 2.4 %, la présence du pic diamant à 1332 cm^{-1} , dont la FWHM diminue lorsque la teneur en CH_4 augmente. Nous mesurons une FWHM de 20 cm^{-1} pour 5 % de CH_4 et de 15 cm^{-1} pour 7 % de CH_4 . Pour une teneur en CH_4 inférieure ou égale à 2.4 %, il n'est pas possible de déterminer la largeur à mi-hauteur du pic diamant, car celui-ci est très peu visible.

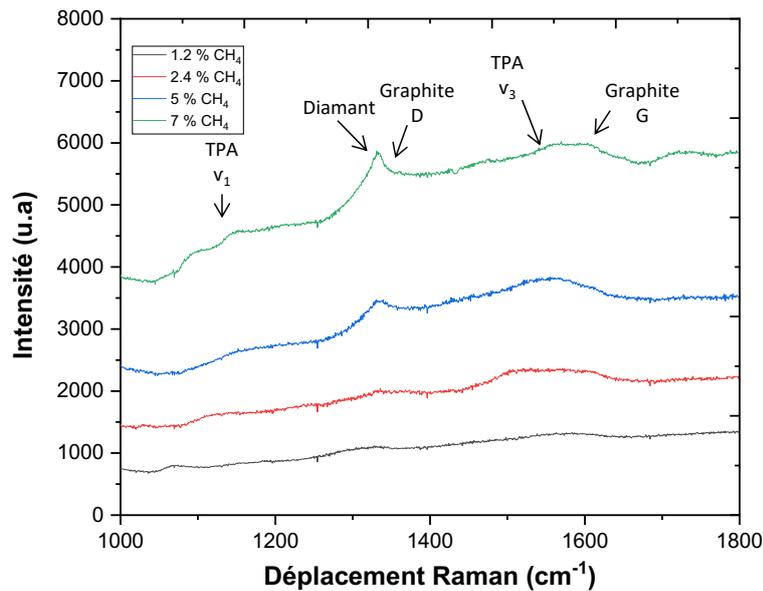


Figure IV.3: Spectres Raman des films déposés à une distance de 10 cm des sources dans le mélange H_2/CH_4 avec 1.2 %, 2.4 %, 5 % et 7 % de CH_4 .

L'accroissement de l'intensité du pic diamant observé quand la teneur en méthane augmente peut être assigné à l'augmentation de la taille des grains qui induit une baisse de la quantité des joints de grains [3,4], conduisant ainsi à l'augmentation de phases sp^3 . Cela est cohérent avec la diminution de la FWHM. Les spectres Raman révèlent également la présence des différents pics correspondant à des phases non-diamant tel que le TPA, et les bandes D et

G du graphite, caractéristiques du diamant nanocristallin, ce qui est en accord avec les observations MEB. L'ensemble de ces caractéristiques indique que la nature des films obtenus est nanocristalline.

La structure polycristalline du diamant n'étant obtenue, d'autres conditions opératoires caractérisées par un taux de germination secondaire plus faible doivent donc être envisagées.

IV.1.1.3 Influence de la concentration en méthane à 7cm

Une étude de l'influence de la position du porte-substrat sur les caractéristiques des films de DNC synthétisés avec le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, réalisée par Baudrillart *et al.* [5] a permis de constater que, pour une pression donnée, une diminution de la distance entre le substrat et les sources micro-ondes entraîne une transition de la structure nanocristalline à la structure microcristalline. Celle-ci se manifeste par une évolution de la morphologie de surface granulaire de type « ballas-like » à une morphologie de surface composée de cristallites plus ou moins facettées. La position du substrat par rapport aux sources micro-ondes est donc un paramètre aussi important que les autres paramètres de dépôt pour le contrôle de la nature et de la qualité des films de diamant synthétisés avec le réacteur DAA. Pour étudier l'effet de la position du porte substrat sur la morphologie de surface de films de diamant dans un mélange H_2/CH_4 , nous effectuons une seconde série de dépôts dans les mêmes conditions que la série précédente, en faisant varier la concentration en CH_4 dans le mélange gazeux H_2/CH_4 et en diminuant la distance entre le porte-substrat et les sources à 7 cm.

La Figure IV.4 montre la variation de la vitesse de croissance des films élaborés à 7 cm des sources en fonction de la concentration en méthane.

À 7 cm des sources, nous observons une tendance d'évolution de vitesse de croissance similaire à celle obtenue à 10 cm. La vitesse de croissance augmente de 28 nm.h^{-1} à 54 nm.h^{-1} lorsque la teneur en méthane augmente de 1.2 à 7 %. Bien que la différence ne soit pas très significative, les vitesses de dépôt obtenues à 7 cm à faible concentration en CH_4 (1.2-2.4 %) sont légèrement inférieures à celles mesurées à 10 cm.

La morphologie de surface (Figure IV.5) obtenue pour les films déposés à 7 cm à une concentration de méthane inférieure à 7 % est semblable à celle observée à 10 cm et ne fait apparaître que des agglomérats de type « ballas-like » caractéristiques des films de DNC. Contrairement à la série d'échantillons réalisée à 10 cm des sources, la taille des agglomérats des films déposés à 7 cm des sources ne présente pas d'évolution notable avec l'augmentation de la teneur en CH_4 . L'échantillon synthétisé à 7 % de CH_4 n'a pas pu être visualisé par MEB

suite à une délamination complète du film déposé quelques jours après le dépôt, ce qui montre que dans ces conditions les contraintes dans les couches sont très importantes.

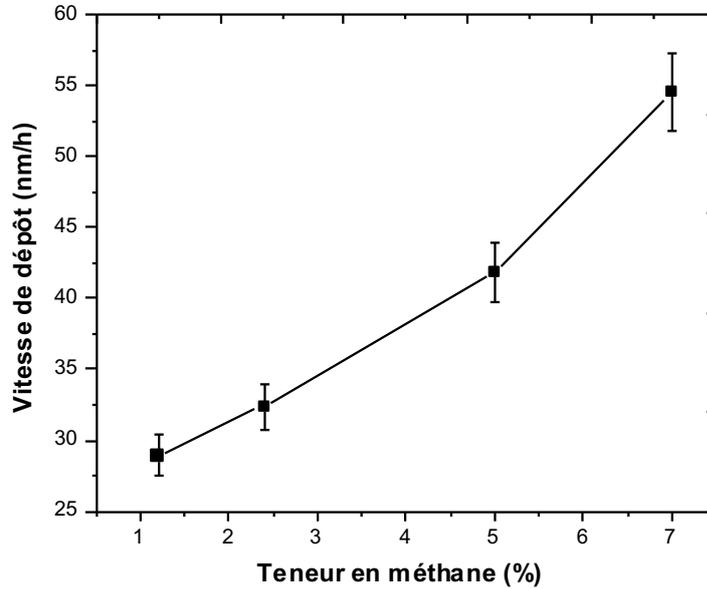


Figure IV.4: Évolution de la vitesse de croissance des films déposés dans le mélange H_2/CH_4 en fonction de la concentration en méthane à 7 cm des sources.

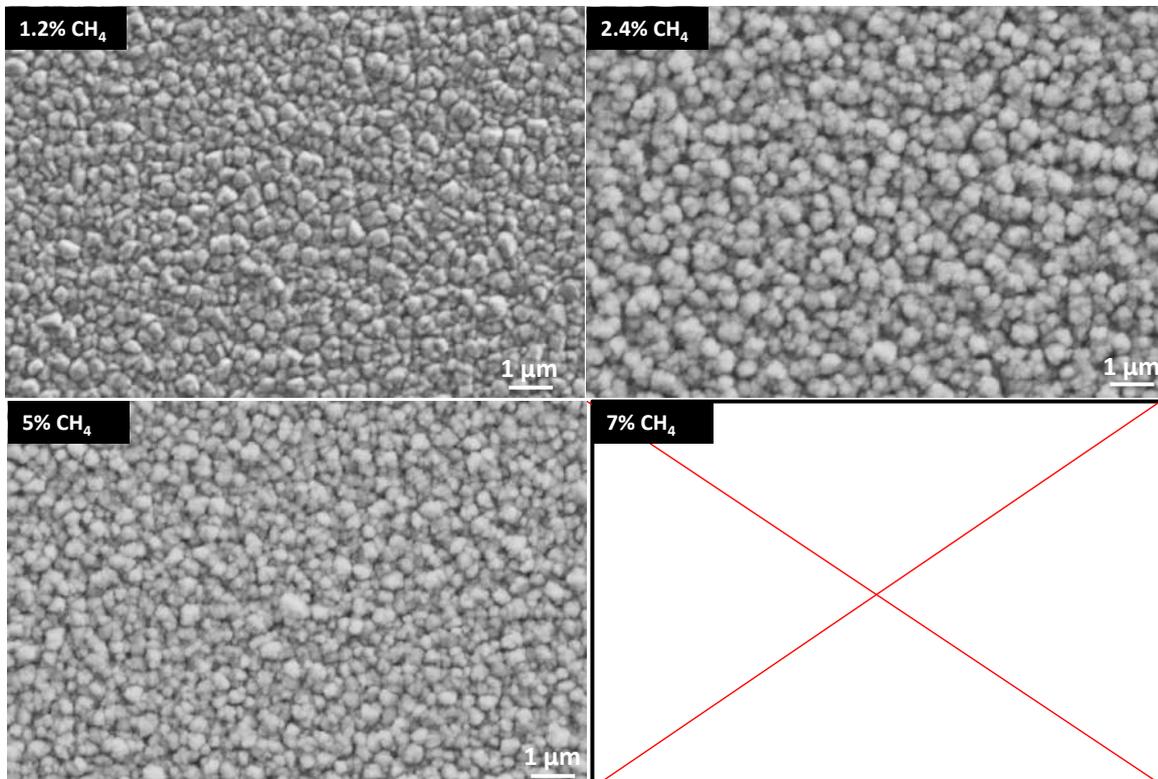


Figure IV.5 : Evolution de la morphologie de surface des films dans le mélange H_2/CH_4 en fonction de la concentration en méthane à 7 cm des sources.

La nature nanocristalline des films, quelle que soit la teneur en CH_4 , observée à 7 cm des sources, indique que cette position est le siège d'une forte germination secondaire dans le cas d'un mélange gazeux composé de H_2/CH_4 . Ce résultat est contradictoire avec les travaux antérieurs de Baudrillart *et al.* [5] qui ont observé une diminution de la germination secondaire pour des distances plus proches des sources micro-ondes dans le cas d'un mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$. Cela met donc en évidence l'importance des espèces oxygénées amenées par le CO_2 pour l'élimination des phases sp^2 et la stabilisation de la surface en croissance. Une diminution drastique de la teneur en CH_4 , dans des gammes bien inférieures au taux de 1.2 % habituellement utilisé, devrait permettre toutefois de retrouver la morphologie microcristalline mais avec des vitesses de croissance beaucoup plus faibles.

Les spectres Raman des films déposés à 7 cm, présentés dans la Figure IV.6, mettent en évidence les contributions caractéristiques de films de DNC. Pour l'ensemble des échantillons le pic Raman à 1332 cm^{-1} n'est pas clairement visible et seules les bandes D et G du graphite et les bandes du TPA à 1150 et 1480 cm^{-1} , caractéristiques du DNC, sont observables. Nous soulignons également que ces bandes deviennent plus importantes pour les teneurs en CH_4 les plus élevées, ce qui témoigne d'une dégradation de la pureté des films.

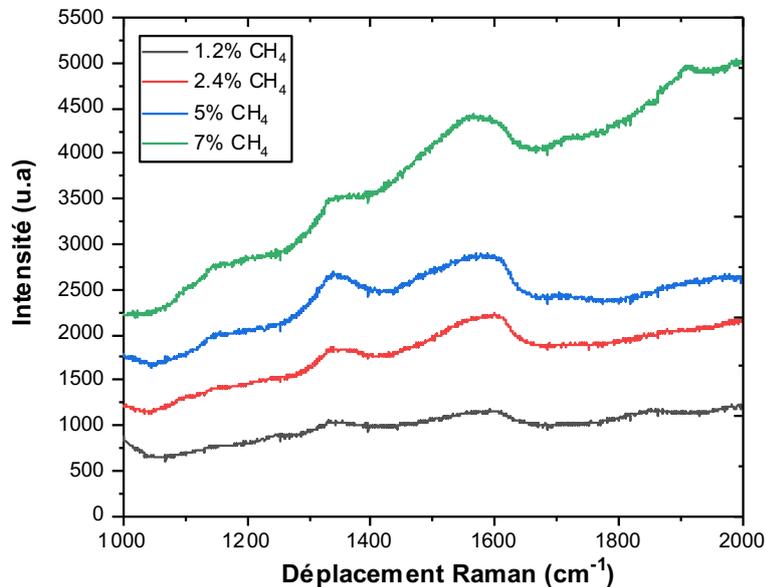


Figure IV.6: Spectres Raman des films déposés à une distance de 7 cm des sources dans le mélange H_2/CH_4 avec 1.2 %, 2.4 %, 5 % et 7 % de CH_4 .

L'intensification des contributions graphitiques peut être associée à l'augmentation de la teneur en méthane dans le mélange gazeux qui, en plus d'augmenter les concentrations absolues des espèces nécessaires pour favoriser la nucléation du diamant, conduit aussi à une

augmentation des espèces C_2H_y qui favorisent la formation de phases non-diamant et leur incorporation au niveau des joints des grains dans les films [6,7]. Ceci semble cohérent avec les observations de la morphologie de surface et explique la délamination du film déposé avec 7 % de CH_4 qui peut être liée à des contraintes générées par un taux élevé de carbone non-diamant dans le film. Des travaux portant sur la variation des contraintes résiduelles dans les films minces de diamant en fonction de la teneur en CH_4 ont en effet montré que pour des concentrations élevées de CH_4 , l'augmentation du carbone non-diamant donne lieu à une forte concentration de contraintes de compression [8–12].

Ainsi, dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, nous n'obtenons pas de films de diamant polycristallin avec le mélange usuel H_2/CH_4 dans les conditions expérimentales étudiées. Cela confirme le rôle crucial que joue le CO_2 dans la chimie du plasma et les mécanismes de gravure par la formation d'espèces oxygénées nécessaires à l'amélioration de la pureté et de la qualité cristalline des films. La suite de l'étude a donc été réalisée en mélange $H_2/CH_4/CO_2$. Par ailleurs, nous avons vu que la diminution de la distance entre le porte-substrat et les sources à 7 cm n'apporte pas d'amélioration en termes de vitesse de croissance ou de morphologie de surface. Une distance de 10 cm, pour laquelle des vitesses de dépôt plus élevées sont atteintes, a donc été choisie pour les expériences visant à montrer la faisabilité et à optimiser la synthèse de films de DPC.

IV.1.2 Croissance dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$

IV.1.2.1 Conditions expérimentales

Pour cette étude, nous utilisons une puissance micro-onde injectée de 3 kW, un mélange gazeux composé de 96.5 % de H_2 , 2.5 % de CH_4 , et 1 % de CO_2 , avec un débit total de 50 sccm, et une position du porte-substrat de 10 cm par rapport aux sources plasma. Les croissances sont réalisées pendant une durée de 5 heures.

L'influence de la température du substrat sur la morphologie de surface, la microstructure et la vitesse de croissance des films, est étudiée pour des valeurs de 400 à 810 °C. Après détermination d'une température de substrat optimale, une seconde étude est réalisée en faisant varier la pression dans l'enceinte entre 0.25 à 0.45 mbar afin de compléter l'étude paramétrique visant à déterminer une plage de conditions expérimentales permettant de déposer des films de DPC.

IV.1.2.2 Influence de la température

La température du substrat est un paramètre clé dans le procédé de dépôt de diamant par CVD. Outre l'augmentation de la vitesse de croissance, une augmentation de ce paramètre est favorable à l'amélioration de la qualité du diamant déposé [13]. Pour synthétiser des films de DPC de bonne qualité avec une morphologie facettée et sans germination secondaire, il est nécessaire que la température du substrat soit suffisamment élevée ($> 700\text{ °C}$), pour augmenter la fréquence des processus d'adsorption-désorption et la probabilité d'incorporation du CH_3 en surface. En effet, une température de substrat inférieure à 700 °C favorise un mécanisme de croissance par germination secondaire [14–16].

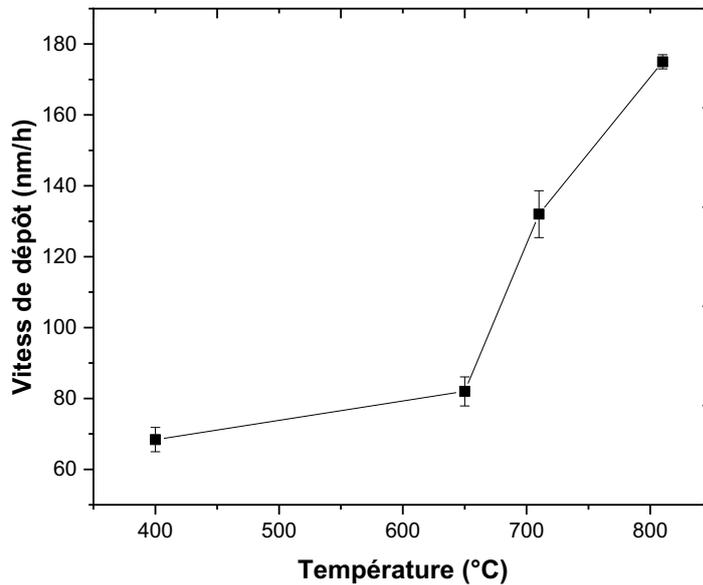


Figure IV.7: Évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat dans le mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{CO}_2$.

La Figure IV.7 montre la variation de la vitesse de croissance en fonction de la température du substrat. Nous constatons un accroissement de la vitesse de dépôt de $70\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ à $82\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ lorsque la température du substrat passe de 400 à 650 °C . La vitesse augmente ensuite de $82\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ pour 650 °C à $175\text{ nm}\cdot\text{h}^{-1}$ pour 810 °C .

Cette évolution de la vitesse de croissance en fonction de la température était prévisible [17–19] puisque vitesse de croissance et température de dépôt suivent hypothétiquement une loi d'Arrhenius formalisée par l'équation suivante :

$$G = G_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (\text{IV.2})$$

Où G est la vitesse de croissance, G_0 est une constante indépendante de la température et E_a , R et T sont l'énergie d'activation de la croissance, la constante des gaz parfaits et la température du substrat, respectivement.

L'énergie d'activation E_a a été déterminée pour la série d'échantillons considérée à partir du diagramme d'Arrhenius de la Figure IV.8. Il convient de noter que l'énergie d'activation estimée ici doit être comprise comme une énergie d'activation « apparente » associée à l'ensemble des processus de croissance (adsorption, désorption, gravure...) et non pas à une seule étape compte tenu du fait qu'il n'est pas possible de mettre en évidence une réaction dominante menant à la croissance du diamant.

Le diagramme d'Arrhenius de la vitesse de croissance entre 650 et 810°C présente deux régimes de croissance distincts, marqués par deux énergies d'activation apparentes différentes et séparés par une température de rupture de 710°C : entre 810 et 710 °C, l'énergie d'activation est de 6 kcal mol⁻¹, tandis qu'elle est de 14.5 kcal mol⁻¹ entre 710 et 650 °C.

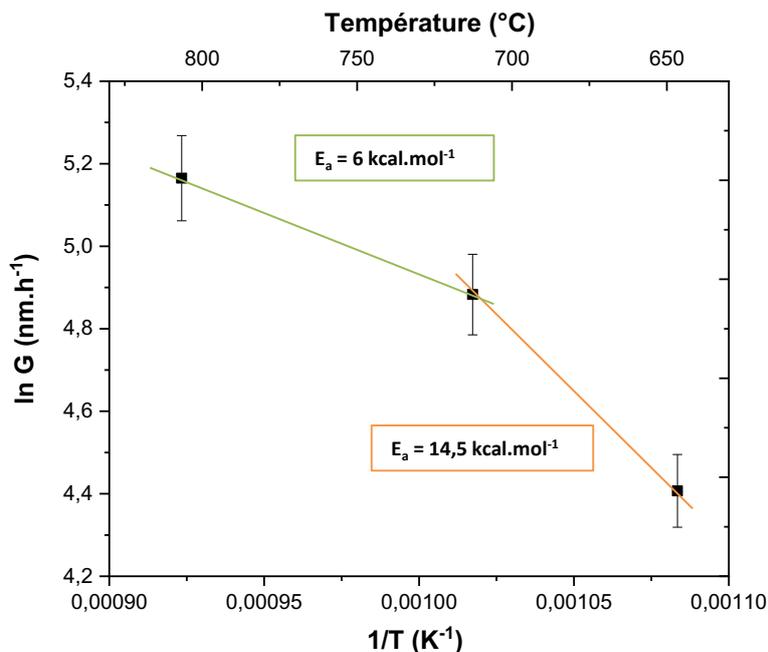


Figure IV.8: Représentation d'Arrhenius de la vitesse de croissance des films déposés dans le mélange H₂/CH₄/CO₂ pour les gammes de température de 650-810 °C.

L'énergie d'activation de 14.5 kcal.mol⁻¹ déterminée entre 650 et 710 °C est relativement faible par rapport à celles habituellement obtenues pour des films de DPC synthétisés avec le mélange gazeux standard H₂/CH₄ dans des réacteurs conventionnels (22-30 kcal mol⁻¹) [20–23]. Cette valeur est cependant supérieure aux énergies d'activation déterminées pour des films de DNC déposés dans le réacteur Plasmodie entre 300 et 600 °C [24], ainsi que pour les films DNC synthétisés avec les mélanges gazeux H₂/CH₄ et

$H_2/CH_4/Ar$ entre 500 et 900 °C, qui sont typiquement entre 6 et 9 kcal.mol⁻¹ [25–27]. L'énergie d'activation de 6 kcal.mol⁻¹ calculée ici entre 710 et 810 °C est quant à elle cohérente avec les valeurs reportées pour la croissance de DNC. Deux régimes de croissance différents pour la synthèse de films de diamant ont également été observés par plusieurs équipes [19,28,29]. Les différentes énergies d'activation constatées pour les deux régimes, à basse et à haute température de substrat, pourraient être liées à une transition d'un mécanisme de croissance à un autre, à deux groupes différents d'espèces actives de croissance, à la dominance de nouvelles faces cristallines, ou à une combinaison de ces facteurs.

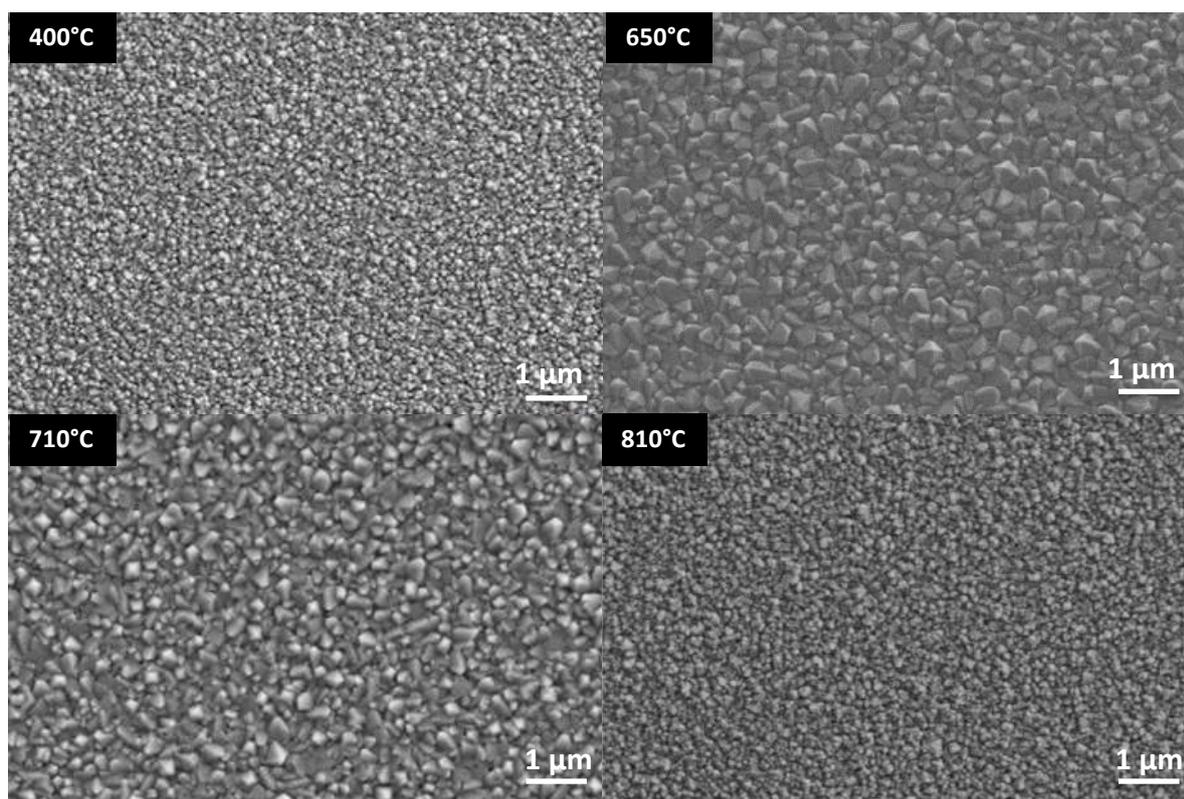


Figure IV.9: Évolution de la morphologie de surface des films déposés dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ en fonction de la température du substrat.

La Figure IV.9 présente les images MEB obtenues pour les différentes températures de substrat. Celles-ci montrent que lorsque de la température du substrat augmente de 400 à 650 °C, une transition brutale se produit pour la morphologie du film, passant d'une morphologie de type « ballas-like » caractéristique de diamant nanocristallin à une morphologie facettée, exempte de germination secondaire et composée de cristaux d'environ 500 nm avec une prédominance de facettes (111) associés à une morphologie de pyramides à base carrée qui témoigne d'une texture naissante selon la direction $\langle 100 \rangle$. En augmentant encore la température, la morphologie du film se dégrade progressivement pour laisser place à une morphologie de DNC à 810 °C. Cette transition de morphologie de surface est en bon

accord avec les deux régimes de croissance révélés précédemment à travers la détermination de l'énergie d'activation.

L'obtention d'une morphologie de diamant polycristallin est généralement observée à des températures de surface élevées, typiquement supérieures à 800 °C, dans les procédés CVD conventionnels, notamment dans les cavités micro-onde en mélange H₂/CH₄ [30,31]. L'obtention de cette morphologie à une température significativement plus basse (650 °C), dans le cas du réacteur à plasmas micro-ondes distribués, est probablement imputable à la présence d'oxygène atomique O dans le mélange gazeux H₂/CH₄/CO₂. Une étude théorique des limites thermodynamiques de la température du substrat pour la croissance de diamant par procédé CVD pour deux systèmes C-H et C-H-O a montré que, dans ce dernier cas, la limite thermodynamique peut diminuer jusqu'à la température ambiante [32]. Une morphologie de diamant polycristallin avec des cristallites de 350 à 400 nm de taille a été reportée par Izak *et al.* à une température de substrat de 680 °C, dans un système à antennes linéaires fonctionnant avec le même mélange réactionnel que le nôtre à 2.5 kW [28]. L'émergence de la germination secondaire pour les températures de substrat supérieures à 650 °C, alors que les films de DPC sont généralement stables dans ces conditions de températures de dépôt, peut être corrélée à une augmentation importante de sites de croissance ouverts (liaisons pendantes) suite à une abstraction excessive d'hydrogène atomique en surface à haute température de substrat [33]. En effet, il est nécessaire que la température du substrat soit assez élevée pour augmenter le taux de réaction en surface et mener à un nombre suffisant de sites réactifs pour activer la croissance des cristaux et pour la faire perdurer. Toutefois, un nombre très élevé de sites de croissance augmente la probabilité d'avoir deux sites de nucléation adjacents, ce qui peut conduire à une restructuration de la surface et entraîner éventuellement la formation de défauts en raison de la perturbation de la symétrie du réseau cristallin [34]. Ces défauts constitueraient les sièges idéaux de phénomènes de renucléation et pourraient finalement conduire à la dégradation de la qualité des films de DPC. Dans le cas du réacteur à plasmas micro-ondes distribués, la probabilité de survenue de ce phénomène est encore accrue par la présence d'oxygène atomique O, qui participe à l'abstraction de l'hydrogène à la surface du diamant en croissance [27]. De plus, les faces (111) présentes majoritairement à la surface du film de DPC sont connues pour être sujettes à la formation de défauts structuraux non-épitaxiés [35] qui peuvent altérer la qualité des films, notamment dans des conditions qui favorisent la croissance de phases graphitiques, qui, dans le cas de cette étude, a lieu à des températures de substrat supérieures à 650 °C.

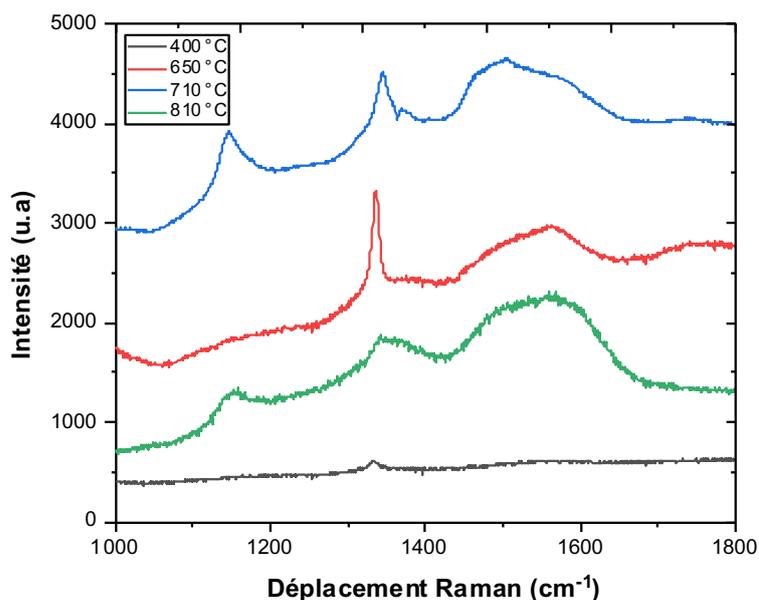


Figure IV.10: Spectres Raman des films déposés dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ à une température de substrat de 400, 650, 710 et 810 °C.

Les spectres Raman des échantillons déposés à différentes températures sont reportés sur la Figure IV.10. Nous remarquons qu'en plus des bande D et G du graphite à 1350 et 1590 cm^{-1} , respectivement, le film déposé à 650 °C présente un pic diamant intense et étroit à 1332 cm^{-1} , avec une FWHM de 7.1 cm^{-1} , dont la valeur est relativement faible comparée aux valeurs mesurées pour des films de DNC (15-20 cm^{-1}) habituellement synthétisés dans Plasmodie à basse température (< 400 °C) et plus proches des valeurs de FWHM rapportées pour des films de DPC qui sont généralement dans un intervalle de 5 à 10 cm^{-1} [36]. Les films élaborés à 400 et 710 °C révèlent des spectres typiques des films de DNC, avec des pics de diamant de FWHM d'environ 10.2 et 16.2 cm^{-1} , respectivement, les bandes D et G du graphite et les bandes à 1150 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} qui correspondent au TPA. Pour le film déposé à 810 °C, les caractéristiques du spectre Raman relèvent également de la structure nanocristalline avec un pic diamant difficile à discerner. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les observations de la morphologie surfacique par MEB. Une température de substrat de 650 °C sera donc utilisée par la suite afin d'étudier l'influence de la pression du gaz sur la qualité du dépôt.

IV.1.2.3 Influence de la pression

Après avoir étudié l'effet de la température, nous cherchons à évaluer l'influence de la pression du mélange gazeux sur la vitesse de croissance, la morphologie et la microstructure des films de diamant déposés. La température de dépôt est fixée à 650 °C et la croissance est

effectuée à trois pressions de gaz de 0.25, 0.35 et 0.45 mbar. Les autres paramètres de dépôt sont maintenus constants. Les vitesses de croissance en fonction de la pression sont présentées sur la Figure IV.11.

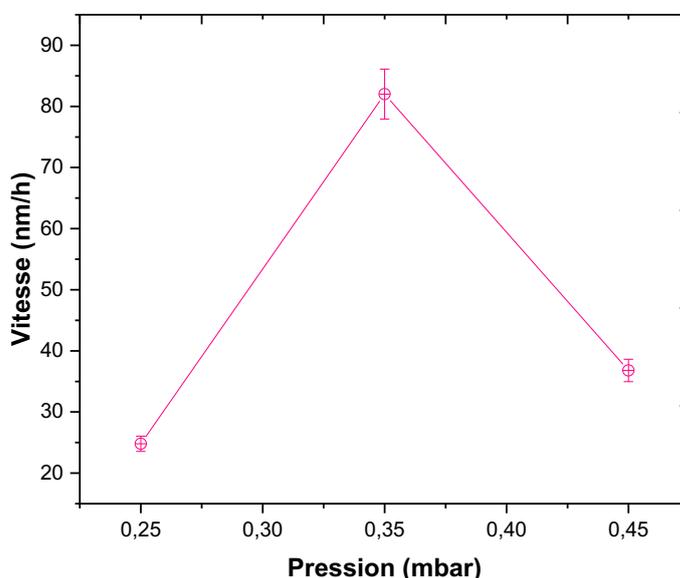


Figure IV.11: Évolution de la vitesse de croissance des films déposés dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ en fonction de la pression.

Nous pouvons observer que la vitesse de dépôt augmente de 25 nm.h^{-1} pour 0.25 mbar pour atteindre un maximum de 82 nm.h^{-1} à 0.35 mbar, avant de décroître à 37 nm.h^{-1} lorsque la pression est de 0.45 mbar. Nous constatons ainsi que, pour une position donnée du porte-substrat dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, l'augmentation de la pression conduit à un optimum de la vitesse de croissance. Ce comportement est différent de celui reporté dans le cas des réacteurs MWPCVD à cavité résonnante pour lesquels une augmentation continue de la vitesse de croissance avec la pression a été observée [31,37,38]. Les faibles vitesses de dépôt mesurées à 0.25 et à 0.45 mbar peuvent s'expliquer par le type de plasma généré dans le réacteur Plasmodie. En effet, ce plasma résulte de l'amorçage de plusieurs plasmas élémentaires au voisinage de chaque source micro-onde et de la diffusion des espèces créées dans ces plasmas élémentaires (électrons, ions, radicaux, atomes et molécules) dans le volume du réacteur. Ainsi, à basse pression, seule une quantité limitée d'espèces actives a été créée et diffuse jusqu'à la surface de l'échantillon, alors qu'à une pression élevée, la recombinaison des espèces créées dans les plasmas élémentaires est importante et conduit à la formation d'espèces qui ne contribuent pas nécessairement à la croissance du diamant. Dans les deux cas la vitesse de croissance est limitée.

Les clichés MEB des films déposés en fonction de la pression présentés dans la Figure IV.12 montrent que la morphologie polycristalline est obtenue uniquement pour le film synthétisé à 0.35 mbar qui présente des cristaux bien facettés et une texture de fibre naissante orientée selon l'axe $\langle 100 \rangle$. Une morphologie plus microcristalline constituée de grains moins facettés de seulement quelques dizaines de nanomètres et d'une forte proportion d'espaces inter-granulaires est observée pour le film déposé à 0.25 mbar, alors que des agrégats sous forme de « ballas-like » composés de grains de taille nanométrique sont observés pour une pression de 0.45 mbar.

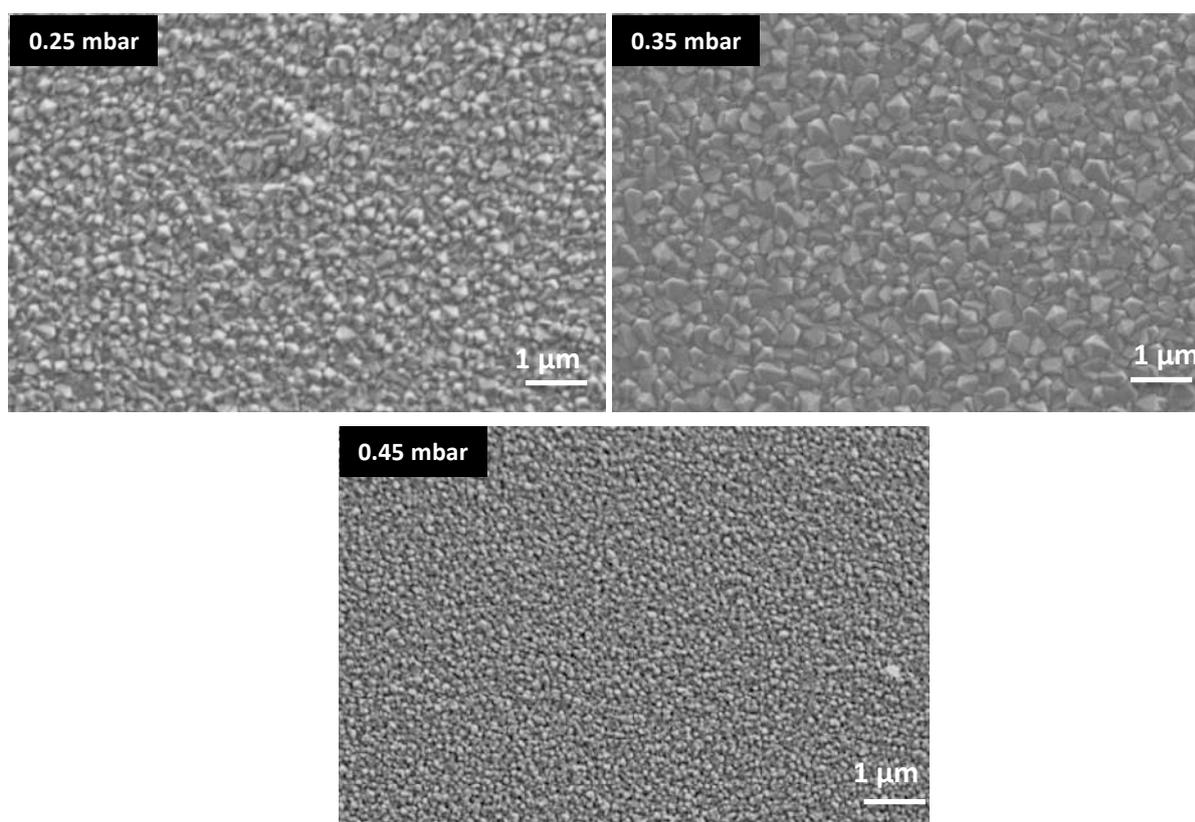


Figure IV.12: Évolution de la morphologie de surface des films déposés dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ en fonction de la pression.

Les spectres Raman correspondant aux films considérés dans cette partie sont donnés dans la Figure IV.13. Ils présentent tous les différentes contributions décrites précédemment. Nous pouvons cependant observer que les intensités relatives de ces contributions, en particulier celle du diamant à 1332 cm^{-1} , varient en fonction de la pression, le pic obtenu à 0.35 étant beaucoup plus intense qu'à 0.25 et 0.45 mbar. Par ailleurs, après décomposition des spectres, la FWHM du pic diamant la plus faible est obtenue pour le film déposé à 0.35 mbar (7.1 cm^{-1}), alors que des FWHM de 9.9 cm^{-1} et de 12.2 cm^{-1} caractérisent les films déposés à 0.25 et 0.45 mbar, respectivement. Cela indique une diminution des défauts au sein du film,

voire une modification de la microstructure, à une pression de 0.35 mbar, ce qui est cohérent avec les observations au MEB.

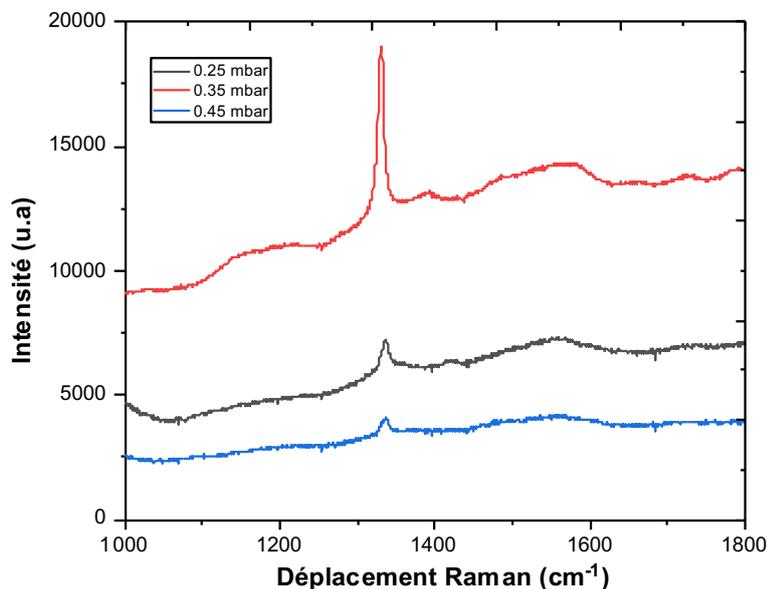


Figure IV.13: Spectres Raman des films déposés dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ à pression de gaz de 0.25, 0.35 et 0.45 mbar.

L'obtention d'une morphologie polycristalline exclusivement à 0.35 mbar, accompagnée d'un optimum de vitesse de croissance, dans l'intervalle de pression étudié (0.25 à 0.45 mbar), pourrait se justifier par une dissociation optimale de l'hydrogène moléculaire à 0.35 mbar produisant de l'hydrogène atomique, espèce de gravure des phases non-diamant. En effet, Rayar *et al.* ont étudié le cas d'un plasma d'hydrogène pur amorcé dans un réacteur possédant le même type d'injecteurs micro-ondes que le réacteur Plasmodie composé de 12 sources élémentaires distribuées selon une matrice 4×3 [39]. Dans cette étude s'intéressant à la variation du degré de dissociation de l'hydrogène moléculaire en fonction de la pression du gaz dans la gamme 0.2-0.5 mbar pour des puissances micro-onde comprises entre 1 et 1.8 kW, un degré de dissociation optimal est obtenu à 0.30 mbar pour toutes les puissances injectées. Ce degré de dissociation de l'hydrogène augmente avec la puissance micro-onde pour atteindre une valeur maximale de 50 % à 1.8 kW. Une très forte dissociation de H_2 entraîne donc une forte concentration de l'hydrogène atomique qui élimine préférentiellement, par gravure, le graphite thermodynamiquement plus stable que le diamant [40] et stabilise la surface de diamant en croissance en saturant ses liaisons pendantes. Cela va

de pair avec l'élaboration de films de diamant de bonne qualité, autrement dit sans germination secondaire, dont le film de DPC obtenu à 0.35 mbar est représentatif.

IV.1.3 Microstructure obtenue dans les conditions de croissance optimisées

L'ensemble des conditions opératoires optimisées a été utilisé pour déposer un film de diamant polycristallin et vérifier son mode de croissance ainsi que la taille des cristaux qui le constituent. Ainsi, nous avons réalisé un dépôt avec un temps de croissance de 5 heures, dans un mélange gazeux contenant 96.5 % de H_2 , 2.5 % de CH_4 , et 1 % de CO_2 , avec un débit total de 50 sccm, à une pression de 0.35 mbar, une température de substrat de 650 °C et à une distance de 10 cm des sources micro-ondes.

L'analyse MEB en coupe transverse du film (Figure IV.14 (b)), dont la morphologie de surface est présentée sur la Figure IV.14 (a), nous conforte dans nos constatations et met en évidence un mécanisme de croissance colonnaire des cristaux selon le modèle de Van Der Drift [41]. Ce mode de croissance est caractéristique des films de DPC et résulte de la compétition entre les différentes orientations cristallines des grains. Il conduit à la formation de colonnes séparées par des joints de grains comme montré sur la Figure IV.14 (b) et à un axe de fibre préférentiel lorsque le film s'épaissit.

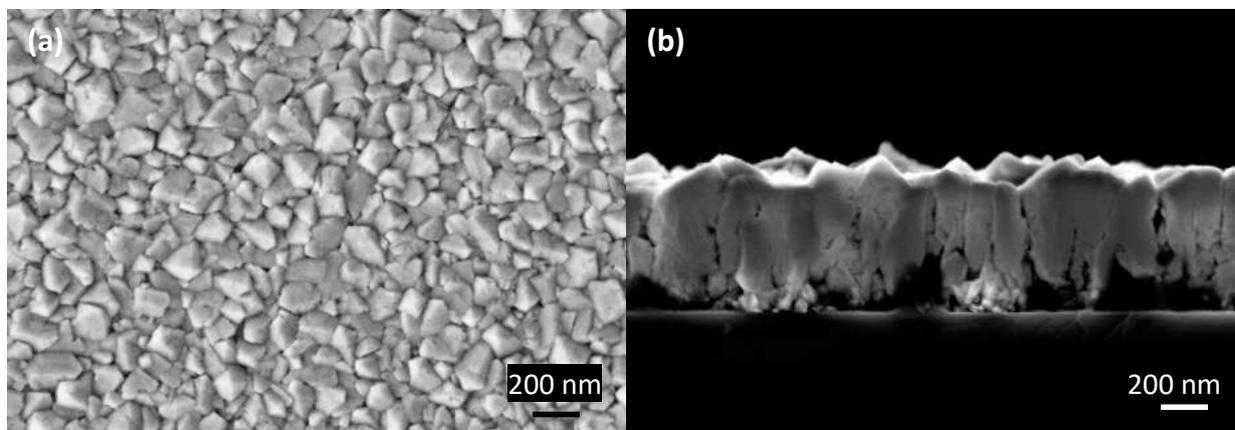


Figure IV.14: Observation MEB du film déposé dans les conditions optimisées pour la croissance de DPC : (a) Morphologie de surface, (b) observation en coupe transverse montrant la structure colonnaire du film.

Une caractérisation complémentaire par DRX a été effectuée pour déterminer la taille des cristaux composant le film. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la Figure IV.15.

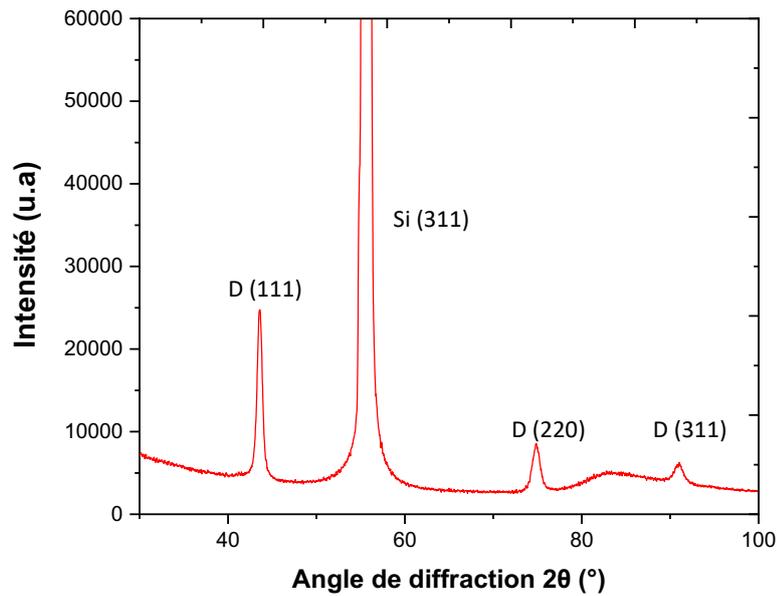


Figure IV.15: Spectre de DRX du film déposé dans les conditions optimisées pour la synthèse de DPC.

Il révèle la présence du pic de diffraction du plan (311) du silicium à $2\theta = 56.1^\circ$ relatif au substrat, ainsi que les pics de diffraction des plans (111), (220) et (311) du diamant à $2\theta = 43.9^\circ$, $2\theta = 75.3^\circ$ et $2\theta = 91.5^\circ$, respectivement. Une taille de cristaux de 545 ± 27 nm a été mesurée par analyse Rietveld du spectre, ce qui est cohérent avec les observations MEB. Cette valeur est inférieure à la taille de grains habituellement estimée à quelques micromètres pour les films de DPC produits dans les systèmes conventionnels, ce qui résulte de la faible épaisseur du film étudié (de l'ordre de 400 nm) puisque la taille de grains augmente avec l'épaisseur. Toutefois, la valeur estimée ici est largement supérieure à la taille de grains habituellement mesurée pour des films de DNC synthétisés dans le réacteur à plasma micro-ondes distribués (de l'ordre de 10 à 20 nm). Cela confirme sans ambiguïté la microstructure polycristalline obtenue à 650°C dans le réacteur Plasmodie.

Grâce à ces différentes études d'optimisation des paramètres du procédé, nous sommes parvenus à déterminer une fenêtre de conditions expérimentales, relativement étroite, mais qui permet de synthétiser pour la première fois des films de diamant polycristallin dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués à basse pression. Ces conditions seront mises à profit pour effectuer les premiers essais de dépôt sur des substrats en diamant.

IV.2 Synthèse de films de diamant monocristallin

IV.2.1 Prétraitement des substrats

Pour la croissance de couches épitaxiées, nous utilisons des substrats HPHT (100) de qualité Ib après l'étape de prétraitement par plasma H_2/O_2 , cruciale pour l'élimination de la couche écrouie ainsi que des rayures de polissage à la surface. Le prétraitement par plasma H_2/O_2 est effectué dans un réacteur à cavité résonante en utilisant les conditions opératoires détaillées dans le chapitre II. La technique et la recette utilisées ont montré leur efficacité durant les travaux de A. Tallaire [13] et O. Brinza [42] au LSPM et ont été retenues pour notre étude. Préalablement, une tentative de prétraitement similaire a été réalisée dans le réacteur Plasmodie en utilisant un plasma H_2/O_2 avec 50 % de H_2 à 0.35 mbar, 3 kW et 700 °C pendant 2 heures, sans que la couche écrouie dont l'épaisseur est de 3 à 4 μm [43] ne soit éliminée. Cet échec est dû aux très faibles vitesses de gravure atteintes dans ce type de réacteur, qui n'ont toutefois pas pu être évaluées précisément. À titre d'illustration, des images réalisées par microscopie confocale à balayage laser des substrats HPHT avant et après traitement H_2/O_2 dans le réacteur Plasmodie sont présentées sur la Figure IV.16.

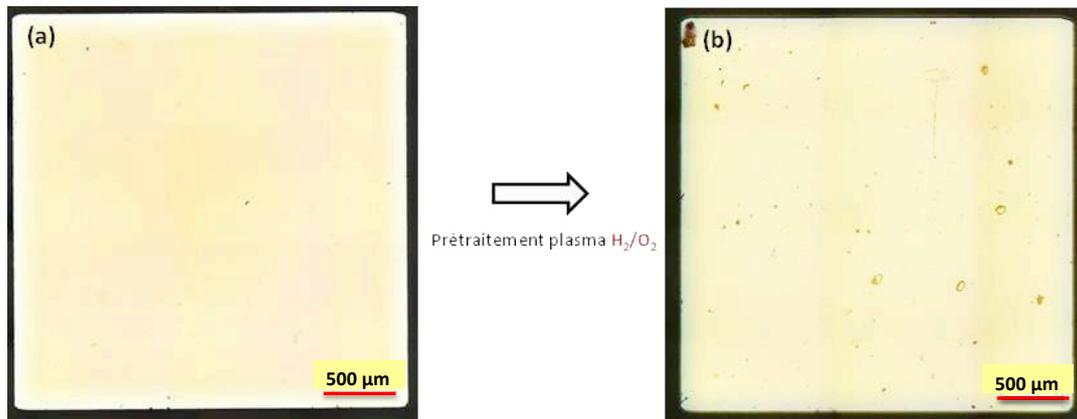


Figure IV.16: Images au microscope confocal à balayage laser d'un substrat HPHT Ib traité par plasma H_2/O_2 dans le réacteur Plasmodie : (a) état de surface du substrat brut, (b) état de surface du substrat après le traitement.

Ainsi, nous avons opté pour un prétraitement des substrats en plasma H_2/O_2 dans un réacteur à cavité résonante de type « bell jar » Plassys BJS 150. Il importe toutefois de noter qu'un tel prétraitement engendre la formation de motifs de gravure « etch pits », de quelques micromètres de profondeur, apparaissant au sommet des défauts présents à la surface du substrat et qui ont la forme d'une pyramide inversée (Figure IV.17). Par leur forme triangulaire, les faces formant les etch-pits sont généralement associées à des faces (111), pour autant des mesures de l'angle entre les plans (100) et les plans formant ces etch-pits ont montré qu'il pouvait également s'agir de faces (113) [42].

Dans le cas de la croissance de couches homoépitaxiées minces de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres, comme celles envisagées dans notre étude, ces motifs de gravure ne peuvent pas être complètement comblés. Nous les mettrons donc à profit pour évaluer les caractéristiques du dépôt en suivant leur évolution géométrique, leur dimension, et le comportement morphologique de leurs différentes faces après la croissance.

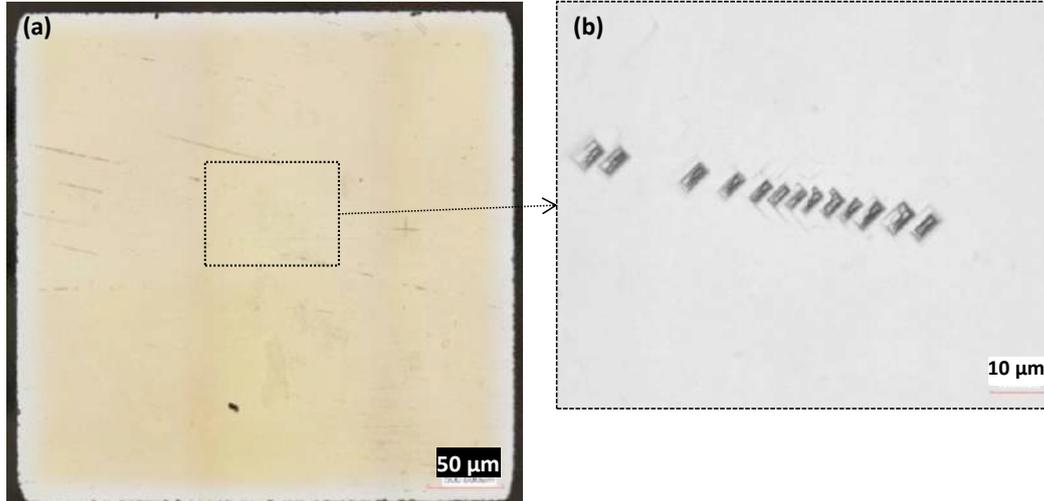


Figure IV.17: Images au microscope confocal à balayage laser d'un substrat HPHT Ib traité par plasma H_2/O_2 dans le réacteur BJS 150 : (a) état de surface du substrat après traitement H_2/O_2 , (b) motifs de gravure générés par le traitement H_2/O_2 . Croissance dans les conditions permettant la synthèse de films de DPC

IV.2.1.1 Conditions expérimentales

Les paramètres de croissance initiaux utilisés dans cette étude sont ceux qui ont été déterminés pour la synthèse de films de DPC, c'est-à-dire un mélange gazeux composé de 96.5 % de H_2 , 2.5 % de CH_4 et 1 % de CO_2 , avec un débit total de 50 sccm, une pression de 0.35 mbar et une température de substrat de 650 °C, à une distance de 10 cm des sources plasma.

Le dépôt de couches homoépitaxiées dans ces conditions a été réalisé sur des substrats HPHT Ib (100) prétraités par un plasma H_2/O_2 . Dans le but d'obtenir une couche suffisamment épaisse pour être convenablement caractérisée, une durée de dépôt de 10 heures a été choisie.

Dans le cas de films de diamant monocristallin de plusieurs dizaines à quelques centaines de micromètres, la vitesse de croissance est évaluée à partir de l'épaisseur du film en mesurant l'épaisseur de l'échantillon avant (substrat) et après dépôt (substrat + film) à l'aide d'un comparateur micrométrique. Cette méthode ne peut pas être envisagée dans le cas

de films de diamant monocristallin dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre, comme celle attendue avec le réacteur Plasmodie, puisque cela correspond à la précision de l'appareillage utilisé. Dans notre cas, la méthode de mesure de l'épaisseur par prise de masse, expliquée dans le chapitre II, peut être utilisée, sans toutefois garantir une précision importante en raison des erreurs significatives de mesure de la masse avant et après dépôt au vu de la petite taille de nos échantillons.

Afin de surmonter cet obstacle et de pouvoir estimer avec précision l'épaisseur et la vitesse de croissance des films déposés à l'aide du réacteur Plasmodie, des croissances de 30 heures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales en utilisant un substrat composé d'un film de diamant monocristallin fortement dopé au bore synthétisé sur un substrat HPHT, dans l'idée de mesurer l'épaisseur de notre film par des techniques optiques in situ telle que la pyrométrie interférentielle et l'interférométrie par réflectance laser ou ex situ telle que la réflectométrie UV-Visible. Ainsi, le template utilisé comme substrat est une couche de diamant CVD homoépitaxiée sur un substrat HPHT Ib (100), synthétisé au LSPM durant les travaux de thèse de K. Castillo, dans un réacteur à cavité résonante Plassys BJS 150, à une puissance micro-onde de 2.5 kW, une pression de 150 mbar, et une température de substrat de 960 °C, pour une durée de croissance de 24 heures. Ce film CVD a été fortement dopé au bore en ajoutant du B₂H₆ dans la phase gazeuse avec une proportion [B]/[C] de 7500 ppm si bien qu'il est quasiment opaque. Les valeurs d'émissivité de cet échantillon étant inconnues, pour mesurer l'épaisseur par pyrométrie interférentielle, notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un pyromètre bichromatique qui permet de mesurer la température et d'observer des oscillations lorsqu'on dépose un matériau transparent sur un substrat opaque d'indice optique différent sans avoir besoin de connaître l'émissivité de la surface, à la différence d'un pyromètre monochromatique.

IV.2.1.2 Dépôt sur substrat HPHT

À la fin de la croissance sur le substrat HPHT, la morphologie de surface de l'échantillon a été visualisée au MEB (Figure IV.18).

Les clichés MEB de cet échantillon montrent le dépôt d'une couche très rugueuse sur la surface présentant une face (100). Sur les etch-pits formés par la gravure H₂/O₂ et composés de faces (111), une croissance par germination secondaire apparaît et se développe jusqu'à reboucher une partie des motifs de gravure.

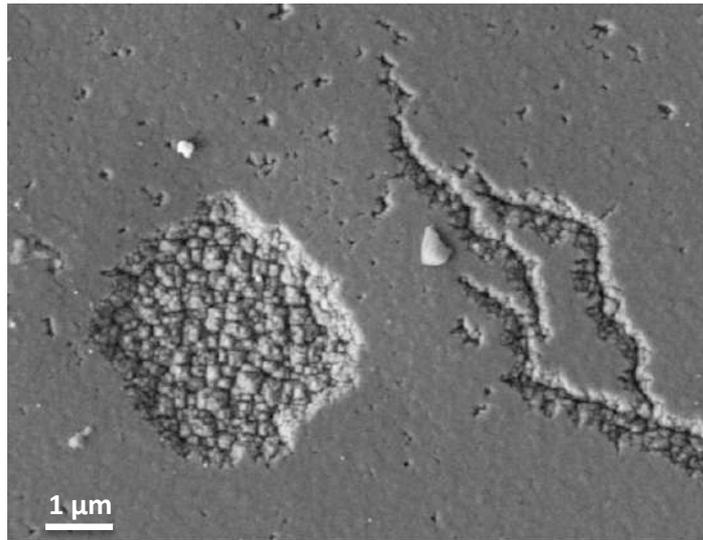


Figure IV.18: Image MEB du dépôt réalisé sur un substrat HPHT.

Les morphologies observées peuvent être expliquées par une diffusion de surface limitée par la faible température de dépôt (650 °C). Les unités de croissance adsorbées en surface sont très peu mobiles et s'agglomèrent donc pour former des sites sur lesquels d'autres espèces de croissance s'adsorbent après leur diffusion. L'apparition d'une forte germination secondaire sur les faces (111) des etch-pits peut s'interpréter par leur diffusion de surface encore plus faible que celle des faces (100). En effet, la diffusion de surface est ralentie sur les faces (111) en raison de la distance inter-atomique plus importante selon ces plans. La qualité du dépôt sur ces faces (111) n'est donc jamais aussi bonne que sur les faces (100) [44]. En outre, un atome arrivant sur une surface (100) est lié à deux atomes alors que la formation d'une nouvelle couche atomique sur un plan (111) nécessite trois atomes, ce qui favorise, d'un point de vue énergétique, une croissance à partir d'espèces C_2H_y au lieu de CH_3 . Ce phénomène conduit à une germination bidimensionnelle excessive sur les faces (111) et les rend propices au maclage [45], ce qui mène à un mécanisme de croissance par germination secondaire lorsque les conditions de croissance sont mal choisies.

La Figure IV.19 présente une comparaison des spectres Raman obtenus sur le substrat HPHT avant la croissance et après le dépôt du film. On ne note pas de différence entre les spectres qui ressemblent tous les deux à un spectre Raman typique d'un substrat HPHT Ib obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de 473 nm [46]. Ces spectres présentent en effet le pic principal du diamant à 1332 cm^{-1} avec une FWHM de 2.5 cm^{-1} , et une large bande autour de 1300 cm^{-1} due à la photoluminescence du substrat. Il est donc probable que le spectre Raman réalisé après le dépôt du film soit plutôt celui du substrat et non de la couche déposée. Ceci peut s'expliquer par la forte luminescence du substrat combinée à l'épaisseur

très fine de la couche déposée, ce qui rend difficile la focalisation précise du laser sur cette dernière. L'épaisseur de la couche synthétisée est en effet un paramètre crucial pour l'analyse Raman, car un volume de diffusion suffisant est nécessaire pour obtenir une réponse du film tout en évitant la contribution du substrat.

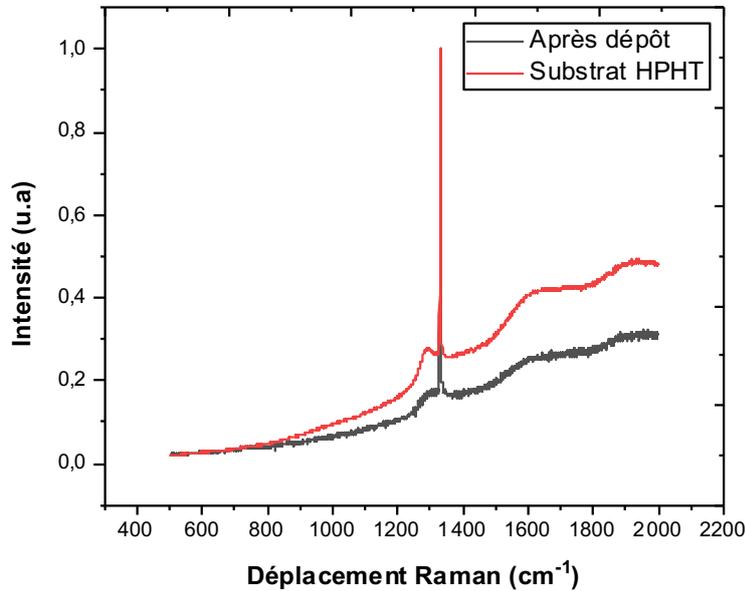


Figure IV.19: Spectres Raman de l'échantillon réalisé sur un substrat HPHT avant et après dépôt.

IV.2.1.3 Dépôt sur films de diamant CVD dopé au bore

IV.2.1.3.1 Motivations

Au vu des vitesses de croissance très lentes offertes par le réacteur Plasmodie, des durées de dépôt s'étendant sur plusieurs jours, voire plusieurs semaines, sont nécessaires pour obtenir des films suffisamment épais pour faciliter leur caractérisation et la détermination de leur épaisseur. De plus, la détermination de l'épaisseur par prise de masse manque de précision et nécessite de nombreuses mesures sur différents échantillons déposés dans les mêmes conditions pour aboutir à une bonne estimation.

Dans l'objectif d'obtenir des valeurs plus précises de l'épaisseur des couches de diamant déposées dans le réacteur Plasmodie, nous avons tenté de faire des mesures *in situ* en cours de synthèse en utilisant la pyrométrie interférentielle.

Pour pouvoir appliquer cette technique, il est nécessaire que l'indice de réfraction de la couche de diamant déposée et celui du substrat soient significativement différents et que le substrat soit idéalement optiquement épais. Or, pour aboutir au dépôt de couches de diamant

homoépitaxiées, le substrat ne peut être qu'un film de diamant. Même si les substrats HPHT de type Ib utilisés pour la croissance de diamant monocristallin ne sont pas parfaitement transparents en raison de la quantité d'impuretés qu'ils contiennent, leur indice de réfraction ne diffère pas assez de celui du diamant CVD pour que des phénomènes d'interférence se produisent. Nous avons donc choisi d'utiliser des films de diamant CVD fortement dopés au bore et opaque comme substrat.

La surface du template composé d'une couche de diamant CVD dopée au bore de $100\ \mu\text{m}$ sur un monocristal HPHT utilisé comme substrat a été observée au microscope confocal à balayage laser et est présentée dans la Figure IV.20. Nous remarquons que l'échantillon présente une forte densité de etch-pits qui ont la forme d'une pyramide inversée à base octogonale. En effet, à l'issue de la croissance, ces films de diamant CVD dopé au bore, réservés généralement pour des applications en électronique de puissance, subissent un plasma de gravure H_2/O_2 permettant de révéler les dislocations et de déterminer leur densité dans le monocristal synthétisé à partir des motifs de gravure qui apparaissent.

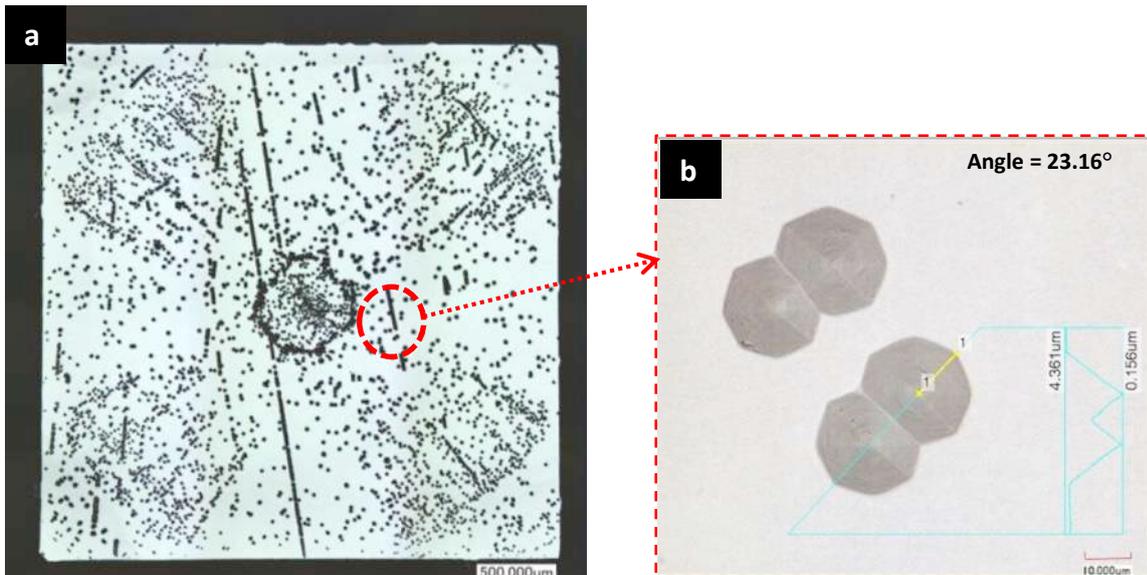


Figure IV.20: Images au microscope confocal à balayage laser de la surface du template CVD dopé au bore : (a) vue d'ensemble, (b) cliché élargi de la zone encadrée mettant en évidence des motifs de gravure formés de plans (113).

L'analyse fine des images de ces etch-pits (Figure IV.20 (b)) nous permet de mesurer une profondeur comprise entre 4 et $7\ \mu\text{m}$ et un angle de 23° entre les plans qui les constituent et la surface, ce qui est proche de 25° qui correspond à l'angle formé entre une face (100) et une face (113) dans le diamant.

IV.2.1.3.2 Caractéristiques du dépôt

La comparaison des images réalisées à l'aide du microscope confocal à balayage laser de la même zone de l'échantillon montrant des etch-pits en surface du substrat avant et après le dépôt met en évidence la croissance d'un film caractérisé par une rugosité de surface importante (Figure IV.21). De plus, après le dépôt, les faces (113) qui forment les etch-pits deviennent moins distinctes et leurs bases de forme octogonale prennent une forme plus arrondie.

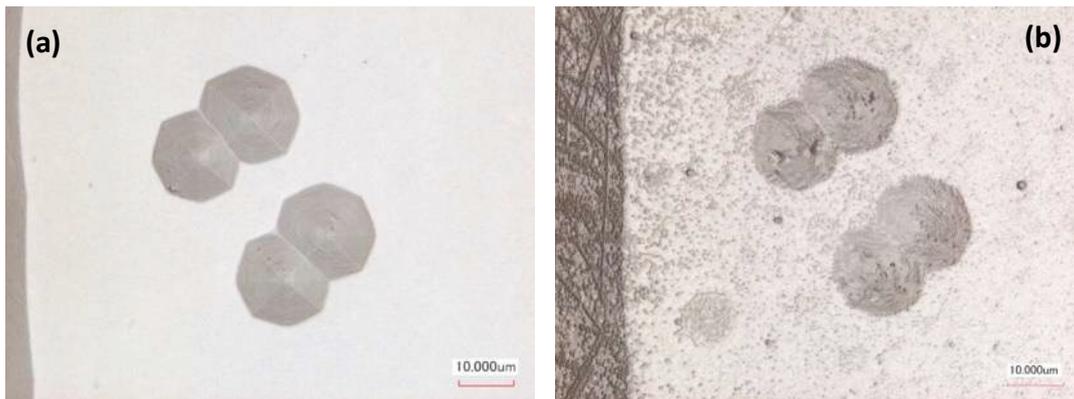


Figure IV.21: Images au microscope confocal à balayage laser des etch-pits à la surface du template CVD dopé au bore : (a) avant la croissance (b) après 30 heures de dépôt dans le réacteur Plasmodie.

L'observation détaillée de la morphologie de surface de la même zone observée par microscope confocal à balayage laser a été menée par MEB (Figure IV.22). Avant le dépôt, la morphologie de surface du substrat (Figure IV.22 (a)) présente un aspect lisse et homogène sur l'ensemble des faces (100) et (113). Après la croissance (Figure IV.22 (b)), nous observons la présence de diamant polycristallin sur les faces (100) associée à l'émergence de microcristaux comme l'illustre la Figure IV.22 (c), ce qui explique la rugosité de surface observée par microscopie confocale à balayage laser. En revanche, outre les cristaux et les défauts non-épitaxiés, des macro-marches de surfaces rugueuses sont observées sur les plans (113) des etch-pits, indiquant un processus de croissance par écoulement de marches sur ces faces.

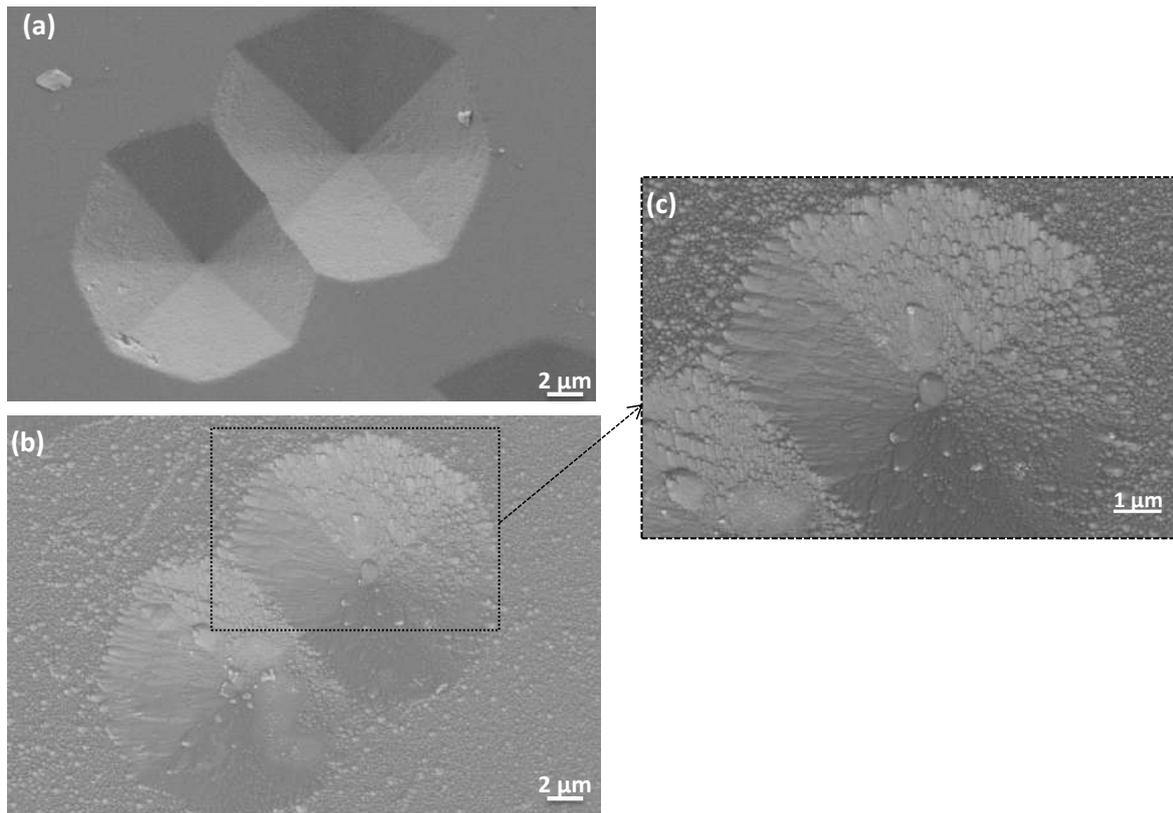


Figure IV.22: Images MEB des etch-pits à la surface du template CVD dopé au bore : (a) avant la croissance (b) après 30 heures de dépôt dans le réacteur Plasmodie, (c) image agrandie de la zone encadrée après la croissance.

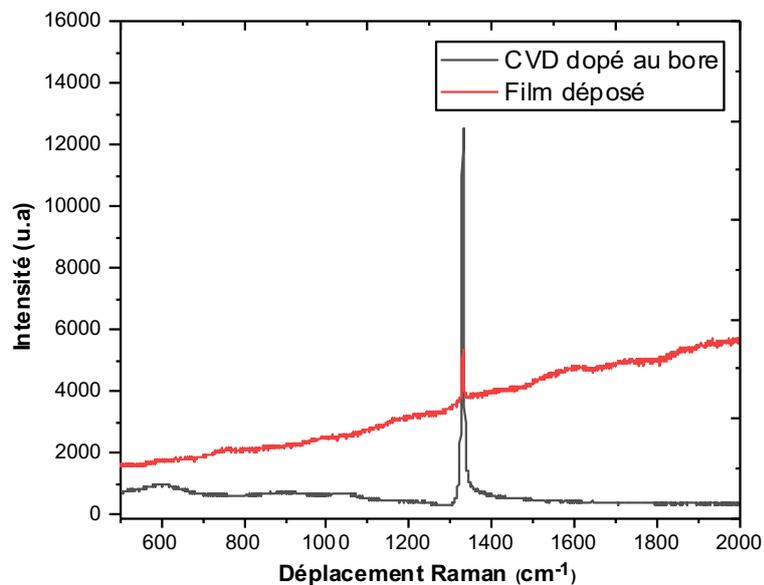


Figure IV.23: Spectres Raman du template CVD dopé au bore et du film déposé pendant 30 heures dans le réacteur Plasmodie.

L'analyse par spectroscopie Raman du substrat dopé au bore montre un pic diamant à 1329 cm^{-1} avec une largeur à mi-hauteur égale à 6 cm^{-1} (Figure IV.23). Cet élargissement du pic diamant est dû à une forte incorporation de bore dans le film qui se manifeste également par un décalage vers des nombres d'onde décroissants accompagné d'une dissymétrie dans la ligne de base du pic résultant de l'effet Fano [47]. Aucun pic relatif à l'apparition de phases graphitiques n'est visible mais on note la présence d'autres bandes Raman situées entre 500 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} généralement observées à fort dopage [48]. Après 30 heures de dépôt, le spectre Raman présente un fond de luminescence généralement due aux défauts structuraux et à la présence d'impuretés [49,50] qui conduisent à la déformation de la ligne de base. Le spectre présente par ailleurs un pic Raman relatif au diamant situé à 1329 cm^{-1} avec une FWHM de 6 cm^{-1} , ainsi qu'une faible bande à 1590 cm^{-1} indiquant la présence de phases non-diamant probablement situées aux joints des grains entre les micro-cristaux déposés sur les faces (100).

IV.2.1.3.3 Mesure de l'épaisseur par pyrométrie interférentielle

Si l'on fait l'hypothèse que l'indice réel de réfraction du diamant en cours de dépôt est de 2.4, ce qui correspond à l'indice du diamant naturel pour les longueurs d'onde étudiées, en utilisant la pyrométrie interférentielle, la mesure des pseudo-périodes temporelles caractéristiques de la courbe expérimentale de température apparente permet de déterminer la vitesse de dépôt v en temps réel en utilisant l'équation [51] :

$$T_c = \frac{1}{u_2 v} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (\text{IV.3})$$

Où v est la vitesse de croissance supposée constante, λ_1 et λ_2 sont les deux longueurs d'onde de travail du pyromètre bichromatique ($\lambda_1 = 2.1 \text{ }\mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 2.4 \text{ }\mu\text{m}$) et u_2 est une fonction telle que :

$$u_2 = \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2(\theta_1)} \quad (\text{IV.4})$$

Avec n_2 l'indice optique réel du film, n_1 l'indice optique du plasma supposé optiquement équivalent au vide et θ_1 l'angle d'observation qui est de 45° dans notre cas.

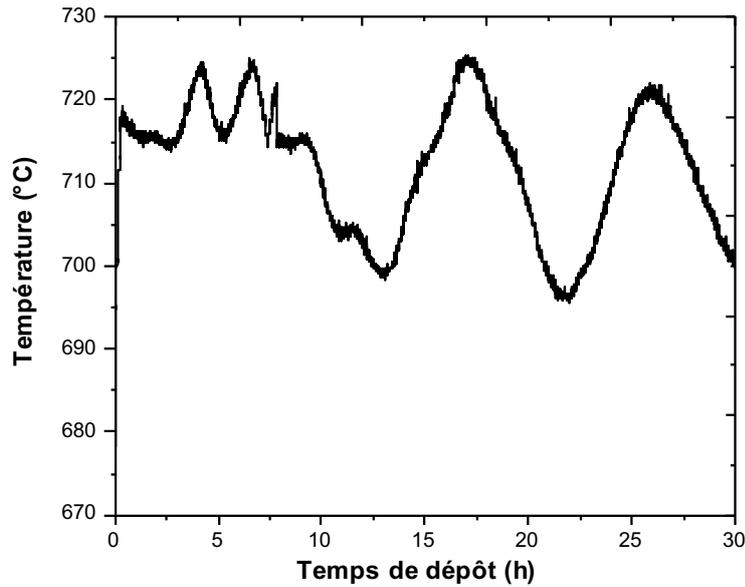


Figure IV.24: Courbe pyrométrique obtenue pour le film réalisé dans les conditions optimisées pour la synthèse de DPC déposé sur un substrat CVD dopé au bore.

La courbe pyrométrique obtenue pour un dépôt de 30 heures, illustrée sur la Figure IV.24, montre qu'il y a eu une croissance mais est toutefois difficile à exploiter car elle ne permet pas de calculer une vitesse de croissance moyenne étant donné que la période des oscillations varie fortement au cours de la croissance. Ainsi, l'épaisseur de la couche déposée a été déterminée ex situ par la technique de réflectométrie UV-Visible entre 300 et 900 nm, comme expliqué au chapitre II. L'épaisseur ainsi évaluée est de 1.3 μm . La vitesse de croissance supposée constante durant la durée totale de dépôt, qui est de 30 heures, nous obtenons une vitesse de 41 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$.

Nous avons donc démontré dans cette partie la faisabilité de la mesure d'épaisseur d'un film de diamant monocristallin déposé dans le réacteur Plasmodie par des techniques optiques en utilisant un film CVD dopé au bore comme substrat. Toutefois, compte tenu des vitesses de croissance très faibles, le dépôt de films homoépitaxiés sur de tels substrats présentant de très fortes densités de motifs de gravure en surface ne semble pas convenir à l'obtention d'une couche continue de bonne qualité. En effet, ces films contiennent une concentration élevée de dislocations et de défauts structuraux, dus au dopage important au bore, qui affectent notablement la qualité des films déposés et conduisent de ce fait à un dépôt avec des caractéristiques de microstructure d'assez mauvaise qualité qui en plus ne sont pas forcément reproductibles dans les mêmes conditions de croissance sur des substrats HPHT

conventionnels. Dans la suite de cette étude, seuls les substrats HPHT seront utilisés pour la croissance de couches épitaxiées et l'épaisseur des films déposés sera estimée par prise de masse.

IV.2.2 Optimisation des conditions de croissance de diamant monocristallin

Nous avons vu que la croissance dans les conditions favorables à la synthèse de DPC sur des substrats en diamant ne permet pas d'atteindre une bonne qualité monocristalline et nous avons attribué cela à la faible diffusion de surface résultant de la faible température de dépôt. Par conséquent, l'augmentation de cette dernière devrait conduire à une meilleure qualité des couches homoépitaxiées. En revanche, nous avons constaté précédemment que l'augmentation de la température du substrat pendant la croissance de films de DPC dans le réacteur Plasmodie conduisait à l'apparition de la germination secondaire qui s'intensifie au fur et à mesure que la température augmente. Pour éviter cela, une augmentation de la concentration des espèces oxygénées dans le mélange réactionnel et/ou une réduction des espèces hydrocarbonées pourrait être efficaces. Ainsi, nous allons étudier l'effet de la température en augmentant la concentration de l'oxygène dans deux mélanges composés de $H_2/CH_4/CO_2$ et de $H_2/CH_4/O_2$

IV.2.2.1 Conditions expérimentales

Dans cette partie, nous évaluons l'effet conjugué de la température et de la concentration du CO_2 et de O_2 dans les mélanges $H_2/CH_4/CO_2$ et $H_2/CH_4/O_2$, respectivement, sur la morphologie des couches déposées sur des substrats HPHT Ib (100), avec un débit de gaz total de 50 sccm, à une pression de 0.35 mbar, une puissance micro-onde de 3 kW et à une position du porte-substrat de 10 cm par rapport aux sources, pendant une durée de 10 heures.

La concentration de CO_2 dans le mélange $H_2/CH_4/CO_2$ a été augmentée par rapport au mélange standard de 1 % à 1.5 % et 2 % pour réaliser deux séries d'échantillons et pour chaque série, la température du substrat a été augmentée de 650 °C à 850 °C. Dans cette même gamme de température, nous nous attachons par la suite à étudier l'effet de la concentration de O_2 en réalisant deux séries d'échantillons dans un mélange $H_2/CH_4/O_2$ contenant 2 % et 3 % de O_2 .

IV.2.2.2 Effet de la température de surface et de la concentration de CO_2

Les images MEB des films déposés à 1.5 % et 2 % de CO_2 à des températures de dépôt de 650, 750 et 850 °C sont présentées en Figure IV.25. Ces images montrent des faces

(100) et des motifs de gravure pour évaluer la morphologie de croissance sur différentes faces du substrat.

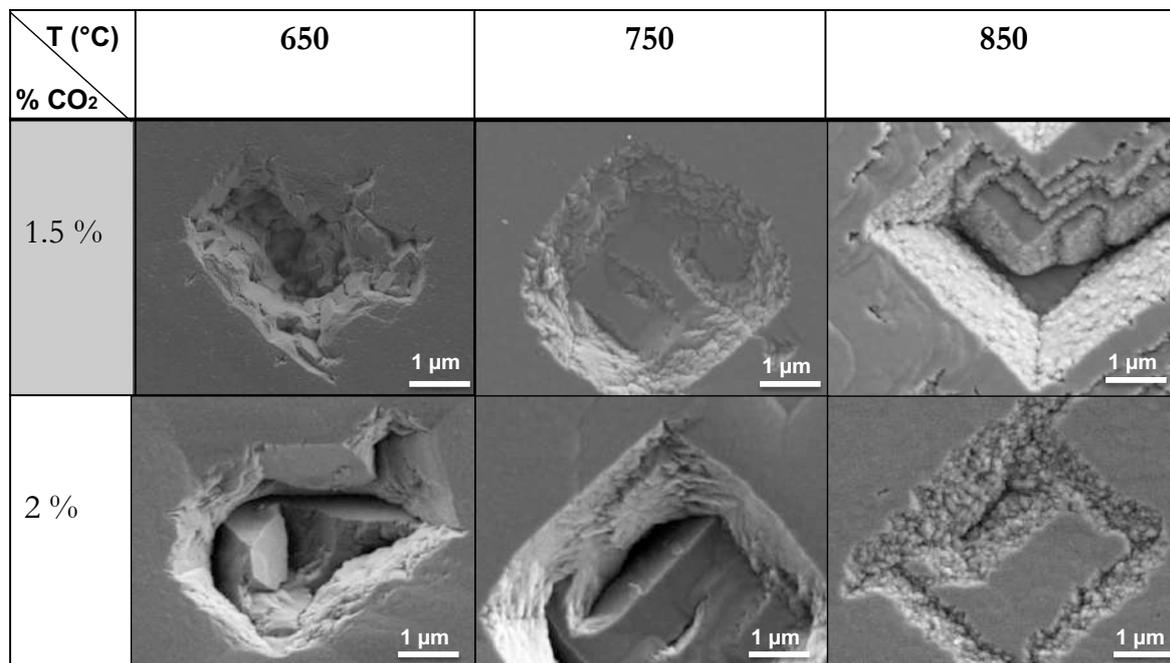


Figure IV.25: Influence de la température du substrat et de la concentration de CO₂ sur la morphologie des films déposés dans le mélange H₂/CH₄/CO₂.

Plusieurs tendances peuvent être observées. Nous remarquons déjà que le film déposé à 650 °C avec 1.5 % de CO₂ présente une morphologie très éloignée de celle observée dans l'étude précédente à la même température avec 1 % de CO₂. Une couche épitaxiale lisse est apparue sur la face (100) du substrat avec quelques "gaps" sous la forme de motifs en croix qui montrent la coalescence des couches développées pour former un seul film. Contrairement au film déposé avec 1 % de CO₂ sur le substrat HPHT, aucune germination secondaire n'est observée sur les faces des etch-pits de cet échantillon. En revanche, des cristaux de quelques micromètres de taille et d'orientation aléatoire sont visibles. En augmentant la température du substrat, il est visible que la qualité du film se dégrade du fait que les couches développées sur les faces 100 deviennent plus rugueuses et que les cristaux développés sur les faces des etch-pits deviennent plus petits pour finalement donner lieu à de la germination secondaire lorsque la température atteint 850 °C. Cette tendance d'évolution de la morphologie de surface avec la température de dépôt est aussi constatée pour la série d'échantillons synthétisés avec 2 % de CO₂. Pour cette série, toutes les couches développées sur les faces (100) présentent une certaine rugosité de surface, même celle obtenue à 650 °C.

L'effet de l'augmentation de la concentration de CO₂ à 1.5 % sur l'amélioration de la qualité du film à 650 °C, par rapport à la morphologie obtenue avec 1 % de CO₂, peut s'expliquer par différents phénomènes. Lorsque le CO₂ est introduit dans le plasma, il est dissocié par impact électronique [52] :



Le CO à son tour peut être dissocié en C et O par la réaction suivante [53]:



L'oxygène atomique ainsi créé pourrait favoriser la formation de H et OH selon les réactions suivantes [54]:



Une hausse de la concentration du CO₂ dans le mélange du gaz peut ainsi provoquer :

1. L'augmentation des concentrations des atomes d'oxygène et des radicaux OH connus pour attaquer les composantes non-diamant plus efficacement que l'hydrogène atomique [20,55], améliorant ainsi la qualité des films de diamant.
2. Une meilleure activation de la surface en croissance traduite par une meilleure adsorption d'espèces oxygénées. En effet, il a été rapporté que l'ajout de CO₂ au mélange gazeux lors de la croissance de diamant monocristallin conduit à l'activation de la surface par le radical OH ou par l'oxygène atomique produits dans le plasma. Ces espèces vont être adsorbés en surface en créant des sites ouverts (liaisons pendantes) par l'abstraction de l'hydrogène atomique, ce qui conduit à l'accélération du mécanisme de croissance par « step-flow » [56].
3. Une oxydation plus efficace des hydrocarbures, réduisant ainsi leur fraction molaire et empêchant leur condensation sur la surface en croissance. Il a en effet été constaté que l'augmentation de l'oxygène diminue la quantité du C₂ dans le plasma. Contrairement aux radicaux CH_x connus pour être précurseurs du diamant, les radicaux C₂H_x sont impliqués dans la formation des phases non-diamant. Une réduction du rapport C₂/CH dans le plasma conduit donc un diamant de meilleure qualité [57,58].

Une combinaison de ces phénomènes est supposée, dans notre cas, être à l'origine de l'amélioration de la qualité du diamant et de la suppression de la germination secondaire sur les faces qui forment les etch-pits. De plus, des études ont montré que la présence d'espèces oxygénées dans le mélange permet de réduire l'incorporation préférentielle sur les plans (111) qui composent préférentiellement les faces des etch-pits, d'impuretés telles que l'hydrogène et le silicium [59], ou encore l'azote [56] qui a pour effet de promouvoir la germination secondaire, et qui ne peut être complètement exclu dans notre cas du fait des taux de fuite élevés mesurés dans le réacteur.

L'effet de l'augmentation de la température du substrat conduisant à la dégradation de la qualité du film et à l'apparition de la germination secondaire est similaire à celui observé lors de l'étude de la croissance de DPC. Nous pensons qu'il résulte du même phénomène qui consiste en une abstraction excessive d'hydrogène atomique à la surface en croissance à température élevée et en présence d'oxygène, menant à la restructuration de la surface et à la formation de défauts.

La rugosité accrue de la surface à des concentrations plus élevées de CO_2 peut être corrélée à un mode de croissance par germination bidimensionnelle qui conduit à des films microscopiquement rugueux. La compétition entre ce mode de croissance et celui par écoulement de marche, « step-flow », est régie par la température du substrat, mais aussi par la teneur en précurseurs du carbone. Le CO_2 utilisé dans notre système, en plus d'être une source d'agents de gravure, peut constituer une source supplémentaire de carbone conduisant à la formation d'hydrocarbures, dont l'augmentation de la concentration peut se traduire par des valeurs de sursaturation élevées, ce qui peut conduire à un mode de croissance par nucléation bidimensionnelle et à des rugosités de surfaces importantes.

De manière à réduire la proportion d'espèces carbonées injectées dans le réacteur tout en conservant une quantité significative d'espèces de gravure oxygénées, dans l'étude suivante nous allons remplacer le CO_2 par du dioxygène O_2 dans le mélange gazeux.

IV.2.2.3 Effet de la température de surface et de la concentration de O_2

Les micrographies MEB présentées dans la Figure IV.26 montrent qu'à 650 °C, avec aussi bien 2 % que 3 % de O_2 dans le mélange gazeux, il y a dépôt de couches épitaxiées en absence de cristaux non-épitaxiés et de toute germination secondaire. Cependant, nous notons l'apparition de motifs de gravure en forme de croix sur les faces (100) de croissance, et des marches de forme plus ou moins ondulée à l'intérieur des etch-pits.

À 750 °C, des cristaux de quelques micromètres, fortement orientés et séparés par des cristaux aléatoires de tailles moins importantes apparaissent à l'intérieur des etch-pits à 2 % de O₂, alors qu'à 3 % de O₂, les etch-pits semblent être remplis par le dépôt de couches épitaxiées. Les motifs de gravure, constatés à 650 °C sur les faces (100), ne sont plus visibles à 750 °C pour les deux concentrations de O₂ et des couches lisses et continues sont déposées sur cette face. À 850 °C, la croissance débouche sur la formation de la germination secondaire bien visible sur les plans (111) et/ou (113) formant les etch-pits pour les deux concentrations de O₂.

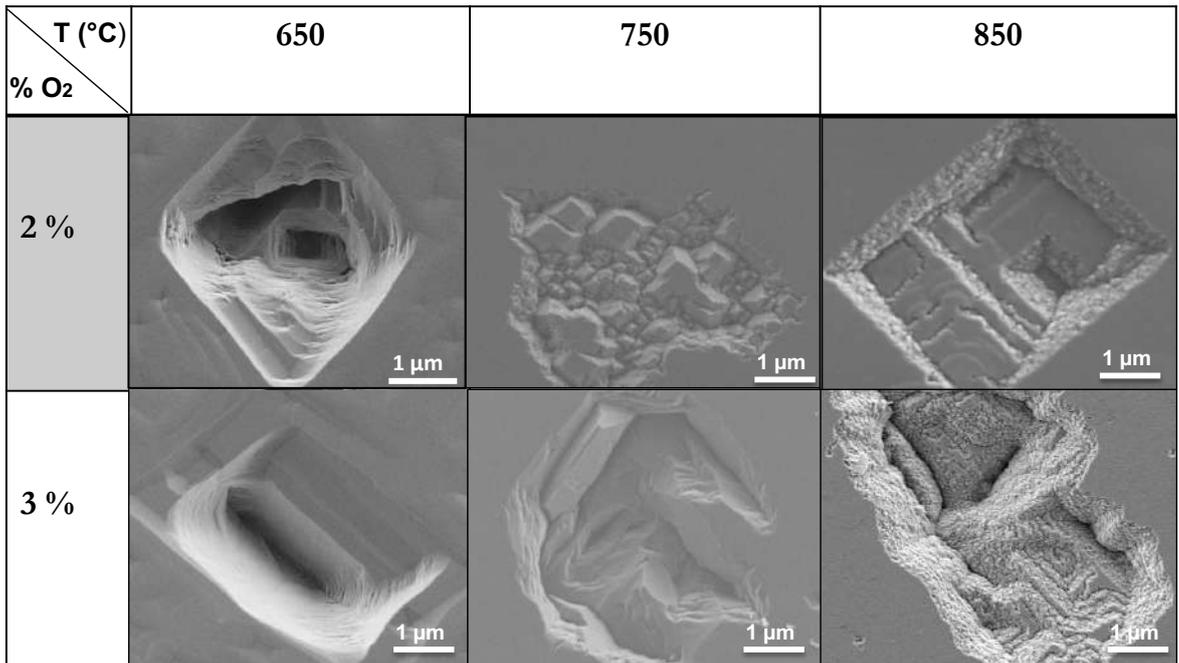


Figure IV.26 : Influence de la température du substrat et de la concentration de O₂ sur la morphologie de films déposés dans le mélange H₂/CH₄/O₂.

Le remplacement du CO₂ par le O₂ et l'augmentation de sa concentration dans le mélange gazeux conduisent à des couches épitaxiées de meilleure qualité, en réduisant la sursaturation des espèces carbonées et en compensant le déficit en hydrogène atomique dans notre système [24]. Les marches de croissance en spirales présentes à l'intérieur des etch-pits à 650 °C sont connues pour prendre naissance autour des dislocations et sont généralement associées à une bonne qualité cristalline de diamant. Quant aux motifs de gravure apparus sur les faces (100) à cette température, leur formation devrait résulter d'une forte activité des espèces de gravure oxygénées présentes en grande quantité dans le plasma. La formation de cristaux de diamant isolés dans les etch-pits à 750 °C et 2 % de O₂ ne semble pas liée à une faible mobilité des espèces, car à la même concentration de O₂ et à une température plus basse

(650 °C), ce phénomène n'est pas observé. Il est peu probable que ce soit dû à une désorption thermique excessive amplifiée par l'oxygène car, à la même température et pour une teneur en oxygène plus élevée (3 % de O₂), il n'y a pas de formation de polycristaux à l'intérieur des etch-pits. Une explication pourrait être l'état de surface initialement rugueux des plans formant les etch-pits sur cet échantillon, ce qui rendrait difficile le maintien des conditions de croissance par step flow et conduirait à la formation d'un diamant polycristallin. En ce qui concerne les dépôts effectués à 850 °C, les tendances observées avec notamment l'émergence de la germination secondaire sont en accord avec l'étude précédente et peuvent s'expliquer de la même manière.

L'analyse par spectroscopie Raman pour qualifier la qualité cristalline des différents films obtenus avec les systèmes H₂/CH₄/CO₂ et H₂/CH₄/O₂ ne nous a pas été possible comme expliqué précédemment en raison de leurs faibles épaisseurs et de la forte luminescence des substrats HPHT. Ainsi, les données relatives à la qualité des films, n'ont pas pu être extraites des spectres Raman obtenus.

IV.2.2.4 Vitesses de croissance dans les mélanges H₂/CH₄/CO₂ et H₂/CH₄/O₂

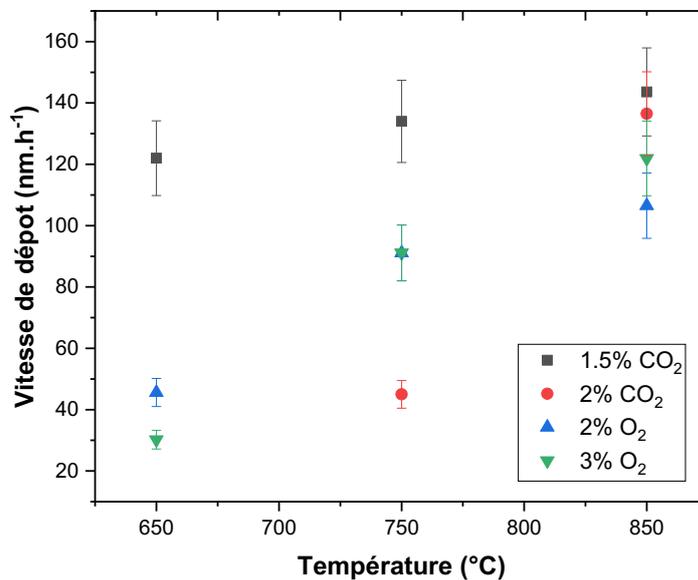


Figure IV.27 : Vitesses de croissance des films déposés avec 1.5 % et 2 % de CO₂ dans le mélange H₂/CH₄/CO₂ et avec 2 % et 3 % de O₂ dans le mélange H₂/CH₄/O₂ pour une température de surface variant de 650 à 850 °C.

La Figure IV.27 présente les vitesses de croissance déterminées par prise de masse des films élaborés dans les deux systèmes H₂/CH₂/CO₂ et H₂/CH₄/O₂ en fonction de la

température du substrat. Ces vitesses croissent avec l'augmentation de la température de surface pour les quatre séries d'échantillons. Ainsi, la vitesse augmente de 122 nm.h⁻¹ à 144 nm.h⁻¹ et de 45 nm.h⁻¹ à 136 nm.h⁻¹ pour une concentration de CO₂ de 1.5 % et de 2 %, respectivement. En présence de O₂, nous mesurons des vitesses de croissance variant de 46 nm.h⁻¹ à 106 nm.h⁻¹ et de 30 à 122 nm.h⁻¹ entre 650 °C et 850 °C pour 2 % et 3 % de O₂, respectivement.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la teneur en CO₂ dans le mélange gazeux de 1.5 à 2 % entraîne une diminution des vitesses de croissance. Dans ce dernier cas, les valeurs de vitesse de dépôt obtenues sont encore plus faibles que celles mesurées avec l'oxygène et qui restent pratiquement constantes lorsque la teneur en O₂ passe de 2 à 3 %.

Il a été rapporté que la production de faibles quantités de radicaux O, à partir d'ajout de O₂ [57] ou de CO₂ [60,61] dans le gaz d'alimentation, engendre l'accroissement de la vitesse de croissance de films CVD homoépitaxiés en raison de l'activation de la surface par les espèces oxygénées (O, OH) par abstraction de H et préparation de sites actifs (liaisons pendantes).



Les vitesses de croissance plus importantes mesurées en présence de CO₂ peuvent s'expliquer par des quantités plus élevées d'unités de croissance (hydrocarbures) dans le gaz d'alimentation provenant du CO₂, ce qui diffère du cas de l'introduction de O₂ pour la croissance du diamant CVD.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux mélanges gazeux étudiés à différentes températures indique que les conditions de croissance correspondant à un mélange H₂/CH₄/O₂ avec 3 % de O₂ et une température de substrat de 750 °C offrent le compromis le plus satisfaisant entre la qualité microstructurale du film et sa vitesse de croissance. En effet, comme nous l'avons vu, le film déposé dans ces conditions est exempt de germination secondaire et de polycristaux, ce qui laisse présager une structure de diamant monocristalline homoépitaxiée qui doit toutefois être confirmée par analyse TEM. La vitesse de croissance de 95 nm.h⁻¹ mesurée pour ce film est environ 10 fois plus faible que les vitesses de croissance mesurées pour des films de diamant monocristallin synthétisés dans un réacteur à cavité résonnante fonctionnant avec un mélange H₂/CH₄/O₂ avec une faible quantité de O₂ (< 2.5 %)

à une température de substrat de 900 °C, une pression entre 22 et 24 kPa et une puissance micro-onde de 2.5 kW [62]. Cette différence est notamment liée à la densité de puissance très faible dans le réacteur Plasmodie (de l'ordre de 1 W.cm^{-3}) comparée aux réacteurs en cavité dans les conditions expérimentales décrites (de l'ordre de plusieurs dizaines de W.cm^{-3}). Cette faible vitesse de croissance obtenue dans le réacteur Plasmodie correspond bien à ce que nous attendions et répond ainsi aux prérequis des applications que nous avons précédemment évoquées.

IV.2.2.5 Caractérisation HRTEM du film déposé dans le mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ avec 3 % de O_2 à 750 °C

L'observation TEM en section transverse de la lame FIB préparée avec un faisceau de Ga^+ comme expliqué dans le Chapitre II, à partir de l'échantillon obtenu dans le mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ avec 3 % de O_2 à une température de substrat de 750 °C est présentée en Figure IV.28.

Les clichés montrent l'épitaxie entre le film déposé et le substrat et permettent de mesurer une épaisseur de 945 nm, ce qui correspond à une vitesse de croissance de 95 nm.h^{-1} , similaire à celle déterminée par la méthode de prise de masse.

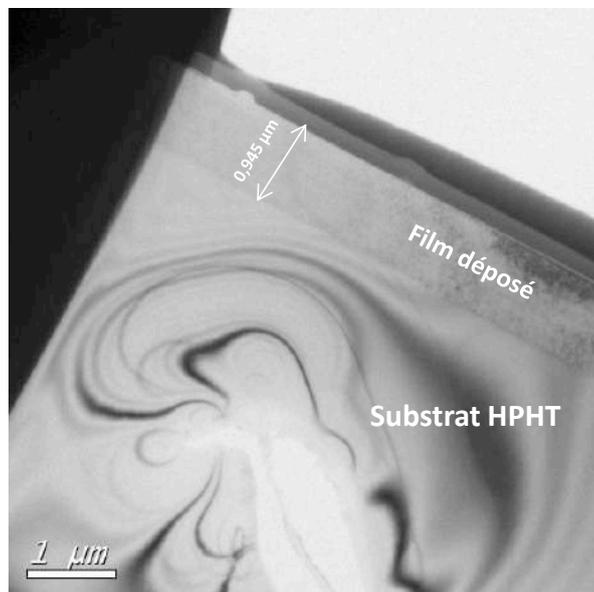


Figure IV.28: Image TEM de la lame FIB découpée dans l'échantillon synthétisé en mélange $\text{H}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2$ avec 3 % de O_2 à 750°C.

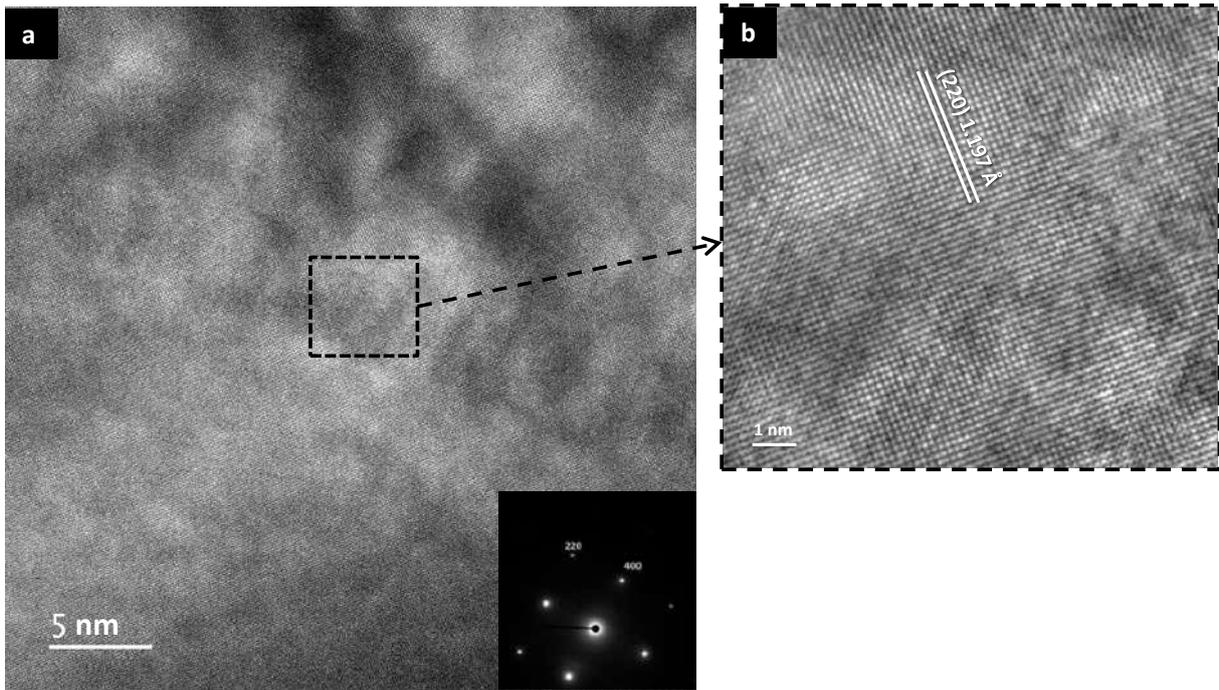


Figure IV.29: Images HRTEM du film déposé dans le réacteur Plasmodie en mélange $H_2/CH_4/O_2$ avec 3 % de O_2 à 750 °C, observées suivant une projection $\langle 100 \rangle$: (a) image HRTEM obtenue au centre du film CVD et le cliché de diffraction de la zone analysée, (b) image HRTEM élargie de la zone encadrée.

La lame FIB observée par TEM révèle par ailleurs la présence d'une zone sombre sur le film déposé, notamment à proximité de l'interface entre le film et la couche nanométrique de platine servant à protéger l'échantillon. Les reports dans la littérature de dégâts induits par l'irradiation ionique du diamant sous la forme d'une amorphisation dans les lames préparées par amincissement ionique avec un faisceau de Ga^+ [63–66] nous amènent à penser que cette zone sombre est une couche amorphisée créée lors de la préparation de la lame TEM.

L'analyse par HRTEM du film CVD observé suivant une projection le long de l'axe $\langle 100 \rangle$ (Figure IV.29) confirme la structure monocristalline du film déposé dans les conditions considérées. La distance inter-réticulaire du plan (220) obtenu à partir de la micrographie HRTEM de la zone sélectionnée est de 1.197 Å. Le cliché de diffraction des électrons montre un réseau cristallin cubique à face centrée le long de l'axe $\langle 100 \rangle$ où sont indexés les plans cristallins (220) et (400) avec des distances inter-réticulaires de 1.198 Å et 0.860 Å, respectivement, ce qui correspond à une réduction de 5 % pour le plan (220) et 3 % pour (400) par rapport à la structure du diamant relaxée dont les distances inter-réticulaires des plans (220) et (400) sont de 1.2610 et 0.8916 Å, respectivement [67]. Ceci indique la présence de contraintes importantes, qui entraînent une déformation du réseau.

Ces analyses HRTEM permettent de confirmer sans ambiguïté la faisabilité de la croissance de couches minces de diamant monocristallin dans un réacteur à plasmas micro-ondes distribués, ce qui est une première mondiale réalisée au LSPM, et d'en évaluer les caractéristiques microstructurales.

IV.3 Conclusion

La première partie de ce chapitre était centrée sur la croissance de films de DPC. L'examen de l'influence de la teneur en méthane dans le mélange conventionnel H_2/CH_4 a montré que l'augmentation de cette teneur de 1.2 % à 7 %, contribue à accroître la vitesse de croissance, mais ne permet pas d'obtenir la structure polycristalline du diamant, soulignant ainsi l'importance d'utiliser du CO_2 dans le mélange gazeux dans le système à plasmas micro-ondes distribués. La diminution de la distance entre le porte substrat et les sources micro-ondes de 10 cm à 7 cm étant sans effet sur la vitesse et la qualité, une distance de 10 cm par rapport aux sources de plasma a été maintenue par la suite.

En présence du mélange $H_2/CH_4/CO_2$, l'étude de l'effet de la température du substrat entre 400 °C et 810 °C a mis en évidence une température optimale de 650 °C adaptée à l'obtention de films de DPC composés de cristaux facettés et présentant une texture naissante selon l'axe $\langle 100 \rangle$. L'étude de l'aspect énergétique associé à la croissance a dévoilé la présence de deux régimes, séparés par une température de rupture de 710 °C et caractérisés par deux énergies d'activation différentes. À 650 °C, l'étude de l'effet de la pression dans un intervalle de 0.25 à 0.45 mbar, nous a permis de mettre en évidence que la microstructure polycristalline n'est présente qu'à 0.35 mbar avec une vitesse de croissance optimale de 82 nm.h⁻¹. En utilisant l'ensemble de ces conditions de composition gazeuse, de température de surface et de pression, nous avons réussi à déposer avec le réacteur Plasmodie, pour la première fois, un film de DPC dont le mode de croissance colonnaire a été vérifié par analyse MEB de la section transverse, et dont la taille de cristaux déterminée par analyse DRX est de 545 nm.

Ces conditions de croissance ont ensuite été utilisées pour réaliser la croissance de diamant sur un substrat HPHT Ib (100). Cependant, le film déposé présente une mauvaise qualité cristalline et souffre d'une forte densité de germination secondaire. Pour faciliter l'estimation de la vitesse de croissance des couches minces déposées sur des substrats en diamant, une stratégie basée sur la technique de la pyrométrie interférentielle a été adoptée en utilisant des substrats dopés au bore. Cette stratégie s'est révélée efficace, mais nous avons

constaté que la piètre qualité des substrats CVD dopés au bore a une influence sur la qualité des couches déposées. Étant donné que le substrat lui-même constitue un paramètre de la croissance, nous avons estimé par la suite que cette stratégie était inadaptée à la croissance homoépitaxiale du diamant et l'avons abandonnée.

Après avoir prouvé que la synthèse homépitaxiale n'était pas possible dans les conditions utilisées pour la croissance de films de DPC dans le réacteur Plasmodie, nous avons procédé à l'augmentation de la température de substrat de 650 °C à 850 °C, combinée à une augmentation et de la teneur en CO₂, source d'espèces de gravure oxygénées, dans le mélange de croissance H₂/CH₄/CO₂, de 1.5 à 2 %. À l'issue de cette étude, nous avons montré que l'accroissement de la teneur en CO₂ permet d'inhiber la germination secondaire à des températures de substrat modérées (≤ 750 °C) mais conduit à des surfaces plus rugueuses en raison d'une sursaturation plus importante découlant d'une quantité accrue d'espèces carbonées provenant à la fois du CO₂ et du CH₄ dans le mélange.

Pour améliorer davantage la qualité des films homoépitaxiés et appréhender l'influence des espèces oxygénées sur le mécanisme de croissance et les caractéristiques des films déposés, nous avons remplacé le CO₂ dans le mélange gazeux par O₂. Ainsi, des concentrations de 2 % et 3 % de O₂ ont été ajoutées dans le mélange H₂/CH₄/O₂, et leur influence sur la croissance a été étudiée dans la gamme de température de 650 °C à 850 °C. L'ajout du O₂ et l'augmentation de sa concentration dans le mélange gazeux semble accroître considérablement la concentration des espèces oxygénées sans augmenter la sursaturation en espèces hydrocarbonées et conduire à des couches épitaxiées de meilleure qualité lorsque la température de substrat est inférieure à 850 °C. Des vitesses de croissance nettement plus faibles sont cependant obtenues dans ces conditions par rapport à celles mesurées avec du CO₂ dans le mélange gazeux.

L'élévation de la température de surface pour les deux systèmes H₂/CH₄/CO₂ et H₂/CH₄/O₂ accélère la vitesse de croissance en augmentant le nombre de sites actifs et la mobilité de surface des espèces, mais réduit également la sursaturation de surface des espèces hydrocarbonées et conduit à une désorption excessive de l'hydrogène, renforcée par la présence d'oxygène, lorsqu'elle est associée à de faibles densités de puissance. L'effet de la température du substrat est donc le résultat d'une combinaison de différents phénomènes, entraînant l'existence d'une température optimale pour la croissance de films de bonne qualité,

exempts de germination secondaire et avec une vitesse de croissance compatible avec différentes applications.

Dans les différentes conditions opératoires testées, le film homoépitaxié assurant les meilleures caractéristiques en termes de qualité cristalline et de vitesse de croissance est celui obtenu avec 3 % de O₂ dans un mélange H₂/CH₄/O₂ et à une température de 750 °C. La vitesse de croissance de ce film est estimée à 95 nm.h⁻¹ et sa structure monocristalline a été vérifiée par analyse TEM et HRTEM. Nous avons ainsi démontré qu'il était possible d'élaborer des films de diamant monocristallin dans le réacteur Plasmodie, malgré les conditions de croissance radicalement différentes des systèmes classiques à cavité résonnante. Les vitesses de croissance très lentes offertes par le procédé de synthèse par plasmas distribués peuvent ainsi constituer une solution prometteuse pour le dépôt de couches monocristallines caractérisées par une épaisseur contrôlée à l'échelle nanométrique et contenant notamment des centres NV pour des applications quantiques. Le dopage à l'azote des films de diamant monocristallin produits dans le réacteur Plasmodie pour la création des centres NV fait l'objet du chapitre suivant.

Références

- [1] S.J. Harris, L.R. Martin, Methyl versus acetylene as diamond growth species, *Journal of Materials Research*. 5 (1990) 2313–2319.
- [2] M.M. Larijani, Mise au point d'un procédé de CVD activé par filaments chauds et plasma de décharge pour la nucléation du diamant : Etudes paramétrique et cinétique, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg) (1971-2008), 2003.
- [3] O.A. Williams, Nanocrystalline diamond, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 621–640.
- [4] D.C. Barbosa, P.R.P. Barreto, V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture, *Diamond and Related Materials*. 19 (2010) 768–771.
- [5] B. Baudrillart, F. Bénédic, O. Brinza, T. Bieber, T. Chauveau, J. Achard, A. Gicquel, Microstructure and growth kinetics of nanocrystalline diamond films deposited in large area/low temperature distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Physica Status Solidi (a)*. 212 (2015) 2611–2615.
- [6] V.S. Sedov, A.K. Martyanov, A.A. Khomich, S.S. Savin, E.V. Zavedeev, V.G. Ralchenko, Deposition of diamond films on Si by microwave plasma CVD in varied CH₄-H₂ mixtures: Reverse nanocrystalline-to-microcrystalline structure transition at very high methane concentrations, *Diamond and Related Materials*. 109 (2020) 108072.
- [7] S.A. Rakha, Y. Guojun, C. Jianqing, Correlation between diamond grain size and hydrogen incorporation in nanocrystalline diamond thin films, *Journal of Experimental Nanoscience*. 7 (2012) 378–389.
- [8] S.C. Ramos, A.F. Azevedo, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Effect of methane addition on ultrananocrystalline diamond formation: Morphology changes and induced stress, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 28 (2010) 27.
- [9] H. Windischmann, G.F. Epps, Y. Cong, R.W. Collins, Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD, *Journal of Applied Physics*. 69 (1991) 2231–2237.
- [10] A.F. Azevedo, J.T. Matsushima, F.C. Vicentin, M.R. Baldan, N.G. Ferreira, Surface characterization of NCD films as a function of sp²/sp³ carbon and oxygen content, *Applied Surface Science*. 255 (2009) 6565–6570.
- [11] K. Mallika, R. Komanduri, Low pressure microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) of diamond coatings on silicon nitride cutting tools, *Thin Solid Films*. 396 (2001) 146–166. [12] C.T. Kuo, C.R. Lin, H.M. Lien, Origins of the residual stress in CVD diamond films, *Thin Solid Films*. 290–291 (1996) 254–259. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09016-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09016-5).
- [13] A. Tallaire, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2005.
- [14] A.K. Mallik, S.R. Binu, L.N. Satapathy, C. Narayana, M.M. Seikh, S.A. Shivashankar, S.K. Biswas, Effect of substrate roughness on growth of diamond by hot filament CVD, *Bull Mater Sci*. 33 (2010) 251–255.
- [15] A.K. Mallik, S.A. Shivashankar, S.K. Biswas, High vacuum tribology of polycrystalline diamond coatings, *Sadhana*. 34 (2009) 811–821.
- [16] V.D. Aleksandrov, I.V. Sel'skaya, Effect of Synthesis Conditions on the Growth Rate and Structure of Diamond Films, *Inorganic Materials*. 39 (2003) 455–458. <https://doi.org/10.1023/A:1023608208352>.
- [17] C.J. Chu, M.P. D'Evelyn, R.H. Hauge, J.L. Margrave, Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100), (111), and (110) surfaces: Carbon-13 studies, *Journal of Applied Physics*. 70 (1991) 1695–1705.

- [18] H. Maeda, K. Ohtsubo, M. Irie, N. Ohya, K. Kusakabe, S. Morooka, Determination of diamond [100] and [111] growth rate and formation of highly oriented diamond film by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, *Journal of Materials Research*. 10 (1995) 3115–3123.
- [19] K.A. Snail, C.M. Marks, In situ diamond growth rate measurement using emission interferometry, *Applied Physics Letters*. 60 (1992) 3135–3137.
- [20] S. Potocky, A. Kromka, J. Potmesil, Z. Remes, Z. Polackova, M. Vanecek, Growth of nanocrystalline diamond films deposited by microwave plasma CVD system at low substrate temperatures, *Physica Status Solidi (a)*. 203 (2006) 3011–3015.
- [21] E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka, Determination of activation energies for diamond growth by an advanced hot filament chemical vapor deposition method, *Applied Physics Letters*. 59 (1991) 488–490.
- [22] B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Derjaguin, Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces, *Journal of Crystal Growth*. 52 (1981) 219–226.
- [23] Y. Mitsuda, T. Yoshida, K. Akashi, Development of a new microwave plasma torch and its application to diamond synthesis, *Review of Scientific Instruments*. 60 (1989) 249–252.
- [24] B. Baudrillart, Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression, These de doctorat, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [25] T.G. McCauley, D.M. Gruen, A.R. Krauss, Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH₄ microwave plasma, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 1646–1648.
- [26] B. Baudrillart, A.S.C. Nave, S. Hamann, F. Bénédic, G. Lombardi, J.H. van Helden, J. Röpcke, J. Achard, Growth processes of nanocrystalline diamond films in microwave cavity and distributed antenna array systems: A comparative study, *Diamond and Related Materials*. 71 (2017) 53–62.
- [27] T. Izak, O. Babchenko, S. Potocky, Z. Remes, H. Kozak, E. Verveniotis, B. Rezek, A. Kromka, Low Temperature Diamond Growth, in: *Nanodiamond*, The Royal Society of Chemistry, 2014.
- [28] T. Izak, O. Babchenko, M. Varga, S. Potocky, A. Kromka, Low temperature diamond growth by linear antenna plasma CVD over large area, *Physica Status Solidi (b)*. 249 (2012) 2600–2603.
- [29] A. Yamaguchi, M. Ihara, H. Komiyama, Temperature dependence of growth rate for diamonds grown using a hot filament assisted chemical vapor deposition method at low substrate temperatures, *Applied Physics Letters*. 64 (1994) 1306–1308.
- [30] F. Silva, A. Gicquel, A. Tardieu, P. Cledat, Th. 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.
- [31] A. Gicquel, K. Hassouni, F. Silva, J. Achard, CVD diamond films: from growth to applications, *Current Applied Physics*. 1 (2001) 479–496. [https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00061-X).
- [32] L. Gueroudji, N.M. Hwang, Thermodynamic limits for the substrate temperature in the CVD diamond process, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 205–211.
- [33] M. Malakoutian, C. Ren, K. Woo, H. Li, S. Chowdhury, Development of Polycrystalline Diamond Compatible with the Latest N-Polar GaN mm-Wave Technology, *Crystal Growth & Design*. 21 (2021) 2624–2632.
- [34] P.W. May, M.N.R. Ashfold, Yu.A. Mankelevich, Microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond chemical vapor deposition: Experiment and modeling of the factors controlling growth rate, nucleation, and crystal size, *Journal of Applied Physics*. 101 (2007) 053115.

- [35] A.R. Badzian, Defect Structure of Synthetic Diamond and Related Phases, *Advances in X-Ray Analysis*. 31 (1987) 113–128.
- [36] H.-A. Mehedi, J. Achard, D. Rats, O. Brinza, A. Tallaire, V. Mille, F. Silva, Ch. Provent, A. Gicquel, Low temperature and large area deposition of nanocrystalline diamond films with distributed antenna array microwave-plasma reactor, *Diamond and Related Materials*. 47 (2014) 58–65.
- [37] O.A. Shenderova, D.M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications*, William Andrew, 2012.
- [38] D. Zhou, T.G. McCauley, L.C. Qin, A.R. Krauss, D.M. Gruen, Synthesis of nanocrystalline diamond thin films from an Ar–CH₄ microwave plasma, *Journal of Applied Physics*. 83 (1998) 540–543.
- [39] M. Rayar, H.L. Quoc, A. Lacoste, L. Latrasse, J. Pelletier, Characterization of hydrogen microwave plasmas produced by elementary sources in matrix configuration, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18 (2009) 025013.
- [40] E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, Ch. Wild, The reaction of atomic hydrogen with a-C:H and diamond films, *Surface and Coatings Technology*. 47 (1991) 156–161.
- [41] A. Van der Drift, Evolutionary selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers, *Philips Res. Rep.* 22 (1967) 267.
- [42] O. Brinza, Stratégies pour la croissance de cristaux de diamant par CVD assisté par plasma micro-onde, Thèse de doctorat, Paris 13, 2009.
- [43] J. Achard, F. Silva, O. Brinza, X. Bonnin, V. Mille, R. Issaoui, M. Kasu, A. Gicquel, Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment, *Physica Status Solidi (a)*. 206 (2009) 1949–1954.
- [44] S. Schwarz, C. Rottmair, J. Hirmke, S. Rosiwal, R.F. Singer, CVD-diamond single-crystal growth, *Journal of Crystal Growth*. 271 (2004) 425–434.
- [45] 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 13, 1998.
- [46] A.A. Khomich, E.E. Ashkinazi, V.G. Ralchenko, V.S. Sedov, R.A. Khmel'nitskii, O.N. Poklonskaya, M.V. Kozlova, A.V. Khomich, Application of Raman Spectroscopy for Analyzing Diamond Coatings on a Hard Alloy, *Journal of Applied Spectroscopy*. 84 (2017) 312–318. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0469-4>.
- [47] F. Pruvost, E. Bustarret, A. Deneuve, Characteristics of homoepitaxial heavily boron-doped diamond films from their Raman spectra, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 295–299.
- [48] A. Boussadi, Optimisation d'un procédé de dépôt plasma micro-onde pour l'élaboration de substrats de diamant fortement dopés au bore, Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, 2016.
- [49] C.-P Chang, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson, J.A. Mucha, Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition, *Journal of Applied Physics*. 63 (1988) 1744–1748. <https://doi.org/10.1063/1.339912>.
- [50] N. Hellala, Synthèse et caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [51] F. Bénédic, Contribution à l'étude du procédé de croissance de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde : contrôles optiques in situ et caractérisation des films élaborés, Thèse de doctorat, Nancy 1, 2000.
- [52] L.J. Kieffer, *Compilation of electron collision cross section data for modeling gas discharge lasers*, Joint Inst. for Lab. Astrophysics, Boulder, Colo. (USA), 1973.

- [53] P.C. Cosby, Electron-impact dissociation of carbon monoxide, *The Journal of Chemical Physics*. 98 (1993) 7804–7818.
- [54] N.M. Marinov, A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics*. 31 (1999) 183–220.
- [55] A. Kromka, Š. Potocký, J. Čermák, B. Rezek, J. Potměšil, J. Zemek, M. Vaněček, Early stage of diamond growth at low temperature, *Diamond and Related Materials*. 17 (2008) 1252–1255.
- [56] Z. Chun-Mei, Z. Yan-Bin, J. Zhi-Gang, L. Xian-Yi, H. Xue, H. Shuang, L. Jun-Wei, Effect of CO₂ Addition on Preparation of Diamond Films by Direct-Current Hot-Cathode Plasma Chemical Vapor Deposition Method, *Chinese Phys. Lett.* 27 (2010) 088103.
- [57] Y.-S. Han, Y.-K. Kim, J.-Y. Lee, Effects of argon and oxygen addition to the CH₄-H₂ feed gas on diamond synthesis by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*. 310 (1997) 39–46.
- [58] Y.-K. Kim, J.-H. Jung, J.-Y. Lee, H.-J. Ahn, The effects of oxygen on diamond synthesis by hot-filament chemical vapor deposition, *J Mater Sci: Mater Electron*. 6 (1995) 28–33.
- [59] I. Sakaguchi, M. Nishitani-Gamo, K. Ping Loh, S. Hishita, H. Haneda, T. Ando, Suppression of surface cracks on (111) homoepitaxial diamond through impurity limitation by oxygen addition, *Applied Physics Letters*. 73 (1998) 2675–2677.
- [60] Q. Liang, C. Yan, Y. Meng, J. Lai, S. Krasnicki, H. Mao, R.J. Hemley, Enhancing the mechanical properties of single-crystal CVD diamond, *J. Phys.: Condens. Matter*. 21 (2009) 364215.
- [61] T.P. Mollart, K.L. Lewis, Optical-quality diamond growth from CO₂-containing gas chemistries, *Diamond and Related Materials*. 8 (1999) 236–241.
- [62] J. Liu, L. Lin, Y. Zhao, Y. Zheng, K. An, J. Wei, L. Chen, L. Hei, J. Wang, Z. Feng, C. Li, Homo-epitaxial growth of single crystal diamond in the purified environment by active O atoms, *Vacuum*. 155 (2018) 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.06.016>.
- [63] W.R. McKenzie, Md.Z. Quadir, M.H. Gass, P.R. Munroe, Focused Ion beam implantation of diamond, *Diamond and Related Materials*. 20 (2011) 1125–1128.
- [64] W.J. MoberlyChan, R. Schalek, Ion Beam Induced Surface Modulations from Nano to Pico: Optimizing Deposition During Erosion and Erosion During Deposition, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. 1059 (2007) 1059.
- [65] S. Rubanov, Optimisation of the FIB induced damage in TEM diamond samples, in: *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016: pp. 358–359.
- [66] N. Bozzolo, Contribution de la microscopie électronique en transmission analytique à la caractérisation du diamant CVD, *These de doctorat*, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1996.
- [67] L. Mehmél, Épaissement et dopage de films de diamant hétéroépitaxiés sur substrats multicouches Ir/SrTiO₃/Si (100), *These de doctorat*, Paris 13, 2019.

Chapitre V. Dopage à l'azote des films de diamant monocristallin et production de centres NV

Comme expliqué dans le chapitre I, une combinaison de bonnes propriétés des centres NV et du contrôle de l'épaisseur des couches de diamant monocristallin qui les contiennent permet d'envisager des applications prometteuses dans le champ des technologies quantiques. Le dépôt de couches minces de diamant monocristallin dont on peut contrôler l'épaisseur à l'aide du réacteur Plasmodie ayant été démontré dans le chapitre IV, la création de centres NV dans ces couches et la caractérisation de leurs propriétés sont les sujets clés de ce dernier chapitre.

Nous aborderons dans un premier temps l'influence de l'introduction d'azote moléculaire dans le mélange gazeux, couplée à celle de la distance entre le porte-substrat et les sources micro-ondes, sur la morphologie des films de diamant homoépitaxiés, leur vitesse de croissance, leur microstructure et la capacité du réacteur Plasmodie à créer des centres NV *in situ*.

Après la détermination des conditions de dopage assurant l'incorporation d'atomes d'azote dans les films de diamant sans compromettre leur qualité cristalline, des techniques *ex situ* de production de centres NV, par création de lacunes dans les films dopés, seront investiguées. Nous commencerons par nous intéresser à la technique d'irradiation électronique et nous étudierons les propriétés de photoluminescence et de spin des centres NV ainsi créés.

La production de centres NV dans des films contenant différentes teneurs en azote sera également examinée au moyen de la méthode d'implantation ionique par l'hélium en fonction de la fluence d'implantation et des études systématiques des propriétés de photoluminescence et de spin des centres colorés ainsi créés seront menées. L'objectif est d'établir une corrélation entre les conditions de dopage et d'implantation et les propriétés des centres NV.

V.1 Détermination de la teneur en azote à introduire dans le mélange gazeux

Afin de définir une gamme de concentration en azote à introduire dans le réacteur qui ait du sens pour effectuer le dopage des films de diamant monocristallin, nous avons réalisé

une mesure de la quantité d'azote résiduelle dans les conditions de synthèse par spectroscopie optique d'émission (SOE).

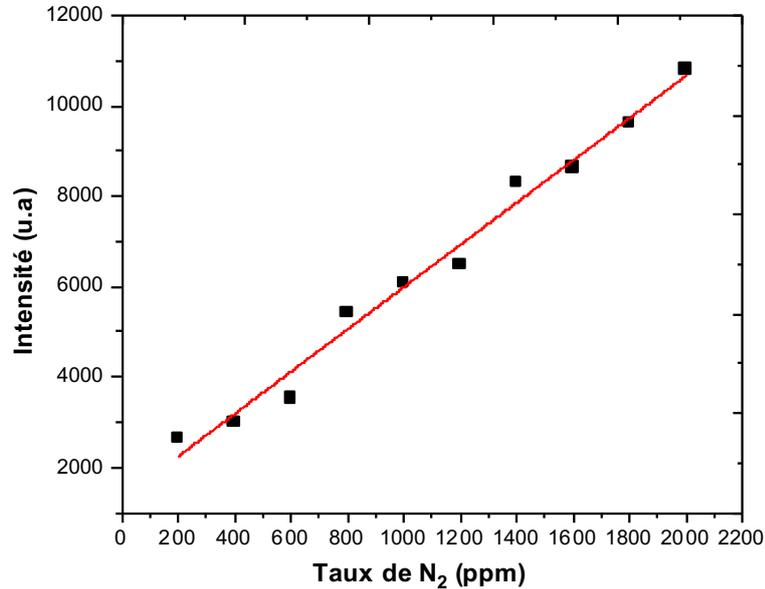


Figure V.1: Évolution de l'intensité d'émission du pic de N₂ (337.1 nm) en fonction du taux de N₂ ajouté dans le réacteur.

La spectroscopie optique d'émission constitue un outil valable pour évaluer le taux d'azote résiduel dans une chambre de réaction en surveillant l'évolution des pics d'émission des espèces CN et N₂. Plusieurs études ont établi une corrélation entre la quantité d'azote introduite dans la phase gazeuse et l'intensité d'émission de la tête de bande de la transition ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) du radical CN (388.3 nm) et celle de la transition ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) de N₂ (337.1 nm) [1]. Ainsi, dans cette partie, nous injectons 2000 ppm de N₂ dans un plasma H₂/CH₄/CO₂ composé de 2.5 % de CH₄ et 1 % de CO₂ avec un débit total constant de 50 sccm, à une puissance micro-onde de 3 kW et une pression de 0.35 mbar, et chaque quantité d'azote injectée a été déduite de la quantité de l'hydrogène introduite dans l'enceinte, qui est de 96.4 % sans injection d'azote. Nous diminuons la quantité d'azote injectée de 200 ppm toutes les 5 minutes en relevant parallèlement l'intensité du pic d'émission de N₂ à 337.1 nm pour tracer son évolution en fonction du taux d'azote ajouté dans le mélange gazeux (Figure V.1). Cette évolution étant linéaire, l'extrapolation de la courbe jusqu'à intersection avec l'axe des abscisses permet d'obtenir le taux de N₂ dans l'enceinte lorsqu'aucun flux d'azote n'est intentionnellement injecté dans le gaz d'alimentation. Cette mesure correspond ainsi au taux de fuite d'azote dans l'enceinte qui a été estimée à 280 ppm. Cette valeur est très

grande et résulte notamment de la mauvaise étanchéité des joints en polymère au niveau des 16 sources micro-ondes qui est un problème connu du réacteur Plasmodie.

Ainsi, pour s'assurer que l'étude de l'influence de l'azote sur les propriétés des films de diamant monocristallin soit significative, les taux d'azote ajoutés intentionnellement doivent être au moins aussi élevés que le taux résiduel mesuré.

V.2 Influence de la teneur en azote dans la phase gazeuse et de la position du porte-substrat

V.2.1 Conditions expérimentales

Dans le but de fixer des conditions de croissance qui permettent le dopage efficace à l'azote de films de diamant monocristallin tout en garantissant une bonne qualité cristalline, nous avons réalisé deux séries d'échantillons avec 400 et 1000 ppm de N₂ ajoutés intentionnellement dans le gaz d'alimentation, dans les conditions préalablement optimisées pour la synthèse de diamant monocristallin, en utilisant un mélange H₂/CH₄/O₂ contenant 94.5 % de H₂, 2.5 % de CH₄ et 3 % de O₂, à un débit total de 50 sccm, une puissance micro-onde de 3 kW, une pression de 0.35 mbar et une température de substrat de 750°C. Une série d'échantillons de référence a été également synthétisée préalablement sans introduction d'azote. Pour ces 3 séries d'échantillons, la distance entre le porte-substrat et les sources micro-ondes a été fixée à 6, 7 et 10 cm, afin d'évaluer son effet sur l'incorporation de l'azote dans les films. En raison du nombre important d'expériences dans cette étude, la croissance a été limitée à 5 heures. Les films ont été déposés sur des substrats HPHT ayant subi un prétraitement H₂/O₂.

V.2.2 Résultats expérimentaux

V.2.2.1 Morphologie

L'évolution de la morphologie des films en fonction du taux de N₂ dans le mélange gazeux et de la position du porte-substrat est montrée sur la Figure V.2. Le film obtenu sans azote à 6 cm des sources révèle une discontinuité et un phénomène de mise en paquet de couches rugueuses, dont le front avançant a été clairement freiné pendant la croissance. Pour les mêmes conditions opératoires, à 7 et 10 cm des sources, la morphologie de surface semble résulter d'un même mécanisme de croissance impliquant le dépôt de couches lisses. Des motifs de gravure à base carrée sont toutefois observés à la surface de l'échantillon réalisé à 10 cm. Cette morphologie est semblable à celle observée précédemment (Chapitre IV) pour

des films de diamant monocristallin non dopés obtenus à la même position du porte substrat. Avec un taux de 400 ppm de N_2 dans le gaz d'alimentation, la surface du film réalisé à 6 cm devient moins rugueuse, mais le phénomène de mise en paquet des couches est toujours visible. À 7 cm des sources, le film présente une morphologie de surface lisse et homogène avec des macro-marches de quelques micromètres de taille, et a priori parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ [2], tandis qu'à 10 cm, une légère germination secondaire apparaît sur les faces des etch-pits. Pour des teneurs en N_2 de 1000 ppm, la morphologie se détériore et l'apparition de la germination secondaire est favorisée quelle que soit la position du porte-substrat.

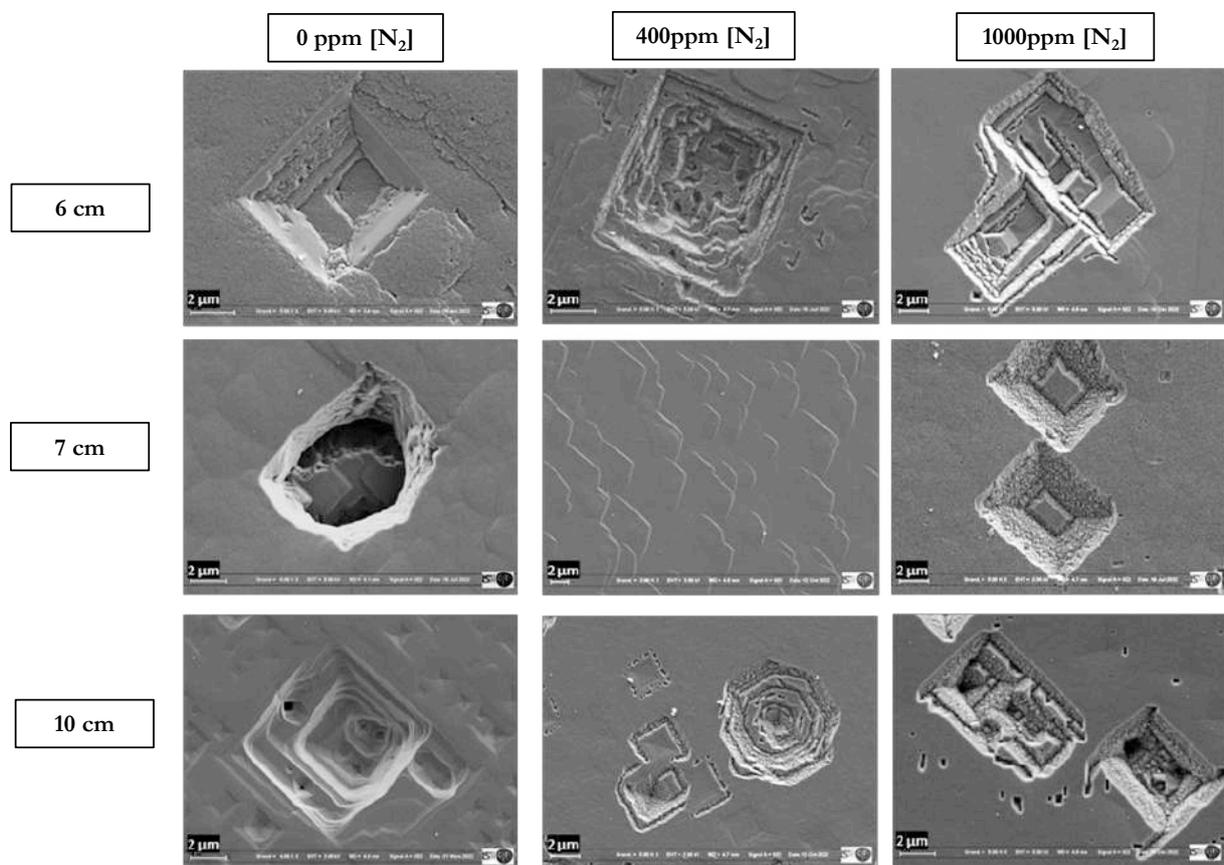


Figure V.2: Evolution de la morphologie de surface des films synthétisés avec 0, 400 et 1000 ppm de N_2 dans le mélange gazeux à une distance de 6, 7 et 10 cm des sources.

Pour interpréter correctement ces résultats, il faut rappeler que même pour la série d'échantillons de référence pour laquelle aucun flux d'azote n'a été intentionnellement injecté, le taux de fuite est de 280 ppm, ce qui signifie que de l'azote est initialement présent dans le réacteur et doit être pris en considération.

La variation de la morphologie de la surface en fonction de la position du porte-substrat dans les mêmes conditions de concentration en azote pour $[N_2] \leq 400$ ppm, traduit une inhomogénéité axiale des espèces de croissance et de gravure sachant que la température du substrat est maintenue constante et est contrôlée à l'aide d'un pyromètre bichromatique et un thermocouple. Le phénomène de mise en paquet observé à 6 cm, la distance la plus proche des sources dans cette étude, peut s'interpréter par une forte incorporation de l'azote atomique qui freine le déplacement des marches à la surface des couches en croissance [3]. Or, la dissociation de N_2 en azote atomique dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués se produit principalement via un processus par impact électronique qui nécessite une énergie très élevée de 9.76 eV [4].

Des mesures de température électronique effectuées à des pressions de 0.25 et 0.45 mbar et une puissance de 3 kW, entre 4 et 8 cm des sources, durant les travaux de thèse de D. Dekkar ont montré que la configuration du réacteur permet de générer deux populations d'électrons, chauds et froids [5]. Les électrons chauds, dont la température varie entre 4 et 8 cm, et 0.25 et 0.45 mbar, de 1.8 à 4 eV, sont produits au voisinage des sources micro-ondes et leur température et leur densité décroissent en s'éloignant de leur zone de création. La production de l'azote atomique par impact électronique de N_2 qui nécessite une forte énergie s'opère ainsi majoritairement au voisinage des sources. On peut donc supposer qu'au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources la concentration en azote atomique diminue et qu'il y a de moins en moins d'incorporation d'azote à la surface du film en croissance. Cela peut justifier l'observation du phénomène de mise en paquet des marches à la distance la plus proche des sources (6 cm) alors que des couches plus ou moins lisses sont obtenues à 7 et 10 cm. Les motifs de gravure observés à la surface de l'échantillon à 10 cm existaient probablement à la surface du substrat avant la croissance et n'ont pas été recouverts en raison d'une faible vitesse de croissance, ajoutée à une courte durée de synthèse.

L'augmentation de la concentration en azote moléculaire dans le mélange gazeux est connue pour avoir pour effet de dégrader la qualité des films de diamant CVD, notamment les faces (111) qui tendent à devenir défectueuses dans des conditions de faible densité d'hydrogène atomique. Étonnamment, nous notons une amélioration de la morphologie des couches déposées à 6 cm et 7 cm lorsque 400 ppm de N_2 sont ajoutés dans l'enceinte réactionnelle. Ceci pourrait s'expliquer par une production plus importante d'oxygène atomique et de radicaux hydroxyles, dont le rôle important dans la croissance a été déjà

expliqué, quand la teneur en N atomique est plus élevée. En effet, avec le mélange gazeux $H_2/CH_4/O_2/N_2$ utilisé, les atomes d'oxygène peuvent être formés via des réactions impliquant de l'azote comme suit [5]:



Cette production d'oxygène atomique peut à son tour conduire à la formation de radicaux hydroxyles OH via les réactions suivantes [6] :



La production de ces espèces est susceptible de conduire ainsi à des films dépourvus de germination secondaire.

En outre, la production d'hydrogène atomique, espèce principale de gravure des phases non-diamant, est également régie par des processus électroniques dans ce type de réacteur et est, à l'instar de l'azote atomique, plus importante quand on se rapproche des sources. Les résultats d'une étude menée dans le réacteur Plasmodie pour mesurer la densité d'hydrogène atomique par actinométrie en fonction de la position axiale du réacteur dans un plasma de H_2 pur, à 0.25 mbar et 3 kW, ont en effet montré une décroissance d'un facteur de 4 de la densité d'hydrogène atomique lorsque la distance aux sources augmente de 4 à 8 cm. La gravure des phases non-diamant par l'hydrogène atomique est de ce fait plus conséquente à 6 et 7 cm des sources qu'à 10 cm, ce qui pourrait expliquer la dégradation de la qualité du film via l'observation de la germination secondaire à l'intérieur des etch-pits à 10 cm. Il est également important de noter qu'en raison de la faible densité de puissance, d'environ $1 W.cm^{-3}$ dans nos conditions de dépôt, la concentration de H estimée dans le réacteur à plasmas micro-ondes

distribués est inférieure d'un ordre de grandeur à celle calculée dans le réacteur à cavité résonnante de type « bell-jar » en utilisant un modèle plasma axial 1D [7]. Cette densité relativement faible est insuffisante pour éviter la germination secondaire, notamment sur les faces (111), lorsque des taux de N_2 trop élevés sont injectés dans le réacteur, ce qui peut expliquer les morphologies de surface observées pour un taux de N_2 de 1000 ppm caractérisées par une forte germination secondaire. Une concentration de 400 ppm d'azote dans le mélange gazeux semble donc être le meilleur compromis pour éviter une dégradation de la qualité cristalline des films à 7 cm des sources.

V.2.2.2 Vitesse de croissance

Les vitesses de croissance de ces films sont reportées en fonction de la position du porte-substrat et de la teneur en azote dans la Figure V.3. Sans ajout intentionnel de N_2 dans l'enceinte, la vitesse de croissance augmente entre 6 et 7 cm de 93 à 164 $nm.h^{-1}$, puis décroît jusqu'à 95 $nm.h^{-1}$ à 10 cm. Lorsque 400 ppm de N_2 sont ajoutés au mélange gazeux une très forte diminution de la vitesse de croissance, de 184 à 20 $nm.h^{-1}$, est observée au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources. Enfin, pour une valeur de 1000 ppm de N_2 , une augmentation presque linéaire de la vitesse de croissance est constatée avec la distance, de 77 $nm.h^{-1}$ à 6 cm à 147 $nm.h^{-1}$ à 10 cm.

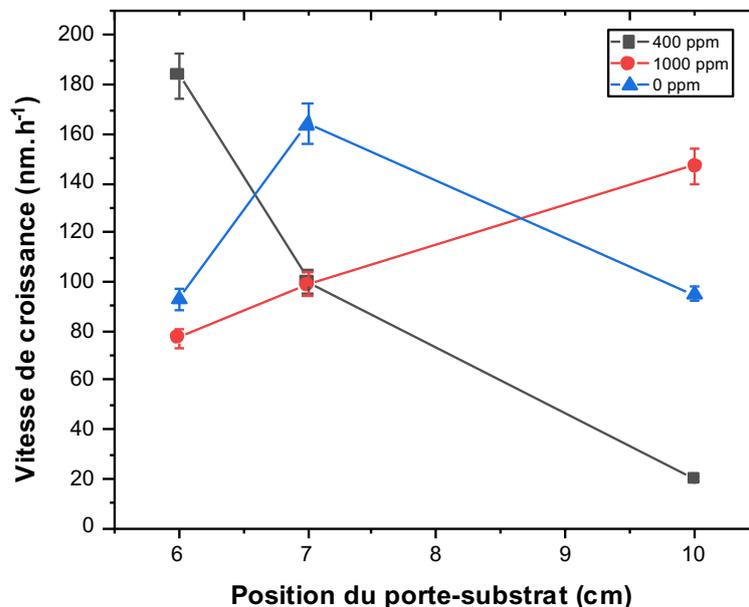


Figure V.3: Vitesse de croissance des films synthétisés dans le mélange $H_2/CH_4/O_2$ avec 0, 400 et 1000 ppm de N_2 à une distance de 6, 7, et 10 cm des sources.

L'existence d'un couple pression/position du porte-substrat conduisant à une vitesse de croissance optimale dans le réacteur Plasmodie a été mise en évidence dans le cas du diamant nanocristallin durant les travaux de thèse de B. Baudrillart [8] pour un mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$ sans azote, et a été imputée à la distribution axiale des espèces. Ceci est probablement valable aussi pour le mélange $H_2/CH_4/O_2$, contenant les mêmes espèces, pour lequel une vitesse optimale est obtenue à 7 cm des sources en l'absence de N_2 dans le gaz d'alimentation.

L'ajout d'azote est connu pour augmenter la vitesse de croissance, notamment celle des faces (100), cependant en ajoutant 400 ppm de N_2 dans le gaz, la vitesse augmente, d'un facteur 2, uniquement pour la position de 6 cm, alors qu'à 7 et 10 cm, elle est moins importante que celle obtenue aux mêmes positions sans azote. Un atome d'azote incorporé en position substitutionnelle se conduit comme un donneur d'électrons et apporte donc un électron excédentaire à la surface du film. Ce transfert de charge favorise la reconstitution de la surface (2x1) des faces (100) par la réduction de l'énergie nécessaire à ce mécanisme [9]. Ce phénomène est tout à fait spécifique à la croissance des faces (100), car si les faces (111) incorporent beaucoup plus d'azote, leur taux de croissance est beaucoup moins favorisé par la présence d'azote [10]. Ainsi, l'apparition simultanée du phénomène du « step-bunching » observé par MEB et d'une augmentation de la vitesse de croissance en présence d'azote à 6 cm peut s'expliquer par la combinaison de deux effets différents. D'une part, l'azote en surface ralentit l'avancement des terrasses en croissance en raison de sa plus faible réactivité. D'autre part, l'azote en substitution qui favorise la croissance en activant la liaison dimère de surface par l'intermédiaire d'électrons excédentaires, alors qu'une faible incorporation d'azote loin des sources conduit à des surfaces lisses et à de faibles vitesses de croissance [11]. Ceci est cohérent avec les observations MEB où, entre 6 et 7 cm, il y a transition d'un phénomène de mise en paquet des couches à une croissance par écoulement de marches. L'apparition de la germination secondaire sur les faces des etch-pits à 10 cm et sa gravure par les différentes espèces du plasma à 400 ppm peuvent expliquer la faible vitesse obtenue à cette position. Pour 1000 ppm de N_2 , la germination secondaire apparaît quelle que soit la position du substrat dans le plasma. L'altération de la qualité des films, combinée à la diminution de l'efficacité de gravure quand on s'éloigne des sources et qui semble plus prégnante à 1000 ppm de N_2 , peut expliquer la tendance observée pour la vitesse.

V.2.2.3 Microstructure

En raison de la complexité de la caractérisation de ces films par spectroscopie Raman et PL, l'analyse par cathodoluminescence (CL) peut se révéler très efficace pour évaluer leurs propriétés et mettre éventuellement en évidence le dopage à l'azote. Les trois échantillons réalisés avec 400 ppm de N_2 dans le gaz d'alimentation à 6, 7 et 10 cm des sources ont ainsi été analysés par CL à basse température ($T = 77$ K). Les spectres sont présentés sur la Figure V.4.

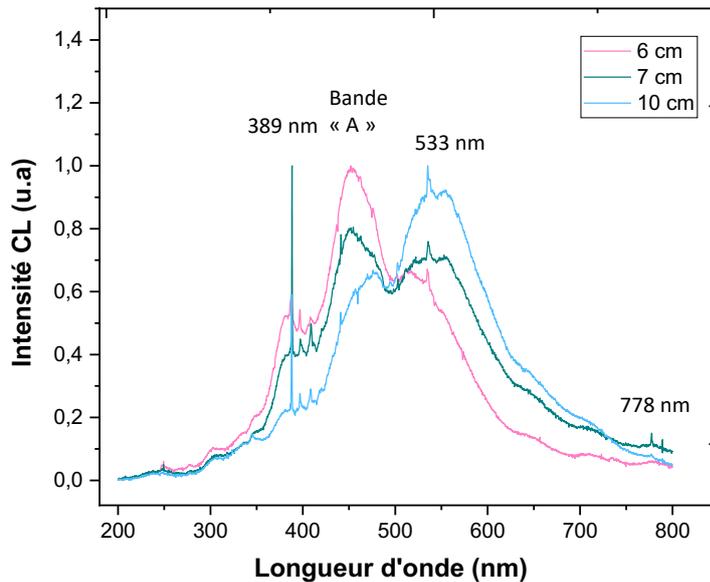


Figure V.4: Spectres de CL des films synthétisés dans le mélange $H_2/CH_4/O_2$ avec 400 ppm de N_2 à une distance de 6, 7 et 10 cm des sources à 77 K.

Le doublet caractéristique d'excitons libres (FE) indicateur de la haute qualité du diamant monocristallin ne se manifeste pour aucun film. Cela doit être corrélé avec la présence d'azote qui tend à faire disparaître cette luminescence [3], mais laisse également entendre que les films contiennent des impuretés et des défauts cristallins qui, en plus de l'azote, créent des niveaux d'énergie intermédiaires dans la bande interdite du diamant où la plus grande partie de l'énergie du faisceau d'électrons est transférée [12]. Les contributions de luminescence observées pour les trois échantillons sont très similaires et montrent la présence de la bande dite « A », observée pour le diamant en cathodoluminescence entre 415 et 445 nm et associée aux dislocations et à une hybridation sp^2 partielle [13]. Nous constatons enfin des luminescences à 389 nm, associée à un défaut d'irradiation de type interstitiel primaire

contenant un atome d'azote [14], ainsi qu'à 533 nm, souvent observée en CL pour les films de diamant CVD et faisant intervenir à la fois des atomes d'azote et des lacunes [3]. La signature des centres NV⁰ à 575 nm est inexistante en dépit de la forte concentration d'azote présente dans le mélange gazeux. La raie à 778 nm identifiée dans les spectres est une émission du deuxième ordre de la raie à 389 nm [15].

Dans la troisième partie de ce chapitre nous émettrons des hypothèses sur les différentes causes qui pourraient être à l'origine de l'absence de centres NV dans les films monocristallins dopés à l'azote élaborés dans le réacteur Plasmodie, puis nous mènerons plusieurs études destinées à les confirmer ou à les infirmer. Pour cela, le choix de conditions de dopage s'est porté sur 400 ppm de N₂ dans la phase gazeuse et une distance de 7 cm des sources, dans la mesure où le film obtenu dans ces conditions présente le meilleur compromis entre la morphologie de surface et la densité de dislocations observée à travers l'intensité de la bande « A ». Nous nous focalisons donc ci-après sur la caractérisation microstructurale du film synthétisé dans ces conditions.



Figure V.5 : Image TEM de la lame FIB découpée à partir de l'échantillon synthétisé avec 400 ppm de N₂ dans le mélange gazeux à une distance de 7 cm des sources.

La Figure V.5 montre l'image TEM de la section transversale de la lame FIB préparée à partir de cet échantillon, où, le substrat HPHT et le film dopé à l'azote sont visibles, ainsi que deux couches de platine servant à éviter la délamination de la couche de diamant ; une première

couche nanométrique générée par un faisceau d'électrons, et une deuxième couche plus épaisse déposée par un faisceau d'ions.

La Figure V.6 (a) de l'interface entre le substrat HPHT et le film déposé avec 400 ppm de N_2 à 7 cm des sources atteste de la présence d'une relation d'épitaxie entre les deux. Nous pouvons également distinguer de nombreuses zones amorphes qui semblent correspondre à des dégâts causés par l'irradiation ionique par faisceau de Ga^+ lors de la préparation de la lame, étant donné qu'elles sont observées aussi bien sur le substrat HPHT que sur le film CVD.

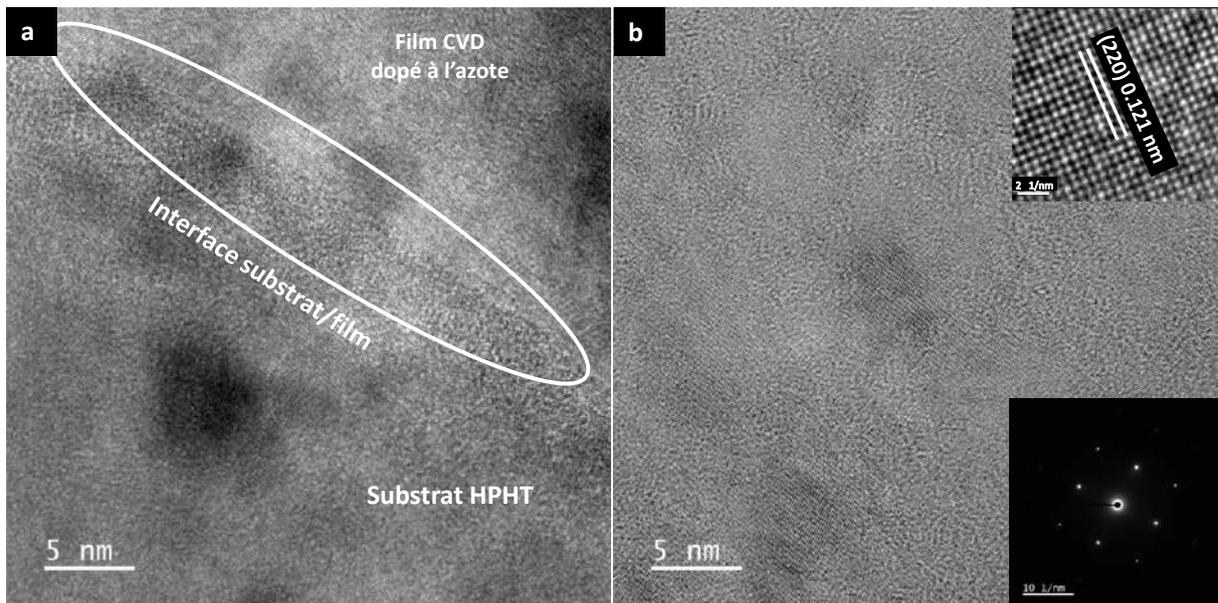


Figure V.6: Images HRTEM du film déposé avec 400 ppm de N_2 dans le mélange gazeux à une distance de 7 cm observée suivant une projection $\langle 100 \rangle$: (a) image HRTEM de l'interface substrat HPHT/film CVD dopé à l'azote, (b) image HRTEM du film et cliché de diffraction associé.

La distance inter-réticulaire du plan (220) déterminée à partir de l'analyse HRTEM du film dopé à l'azote dans la Figure V.6 (b) est de 0.121 nm, ce qui correspond à une réduction de 4% par rapport à la distance du plan (220) du diamant relaxé et le cliché de diffraction associé montre un réseau cristallin cubique à face centrée le long de l'axe $\langle 100 \rangle$, caractéristique d'une structure monocristalline. Par ailleurs, nous constatons la présence de phases amorphes qui se sont formées au cours de la croissance.

Le réseau cristallin de cet échantillon ne présente pas un très bon ordre. En effet, l'ajout d'azote est susceptible d'introduire des défauts dans le réseau du diamant et leur grand nombre peut entraîner une déformation du réseau dans le diamant et dégrader sa qualité

cristalline. Pour autant la préservation de la nature monocristalline du diamant synthétisé dans ces conditions de dopage a bien été vérifiée grâce à l'analyse HRTEM.

V.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu étudier l'influence de la concentration d'azote ajoutée dans la phase gazeuse et de la position du porte-substrat par rapport aux sources plasmas, sur la morphologie, la vitesse de croissance et la microstructure des films homoépitaxiés déposés dans le réacteur Plasmodie dans les conditions précédemment optimisées avec des concentrations d'azote de 0 à 1000 ppm et à des distances de 6, 7 et 10 cm des sources.

L'évolution de la morphologie en fonction de ces paramètres a permis d'appréhender l'implication de différents mécanismes de croissance, dépendant de la quantité d'azote dans la phase gazeuse, qui altère la morphologie à mesure qu'elle augmente, mais aussi de la réactivité du plasma qui diminue en s'éloignant des sources.

Il a été suggéré que la dissociation de l'azote dans le réacteur DAA conduit à une production accrue d'espèces de gravure oxygénées. Les réactions associées étant gouvernées par des processus électroniques à proximité du plasma, pour des concentrations d'azote $[N_2] \leq 400$ ppm, une forte incorporation de l'azote atomique à 6 cm des sources conduit à un phénomène de "mise en paquet" en bloquant le déplacement des marches pendant la croissance. À 7 cm, une moindre incorporation de l'azote atomique est susceptible d'être à l'origine de la formation de couches lisses, tandis qu'à 10 cm, en raison de la diminution des espèces de gravure, la germination secondaire commence à apparaître. Pour une concentration de 1000 ppm de N_2 dans le mélange gazeux, la germination secondaire apparaît, notamment sur les faces des etch-pits, pour toutes les positions du porte substrat.

Des tendances complexes ont été observées pour la vitesse de croissance selon la teneur en N_2 et en fonction des mécanismes de croissance impliqués. La vitesse reste inférieure à 200 nm.h^{-1} dans les conditions étudiées ce qui doit permettre de contrôler l'épaisseur des films déposés beaucoup plus aisément que dans les réacteurs conventionnels à cavité résonante

L'analyse par CL de la microstructure des films obtenus à différentes positions du porte-substrat avec 400 ppm de N_2 a permis la détection de l'azote et la mise en évidence de dislocations, sans que la présence de centres NV n'ait pu être révélée. L'analyse HTREM a confirmé la conservation de la structure monocristalline pour la condition de dopage

présentant le meilleur compromis entre la morphologie et l'apparition de dislocations, à savoir 400 ppm de N₂ et une distance de 7 cm des sources, mais a révélé également une déformation du réseau cristallin ainsi que la présence de phases amorphes.

V.3 Recherche des causes permettant d'expliquer la non-détection des centres NV dans les films dopés

Les centres NV sont généralement bien présents dans les films CVD dopés à l'azote pendant la croissance et peuvent même parfois être rencontrés dans les films CVD produits dans un environnement où le taux de fuite n'est pas parfaitement contrôlé. Comme nous l'avons expliqué au Chapitre I, le centre NV est un défaut ponctuel créé dans le diamant lorsqu'un atome de carbone du réseau cristallin est remplacé par un atome d'azote en substitution (N_s), qui à son tour s'associe à une lacune dans un site adjacent du réseau. La formation de ce défaut est donc conditionnée par la présence d'atomes d'azote, de lacunes et par la probabilité qu'ils s'associent. La non-détection de ces centres luminescents dans les films dopés à l'azote élaborés dans le réacteur à plasmas distribués nous amène à émettre les hypothèses suivantes :

- Hypothèse 1 : une mobilité des lacunes limitée dans les films dopés durant la croissance ; nous supposons alors que les centres NV ne sont pas formés en tant qu'unités dans nos films car la migration des lacunes et leur association avec l'azote n'a pas lieu lors de la croissance.
- Hypothèse 2 : une faible incorporation d'azote dans les films pendant la croissance.
- Hypothèse 3 : un déficit de lacunes dans les films dopés à l'azote.

Nous allons présenter les résultats d'une série d'expériences visant à confirmer ou à infirmer ces hypothèses de manière à dégager des pistes de travail permettant la création de centres NV dans les films dopés à l'azote.

V.3.1 Conditions expérimentales

Nous rappelons que pour l'étude de ces hypothèses, les paramètres de croissance et de dopage sont fixés de la manière suivante : une puissance micro-onde de 3 kW, une pression de 0.35 mbar, une température de substrat de 750°C et un mélange gazeux composé de 94.5 % de H₂, 2.5 % de CH₄ et 3 % de O₂ avec un débit total de 50 sccm, avec 400 ppm de N₂ à une distance de 7 cm des sources plasmas.

V.3.2 Hypothèse 1 : mobilité des lacunes limitée dans les films dopés durant la croissance

Pour la croissance CVD du diamant dopé à l'azote à des températures comprises entre 700 et 1000 °C, l'azote substitutionnel (N_s) incorporé dans le réseau cristallin est immobile. Les lacunes par contre sont très mobiles et peuvent diffuser à travers le réseau à partir de 700°C [16]. Un recuit de l'échantillon à partir de cette température devrait permettre de créer des centres NV si des lacunes et de l'azote en substitution (N_s) sont bien présents dans le film. Ainsi, nous avons effectué le recuit du film réalisé avec 400 ppm de N_2 dans le mélange gazeux à l'aide d'un four sous vide (4×10^{-5} mbar) à 800°C pendant 2 heures. Le film a ensuite été caractérisé par CL à 77 K.

La Figure V.7 montre les spectres de CL du film avant et après le recuit. Les émissions observées pour les deux spectres sont identiques, notamment les pics à 389 nm, 533 nm et la bande « A ». L'intensité de cette dernière diminue après le recuit, ce qui signifie que cette étape permet de réduire les défauts cristallins et les dislocations, mais les centres NV ne sont toujours pas observés.

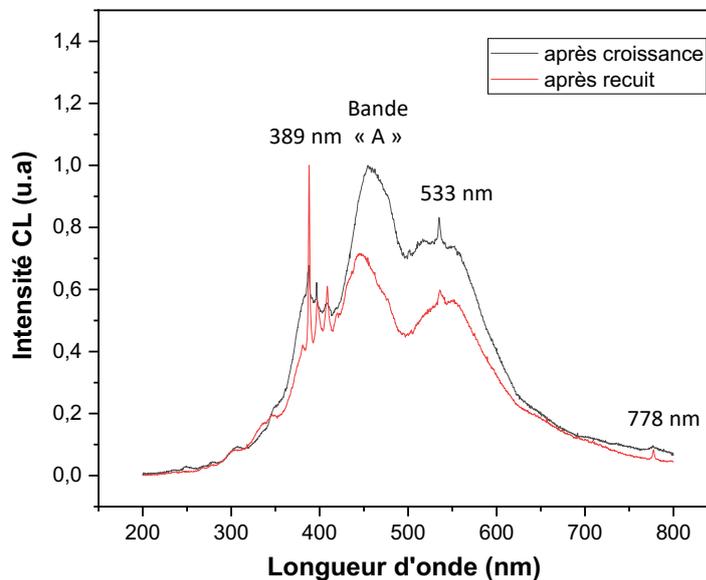


Figure V.7: Spectres de CL du film de diamant déposé avec 400 ppm de N_2 avant et après un recuit de 2h à 800°C.

En plus de produire des centres NV par migration des lacunes vers l'azote en substitution dans le diamant, le recuit thermique est également connu pour éliminer les

défauts résiduels [17] et structuraux [18,19]. L'absence de centres NV dans ce cas nous permet de conclure que la première hypothèse n'est pas valide. À la lumière de ce résultat, nous allons procéder à la vérification de l'hypothèse suivante, c'est-à-dire une faible incorporation de l'azote atomique dans le film pendant la croissance, en mesurant sa concentration par SIMS.

V.3.3 Hypothèse 2: faible incorporation d'azote dans le film pendant la croissance

L'analyse SIMS de films déposés sur des substrats HPHT Ib n'est pas aisée en raison des atomes d'azote présents au sein des substrats, qui pourraient perturber l'évaluation de la concentration de N dans le film synthétisé et rendre difficile la détermination de son épaisseur. Ainsi, nous avons réalisé la croissance du film dopé sur un film CVD ultra pur de 40 μm d'épaisseur, lui-même déposé sur un substrat HPHT Ib (100). Le film CVD ultra pur a été synthétisé au LSPM dans un réacteur à cavité résonante de type « bell jar » Plassys BJS 150 avec un mélange gazeux composé de 96 % de H_2 et 4 % de CH_4 et un débit total de 250 sccm, à une température de substrat de 850 °C, une pression de 200 mbar et une puissance micro-onde de 3 kW pendant 8 heures. La croissance du film dopé à l'azote dans le réacteur Plasmodie a été réalisée pour une durée de 15 heures afin d'obtenir une couche relativement épaisse, exploitable et permettant d'étudier la distribution en profondeur de l'azote dans le film.

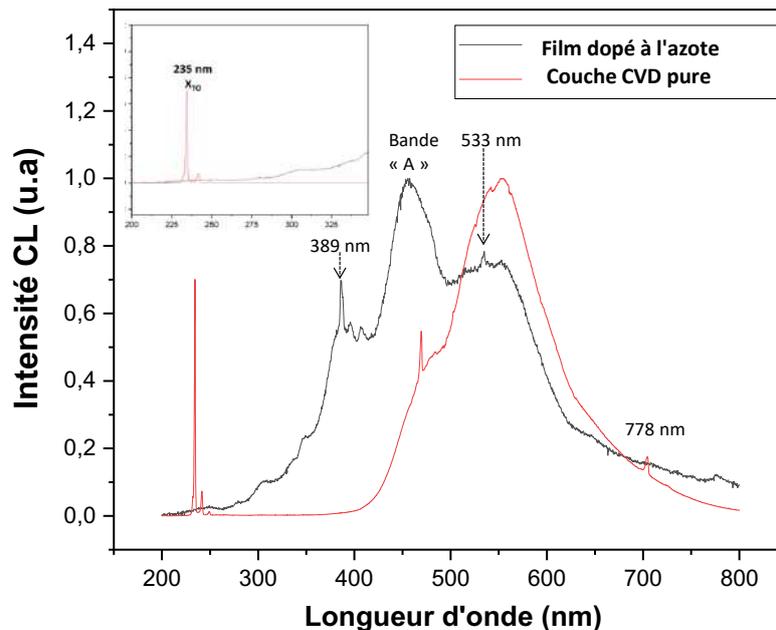


Figure V.8: Spectres de CL de la couche CVD ultra pure élaborée dans le réacteur Plassys et utilisée comme substrat et du film synthétisé dans le réacteur Plasmodie avec 400 ppm de N_2 .

Avant l'analyse SIMS, une caractérisation par CL du film CVD ultra pur servant de substrat a été effectuée pour s'assurer qu'il ne contenait pas d'azote. Le film dopé à l'azote a également été analysé pour vérifier qu'il présentait des caractéristiques identiques à celles du film précédent synthétisé dans les mêmes conditions. Les spectres sont présentés dans la Figure V.8.

Comme on pouvait s'y attendre pour un film CVD ultra pur et de haute qualité, une forte luminescence provenant de la recombinaison des excitons libres (FE) assistée par des phonons est observée avec une composante principale à 235 nm. Une large bande d'émission centrée à 550 nm est également visible pour ce film. Celle-ci est probablement liée à la présence de défauts ponctuels ou étendus même si son origine n'est pas encore bien connue [12]. Il n'y a pas de luminescence liée à l'incorporation d'azote. Pour le film dopé à l'azote le spectre de CL est bien comparable à celui que nous avons décrit précédemment.

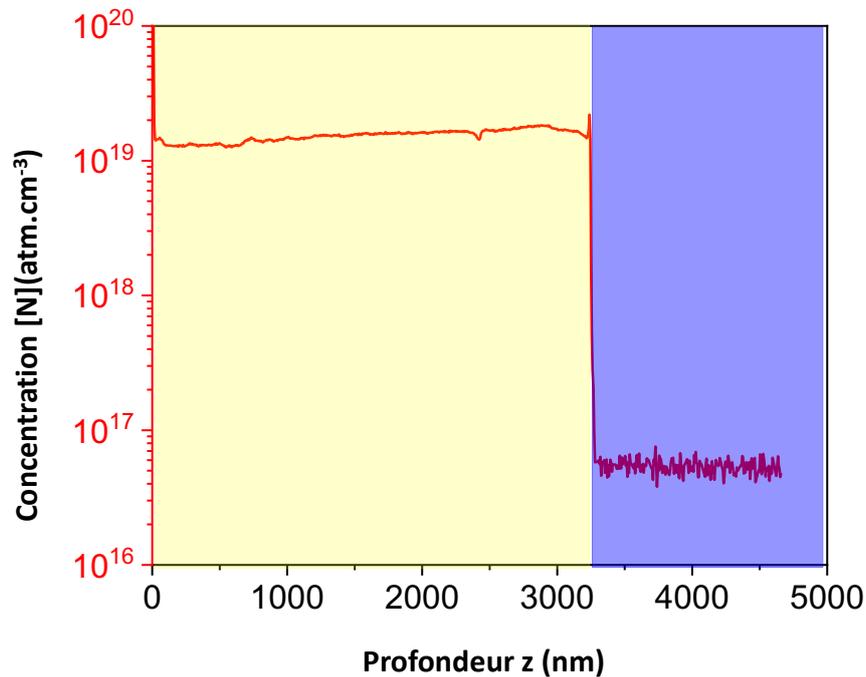


Figure V.9: Profil SIMS du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources sur une couche CVD ultra pure.

Le profil de concentration en azote de la couche dopée mesuré par SIMS est illustré dans la Figure V.9. L'épaisseur de la couche dopée, déterminée par la chute d'intensité du signal, est de 3.25 μm , ce qui correspond à une vitesse de croissance de 216 $\text{nm}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui est

deux fois plus grand que la valeur estimée par prise de masse. La concentration totale d'azote atomique dans le film dopé est de $1.5 \times 10^{19} \text{ atm.cm}^{-3}$ et sa distribution est très uniforme à travers la couche. Cette concentration, qui correspond à une teneur de 83 ppm (pour le diamant $1 \text{ ppm} = 1.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) [20] est un ordre de grandeur plus élevée que celles mesurées dans des films de diamant CVD synthétisés dans des réacteurs à cavité avec une concentration d'azote dans la phase gazeuse comprise entre 10 ppm et 125 ppm [21], et est comparable à celles des substrats HPHT Ib. Cela prouve que le réacteur Plasmodie dans les conditions de dopage considérées est particulièrement efficace pour dissocier l'azote moléculaire et incorporer l'azote atomique dans les films de diamant élaborés. Par ailleurs, l'uniformité de la concentration d'azote atomique dans le film présente un atout pour la maîtrise du dopage des couches minces d'épaisseurs sub-micrométriques.

La concentration de N_2 dans le gaz par rapport au nombre d'atomes de carbone présent est déterminée par le rapport $(\text{N/C})_{\text{gaz}}$ [3], tel que :

$$\left(\frac{N}{C}\right)_{\text{gaz}} = \frac{2[\text{N}_2]}{[\text{C}_{\text{CH}_4}]} \times 100 \text{ (ppm)} \quad (\text{V.1})$$

$[\text{C}_{\text{CH}_4}]$ (%) est la concentration en méthane dans le mélange gazeux et $[\text{N}_2]$ est celle de l'azote introduit dans le gaz en ppm. Ainsi, dans les conditions étudiées, le ratio N/C est de 32×10^3 ppm. Par conséquent, l'efficacité d'incorporation de l'azote atomique dans le film est d'environ 2.5×10^{-3} . Cependant, ce résultat est probablement surestimé dans la mesure où il ne tient pas compte de la concentration résiduelle de l'azote moléculaire dans le réacteur. Si l'on refait le même calcul tout en considérant le taux de fuite de 280 ppm calculé précédemment par SOE, le ratio N/C s'élève à 54.4×10^3 ppm, et le taux d'incorporation d'azote obtenu est alors de l'ordre de 1.5×10^{-3} . Les valeurs de l'efficacité d'incorporation de l'azote rapportées dans la littérature pour les réacteurs conventionnels en cavité varient entre 10^{-2} - 10^{-6} [21–24], ce qui confirme l'efficacité du réacteur Plasmodie et, de manière générale, du procédé de synthèse par plasmas micro-ondes distribués, pour le dopage à l'azote des couches CVD de diamant monocristallin.

Cette concentration très élevée d'azote atomique incorporé dans le film nous donne forcément envie d'explorer la troisième hypothèse associée à un nombre limité de lacunes. Toutefois, il est important de noter que nous n'avons pas d'information sur la façon dont

s'incorpore l'azote atomique dans nos films. En effet, il peut se trouver en position substitutionnelle, ce qui est nécessaire pour la création des centres NV, ou interstitielle, mais aussi sous forme d'agrégats ou associé à d'autres impuretés pour former des défauts ponctuels tels que NV_2 , N_4V , NVH , N_2VH , NV_2H ...[25].

V.3.4 Hypothèse 3: déficit de lacunes dans le film dopé à l'azote

La génération de lacunes pendant la croissance est généralement faible et nécessite souvent un poste traitement impliquant l'irradiation de l'échantillon, a priori dopé à l'azote, avec des électrons [26–28], des protons [29] ou des ions [30–32], pour créer des lacunes dans le réseau, suivi d'un recuit à haute température (> 600 °C) permettant leur migration et leur association avec l'azote substitutionnel présent dans le films. Dans ce cas, les particules incidentes doivent transférer suffisamment d'énergie, c'est-à-dire environ 35 eV, pour déplacer les atomes de carbone de leur position dans le réseau [33]. Ainsi, pour vérifier si l'absence des centres NV dans nos films est liée un déficit de lacunes, nous avons effectué l'implantation ionique à l'hélium d'un échantillon synthétisé avec 400 ppm de N_2 . Pour des raisons pratiques et de simplicité de caractérisation, les films dopés à l'azote ont été synthétisés sur des couches CVD ultra-pures de 40 μm d'épaisseur déposées sur des substrats HPHT Ib (100).

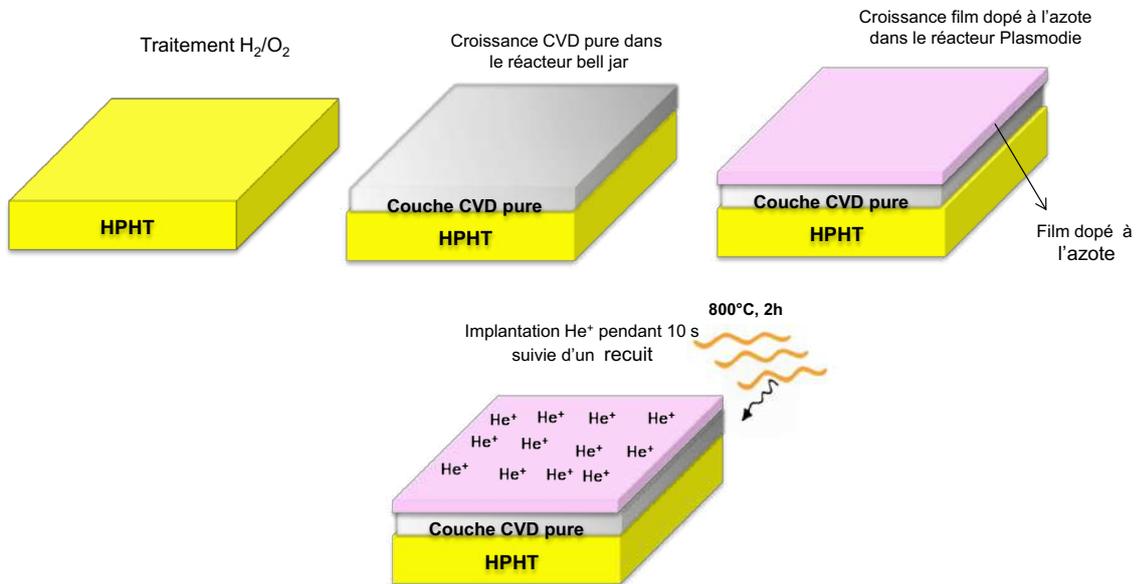


Figure V.10: Schéma des étapes de préparation du film déposé sur un substrat CVD ultra pur avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm et implanté par faisceau ionique He^+ à 50 KeV pendant 10 s.

L'implantation ionique par He^+ a été réalisée en appliquant une tension d'accélération de 50 keV avec une fluence de 0.9×10^{13} ions. cm^{-2} . Selon les simulations effectuées à l'aide du

logiciel SRIM, cette énergie d'implantation permet de créer des lacunes à une profondeur de 180 nm de la surface de l'échantillon. L'étape d'implantation ionique a été suivie par un recuit à 800 °C pendant 2 heures pour faire diffuser les lacunes vers l'azote présent dans le film. Une illustration expliquant les étapes de préparation de l'échantillon est donnée sur la Figure V.10.

Pour vérifier la présence des centres NV, l'échantillon a été caractérisé par CL (Figure V.11). Outre les émissions précédemment observées dans les films synthétisés dans les mêmes conditions de croissance, le spectre du film implanté à l'hélium (He^+) présente une raie à 575 nm caractéristique de l'état neutre des centres colorés (NV^0), mais aucune émission des centres NV^- n'est observée. En fait, sur les spectres de CL, seule la luminescence des centres NV^0 est généralement observable [34–38]. Il a en effet été démontré par Solà-Garcia *et al.* [39] que l'irradiation des centres NV par le faisceau d'électrons en CL induit une conversion des centres NV chargé négativement (NV^-) vers l'état neutre (NV^0). L'émission des centres NV^- n'est donc pas observée lors des analyses par CL, à l'exception des mesures faites à très basse température (16 K) où une légère émission de NV^- peut être détectée [37].

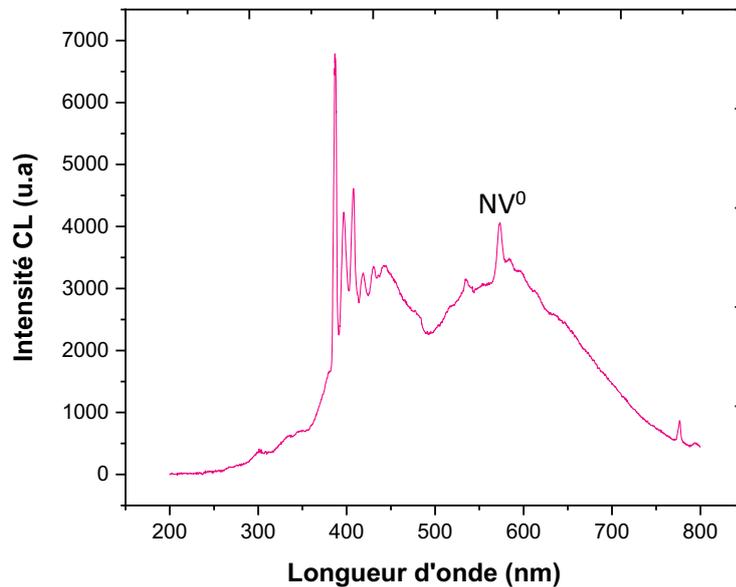


Figure V.11: Spectre de CL obtenu à 76 K du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources après implantation à l'hélium pendant 10 s.

Le spectre de photoluminescence (PL) de l'échantillon après implantation ionique He^+ , sous une excitation laser à une longueur d'onde de 532 nm, montre la présence de centres NV

dans les deux états de charge neutres (NV^0) et négatifs (NV^-) (Figure V.12). L'état NV^0 est presque indétectable avec une émission ZPL très faible à 575 nm tandis que l'émission ZPL de l'état NV^- à environ 639 nm est relativement prononcée. Le pic Raman du premier ordre du diamant est également visible à 572 nm, ainsi que d'autres pics centrés à 560, 566, 571, 583, 598 nm et 611 nm. Le pic à 560 nm est souvent observé dans le diamant implanté avec des ions He^+ et est attribué à des complexes contenant à la fois des impuretés d'hélium et très probablement des lacunes [40]. Le pic observé à 583 nm pourrait être associé à un décalage du centre H19 (580 nm) observé avec les pics à 566 et 598 nm dans le diamant fortement implanté [41]. Le pic à 571 nm a été associé par Wang *et al.* à un défaut impliquant deux lacunes [42] alors que le pic à 611 nm n'a pas pu être identifié.

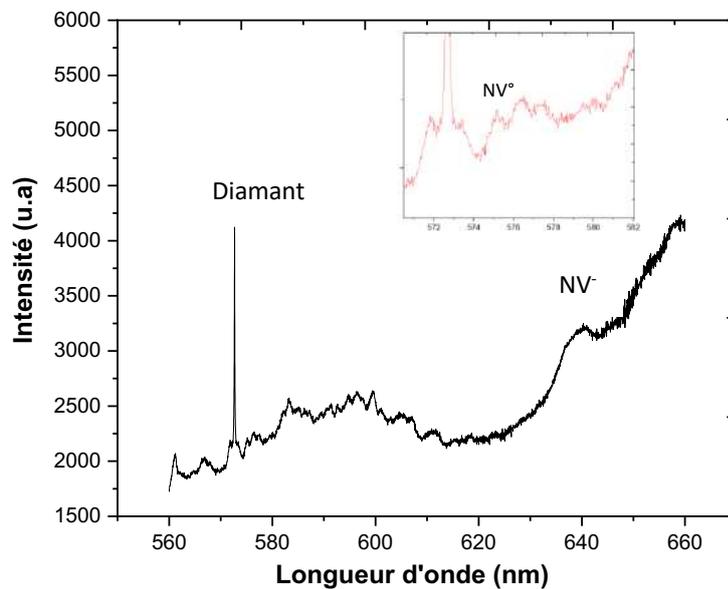


Figure V.12: Spectre de PL du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources après implantation à l'hélium pendant 10 s réalisé à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

L'écart d'intensité entre les centres NV^0 et NV^- observé ici est en rapport direct avec la conversion de l'état de charge du centre NV due à l'irradiation laser [43]. En effet, il a été constaté que la population de NV^- est la plus élevée (75 %) pour une gamme de longueur d'onde laser entre 510 et 540 nm, dans laquelle se situe la longueur d'onde du laser que nous avons utilisé (532 nm). Pour les longueurs d'onde inférieures à 490 nm, on peut assister à un processus d'ionisation des NV^- par photon unique, ce qui entraîne une réduction de la population des centres NV^- . En revanche, pour les longueurs d'onde supérieures à 540 nm, la population de NV^- est dominée par le processus de recombinaison avec pour conséquence

l'augmentation des NV^0 jusqu'à leur maximisation à 575 nm, la longueur d'onde au-delà de laquelle la probabilité de recombinaison est presque nulle en raison de la difficulté d'exciter les NV^0 . Les mécanismes d'ionisation et de recombinaison des centres NV^- par excitation laser sont illustrés sur la Figure V.13.

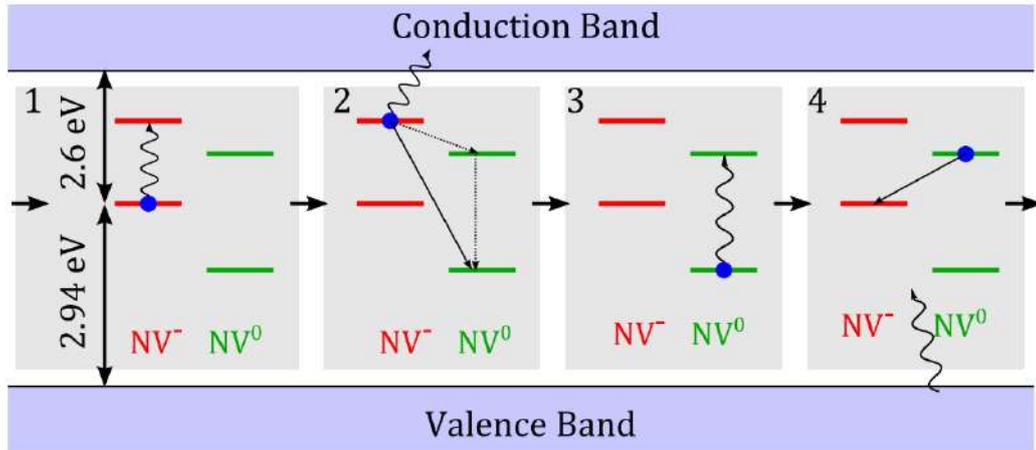


Figure V.13: Illustration des processus d'ionisation (1-2) et de recombinaison (3-4) des centres NV^- induits par une excitation laser. 1- excitation du centre NV^- par un photon, 2- excitation d'un électron de l'état excité du NV^- dans la bande de conduction par un deuxième photon, un centre NV^0 est alors créé, 3- excitation du NV^0 créé précédemment, 4- capture d'un électron dans la bande de valence créant ainsi un centre NV^- [43].

Pour examiner la dépendance en profondeur de l'intensité des émissions à 573 nm (diamant), 575 nm (NV^0) et 638 nm (NV^-), nous avons réalisé un scan en profondeur de cet échantillon en photoluminescence confocale avec une excitation à 532 nm et dans la gamme de longueurs d'onde de 540 à 800 nm. Une focalisation à la surface de l'échantillon a été effectuée pour calibrer l'axe de scan correspondant à la position $Z = 0$. La position de la platine de l'échantillon a été maintenue constante et la focalisation du laser d'excitation par un objectif de 0.9 NA a été déplacée vers et hors du plan de focalisation $Z = 0$ sur un intervalle de -15 à 15 μm avec un pas de 0.5 μm . Nous pouvons ainsi balayer l'échantillon pour collecter le signal de PL à partir du volume sélectionné.

La Figure V.14 présente le profil en profondeur de l'intensité de PL de la raie Raman du diamant et des émissions ZPL des centres NV^0 et NV^- . Nous observons une augmentation des intensités des émissions des centres NV^0 et NV^- dans le volume sondé jusqu'à atteindre des valeurs maximales, $PL_{max}(NV^0)$ et $PL_{max}(NV^-)$, à la même position de $Z = -1.31 \mu\text{m}$, puis une décroissance progressive. Le maximum obtenu pour les intensités des centres NV^0 et NV^- coïncide avec l'apparition du signal correspondant au diamant qui augmente jusqu'à un

maximum $PL_{max}(\text{diamant})$ situé à $Z = 1.70 \mu\text{m}$ puis décroît jusqu'à atteindre la moitié de la valeur $PL_{max}(\text{diamant})$ à $Z = 15 \mu\text{m}$.

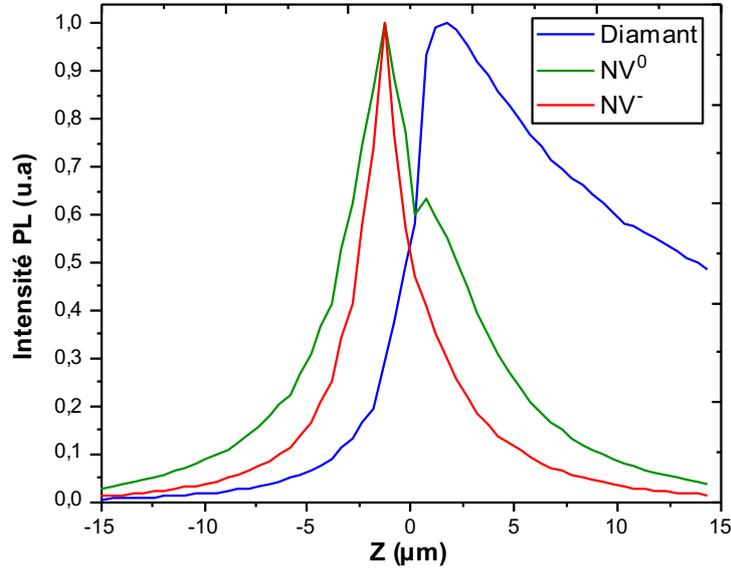


Figure V.14: Profils en profondeur de l'intensité de la raie Raman du diamant (572.6 nm) et des émissions NV^0 (575 nm) et NV^- (638 nm) du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources, obtenus à une excitation laser de 532 nm.

Il est important de noter que ces positions Z apparentes obtenues expérimentalement ne représentent pas les positions Z réelles dans le film. En effet, pour un microscope confocal, la résolution en profondeur est généralement exprimée en fonction de la lumière d'excitation et du volume excité et elle est proportionnelle à λ/NA^2 [44], où λ est la longueur d'onde du laser et NA l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. Ainsi, dans nos conditions, pour lesquelles nous utilisons un laser à 532 nm et un objectif $\times 100$ de 0.9 NA , la résolution en profondeur est d'environ $0.66 \mu\text{m}$. Cependant, dans les matériaux réfringents, l'interprétation des profils d'intensité à partir de scan en profondeur par spectroscopie Raman n'est possible que si les effets de la réfraction sont pris en compte. L'équation (V.2) ci-après permet de déterminer la résolution en profondeur DR en fonction de l'indice de réfraction [45]:

$$DR = \Delta \left[\left[\frac{NA^2(n^2 - 1)}{1 - NA^2} + n^2 \right]^{1/2} - n \right] \quad (\text{V.2})$$

Où n est l'indice de réfraction de l'échantillon et Δ est la distance entre le point de focalisation du laser incident (Z) et la surface de l'échantillon. En utilisant l'équation (V.2) pour le

diamant avec $n = 2.4$, la résolution en profondeur dans nos conditions vaut 2.7 fois la distance Δ et se dégrade linéairement avec cette dernière.

Étant donné que les analyses SIMS ont montré que l'incorporation de l'azote atomique est constante suivant l'épaisseur du film déposé, un maximum d'intensité de PL obtenu pour les centres NV^0 et NV^- à la même position Z reflète une excitation maximale des centres NV au même endroit due à une création optimale des lacunes par les ions He^+ à une profondeur de 180 nm par rapport à la surface. La différence entre les positions de $PL_{max}(\text{diamant})$ et $PL_{max}(NV^0, NV^-)$ est d'environ 3 μm , ce qui correspond, d'après les mesures SIMS, à l'épaisseur de la couche CVD dopée à l'azote. Ceci nous amène à considérer que la position Z correspondant à $PL_{max}(\text{diamant})$ correspond à l'interface entre la couche CVD ultra pure et le film dopé à l'azote contenant des centres NV.

L'ensemble de ces résultats démontre que l'absence de réponse des centres NV dans les films dopés à l'azote sortant du réacteur Plasmodie est due à un déficit de lacunes dont la création *in situ* durant la croissance est insuffisante pour générer assez de centres NV visibles à l'aide des techniques de caractérisation utilisées. Ces résultats valident ainsi la 3^{ème} hypothèse que nous avons formulée.

V.3.5 Conclusion

Dans cette partie, nos efforts ont porté sur l'identification des facteurs responsables de l'absence de réponse des centres NV dans les films de diamant monocristallin dopés à l'azote synthétisés dans le réacteur Plasmodie lors des différentes caractérisations que nous avons menées. Des hypothèses basées sur une faible mobilité des lacunes déjà présentes dans les films dopés et sur un déficit de l'un des deux constituants des centres NV, atomes d'azote ou lacunes, ont été formulées puis examinées l'une après l'autre à partir d'échantillons produits dans les mêmes conditions de dopage, à savoir 400 ppm de N_2 dans la phase gazeuse et une position du porte-substrat à 7 cm des sources.

Les lacunes étant mobiles à partir de 700°C, un recuit du film dopé à l'azote à 800 °C pendant 2 heures a permis d'exclure l'hypothèse liée à une faible mobilité des lacunes initialement présentes dans le film, puisque la présence de centres NV n'a pas été révélée après le post-traitement.

La possibilité que l'incorporation d'azote dans le film soit insuffisante a également été exclue par l'analyse SIMS qui a permis de mesurer une concentration d'azote de $1.5 \times 10^{19} \text{ atm.cm}^{-3}$ dans le film, correspondant à une teneur de 83 ppm et à une efficacité

d'incorporation d'environ 1.5×10^{-3} lorsque la concentration de l'azote résiduel dans l'enceinte est prise en compte.

Enfin, la véritable raison de l'absence de centres NV dans les films dopés à l'azote produits dans le réacteur Plasmodie s'est révélée être un déficit de lacunes dans les films « as-grown ». Cela a été mis en évidence par le fait que des centres NV, avec leurs deux états de charge, ont été détectés après que l'échantillon a subi une implantation par faisceau d'ions He^+ à une énergie d'accélération de 50 keV et une fluence de 0.9×10^{13} ions.cm⁻², suivie d'un recuit à 800 °C pendant 2h, dont l'objectif était de créer et de rendre mobiles les lacunes de carbone.

Ainsi, après l'introduction de l'azote dans le réseau cristallin pendant la croissance avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués, les centres NV dans nos films ne peuvent être créés, dans les conditions étudiées, que par une technique *ex situ* de génération de lacunes telle que l'irradiation électronique [46,47] et l'implantation d'hélium [48], suivies d'un recuit. Nous venons de vérifier que l'implantation avec des atomes d'hélium était prometteuse et dans l'étude qui suit nous la combinerons avec l'irradiation électronique et évaluerons les propriétés de photoluminescence et de spin des centres NV ainsi créés.

V.4 Production et caractérisation de centres NV

V.4.1 Production de centres NV par irradiation électronique

V.4.1.1 Conditions expérimentales

L'irradiation électronique est l'une des techniques les plus utilisées pour créer les centres NV dans le diamant sans affecter négativement leurs propriétés. En effet, cette technique permet de créer des lacunes isolées de manière homogène [49] sans générer de dégâts extrêmes dans le réseau cristallin. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont montré que les propriétés des centres NV produits par cette technique sont similaires à ceux des centres NV natifs créés dans le diamant pendant la croissance [50].

Pour générer des centres NV dans nos films par cette méthode et en évaluer les propriétés, nous avons effectué une irradiation électronique à haute énergie d'un film de diamant monocristallin de 2.7 μm d'épaisseur synthétisé dans les conditions utilisées pour le dopage avec 400 ppm de N_2 dans le mélange gazeux.

L'épétaxie a été réalisée sur un film CVD pur autosupporté, élaboré sur un substrat HPHT Ib dans le réacteur Plassys en mélange H_2/CH_2 avec 4 % de CH_4 et un débit total de 250 sccm, à une pression de 200 mbar et une température de substrat de 850 °C. Ce film CVD a été séparé du substrat HPHT par découpe laser afin d'éviter la création de centres NV dans ce dernier. En effet, les énergies très élevées utilisées pour que l'irradiation électronique soit efficace pour créer des lacunes conduisent à des profondeurs de pénétration jusqu'à quelques millimètres [51], ce qui conduit à la création de lacunes dans l'ensemble des couches qui composent l'échantillon. L'irradiation électronique a été réalisée au sein d'ATRON METROLOGY à Cherbourg à une énergie d'accélération de 2.8 MeV et une température de substrat de 800 °C. Dans ces conditions, une fluence de 1×10^{18} électrons·cm⁻² a été appliquée afin de produire une densité de lacunes du même ordre de grandeur que la concentration d'azote. En effet, dans cette gamme d'énergie, il y a production de $\sim 0,7$ lacune dans le diamant par électron incident [51]. Les étapes de préparation de l'échantillon sont montrées sur la Figure V.15.

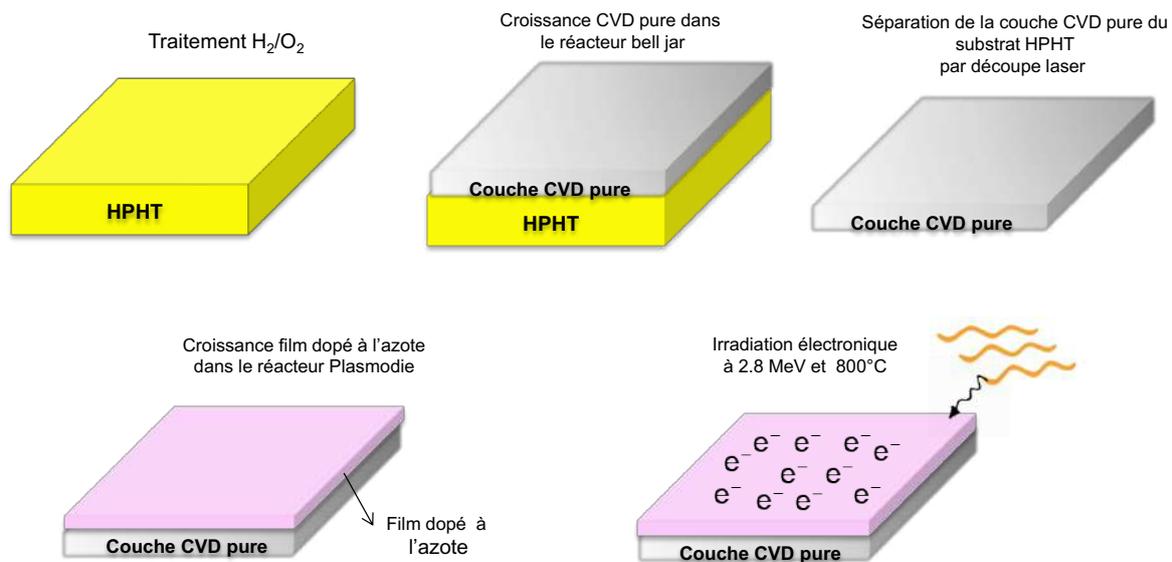


Figure V.15: Schéma des étapes de préparation du film déposé sur un substrat CVD ultra pur autosupporté avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm puis irradié par faisceau d'électrons à 2.8 MeV et une température de 800 °C.

V.4.1.2 Propriétés de photoluminescence

L'image DiamondView du film dopé à l'azote déposé sur le substrat CVD autosupporté (Figure V.16 (a)) montre une forte luminescence bleue sur toute la surface de l'échantillon, ce qui traduit la présence de fortes contraintes dans le film. Après l'irradiation

électronique, (Figure V.16 (b)) l'échantillon présente une coloration orange intense révélatrice de la présence de centres NV.

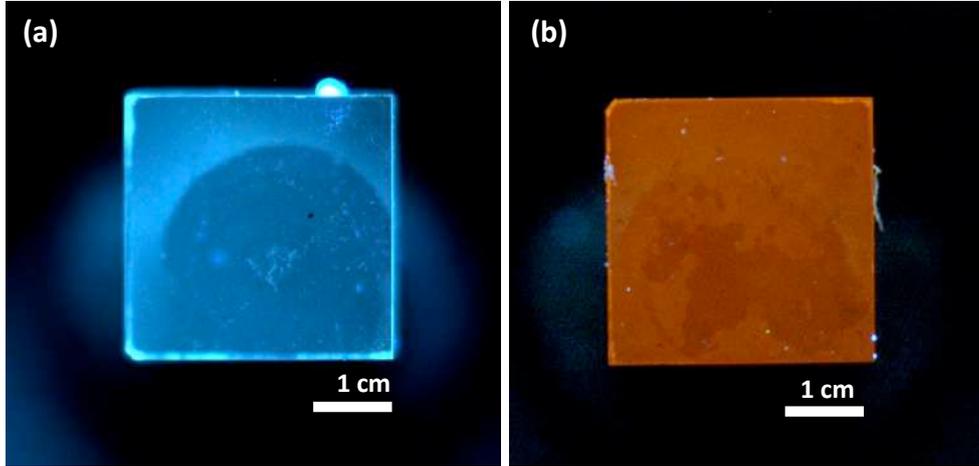


Figure V.16: Images de photoluminescence au DiamondView du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources sur un substrat CVD ultra-pur autosupporté. (a) après la croissance, (b) après irradiation par faisceau d'électrons à 2.8 MeV et une température de 800 °C.

L'analyse en PL de l'échantillon après l'irradiation électronique a été réalisée sous une excitation de laser bleu (473 nm) et de laser vert (532 nm) pour lesquelles les spectres sont présentés dans la Figure V.17. Les intensités de la Figure V.17(a) des spectres avant et après synthèse sont normalisées par rapport à l'intensité du pic diamant à 504 nm pour une excitation à 473 nm et à 572.6 nm pour une excitation à 532 nm. Sur le spectre acquis à 473 nm, une forte émission des centres NV^0 et NV^- est mise en évidence par comparaison avec l'intensité du pic Raman du diamant. L'intensité de l'émission des centres NV^- (ZPL à 638 nm) est bien supérieure à celle de NV^0 (ZPL à 575 nm), même si à cette longueur d'onde (473 nm), la conversion de l'état NV^- vers NV^0 est favorisée par le processus d'ionisation par photon. Pour une excitation à 532 nm, le pic Raman du diamant est complètement masqué par la bande NV^0 dont l'intensité est 2 fois moins importante que celle des NV^- .

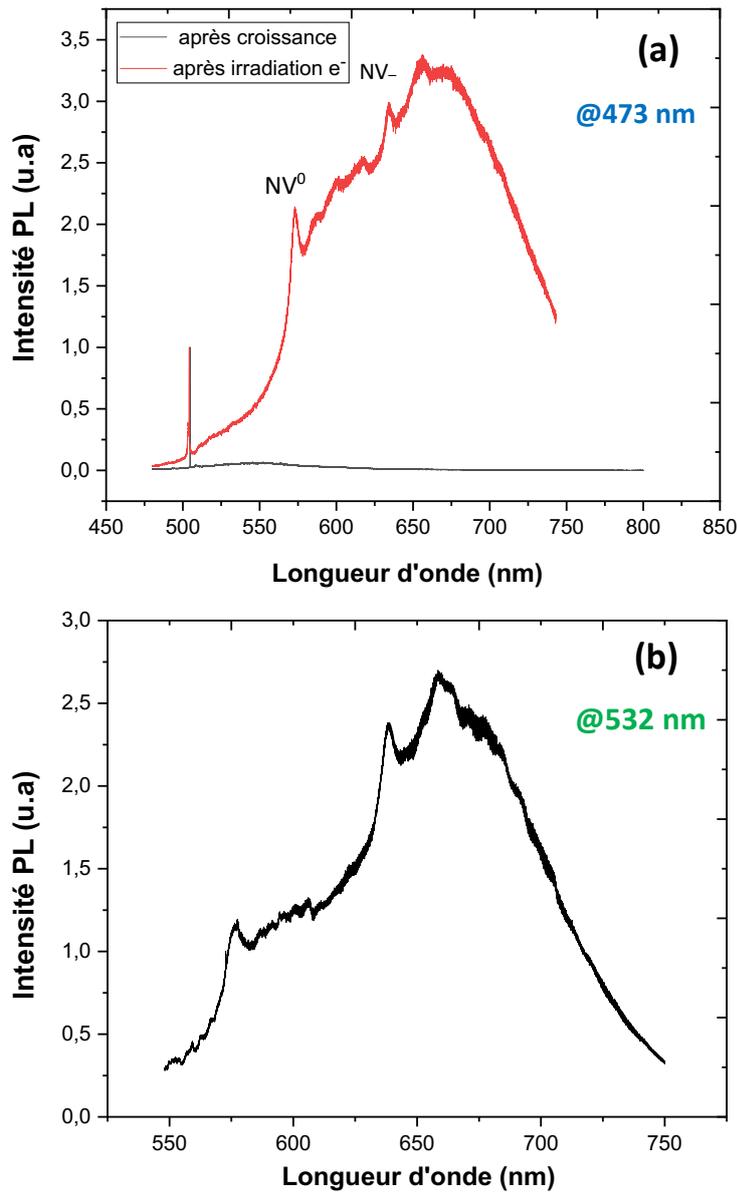


Figure V.17 : Spectres de PL du film synthétisé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm après irradiation électronique à 2.8 MeV et une température de 800 °C. (a) à une longueur d'onde d'excitation de 473 nm, (b) à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

V.4.1.3 Caractérisation ODMR

Pour évaluer les propriétés de spin des centres NV produits dans le film par irradiation électronique et examiner leur aptitude à être employés pour des applications en technologies quantiques, nous avons réalisé une expérience ODMR sur le film. Les mesures ont été effectuées à l'Institut de Recherche en Chimie de Paris (IRCP) et les conditions de mesures ont été précisées au chapitre II. Pour la détermination de la largeur des pics de résonance, la

puissance micro-onde a été maintenue suffisamment faible pour éviter tout élargissement dû à la puissance [52]. Les mesures ont été effectuées à trois positions différentes à la surface de l'échantillon. La Figure V.18 montre un spectre ODMR complet et permet d'observer huit résonances magnétiques correspondant aux quatre orientations cristallographiques possibles des centres NV dans le diamant.

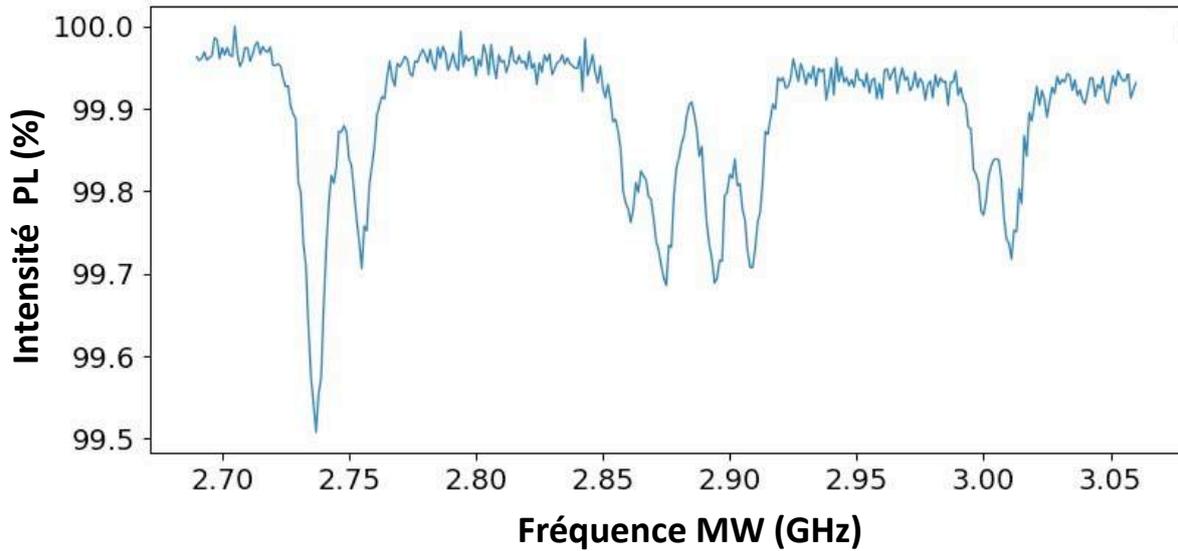


Figure V.18: Spectre ODMR complet du film déposé avec 400 ppm de N_2 à une distance de 7 cm des sources après irradiation électronique.

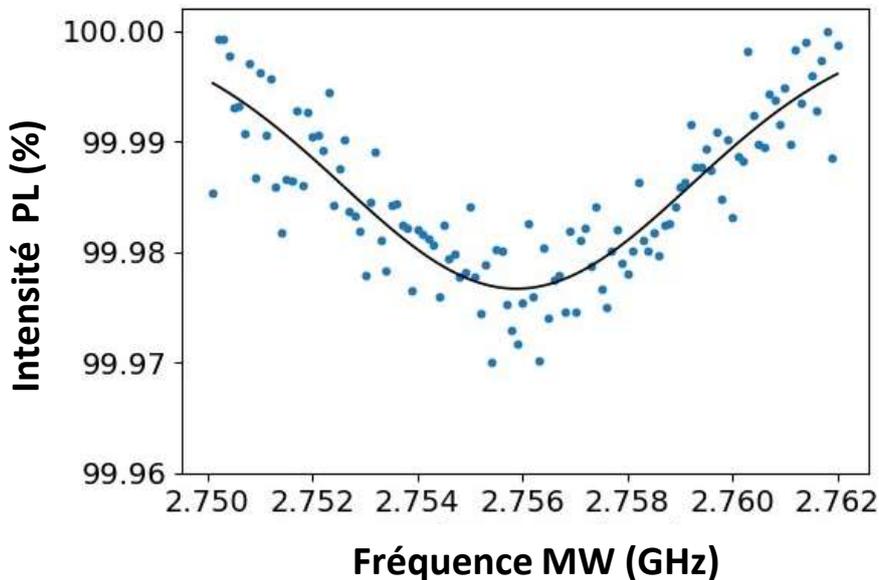


Figure V.19 : Spectre ODMR présentant un zoom sur une résonance à la fréquence de 2.756 GHz.

L'interaction hyperfine entre le spin électronique du NV et le spin nucléaire ^{14}N dans le diamant n'est pas résolue comme nous pouvons le constater en Figure V.19. Les trois

résonances correspondant aux transitions $|m_s = 0 \rightarrow |m_s = +1$ et $|m_s = 0 \rightarrow |m_s = -1$ sont superposées, laissant ainsi apparaître une seule bande dont la FWHM, déterminée par un ajustement avec une fonction gaussienne, est comprise entre 7.7 et 8.1 MHz selon l'orientation des centres colorés. Une intensité de PL importante d'environ 14 Mcounts/s a été mesurée pour cet échantillon, ce qui démontre une conversion efficace des centres NV vers NV⁻ avec cette technique.

La largeur de la raie de résonance de spin électronique (ESR pour « Electron Spin Resonance ») qui correspond à la diminution de l'intensité de la PL correspond à une résonance entre la fréquence du champ micro-ondes et la transition entre l'état $|m_s = 0$ et l'un des états $|m_s = \pm 1$, est essentiellement limitée par des interactions dipolaires magnétiques du spin électronique du défaut NV avec le bain de spin provenant d'impuretés dans le réseau du diamant. Dans le cas d'un film de diamant obtenu par CVD et contenant une forte teneur en azote, comme celui examiné dans cette étude, ce bain de spin est constitué essentiellement des spins électroniques et nucléaires du centre P1 ($S = 1/2$ et $I = 1$, respectivement) et les spins nucléaires associés à l'isotope ^{13}C du carbone ($I = 1/2$). De plus, d'autres défauts créés lors de la croissance ou de l'irradiation électronique peuvent agir comme des sources supplémentaires de spins parasites dans le réseau du diamant. Parmi ces défauts, on peut citer : N_2^+ ($S = 1/2$), V^- ($S = 3/2$), V^+ ($S = 1/2$), VV^0 ($S = 1$), VV^- ($S = 3/2$), $\text{V}_\text{n}\text{H}^-$ ($S = 1$), VH^0 ($S = 1$), VH^- ($S = 1$), NVH^- ($S = 1/2$), $\text{N}_2 \text{VH}^0$ ($S = 1/2$) [49]. L'effet du bain de spin peut être expliqué comme un champ magnétique fluctuant aléatoirement appliqué au spin unique central du centre NV⁻. Les champs magnétiques dipolaires inhomogènes et variables dans le temps générés par ces spins entraînent la décohérence des spins des centres NV⁻. La déformation du réseau cristallin du diamant, constatée précédemment par analyse HRTEM, est également susceptible d'être à l'origine de cette observation [53–56]. Une telle déformation provoque un couplage entre les états $|m_s = -1$ et $|m_s = +1$, et donc à la séparation de leurs niveaux d'énergie. Cependant, ce mécanisme induit par la déformation est naturellement accompagné d'un décalage de raies de résonance du spectre conduisant ainsi à l'apparition d'une seule résonance élargie comme celle observée [57].

Pour décomposer la raie obtenue par les mesures ODMR, nous simulons la somme de trois lorentziennes avec différentes largeurs à mi-hauteur (Γ) et en prenant en considération le décalage $\nu_{\text{Hyper}} \approx 2$ MHz [58], qui sépare les 3 résonances provoquées par l'interaction hyperfine du spin électronique du centre NV avec le spin nucléaire de l'atome d'azote qui le

constitue. Les largeurs à mi-hauteur de la ligne ESR hyperfine simulées sont notée Γ , tandis que celle de la raie élargie obtenue expérimentalement par mesure ODMR est notée FWHM. Les valeurs du temps de cohérence (T_2^*) sont calculées à partir des largeurs à mi-hauteur Γ en utilisant l'approximation [49] :

$$\Gamma = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad (\text{V.3})$$

Les résultats de simulation montrent que pour une FWHM de 8 MHz, la largeur à mi-hauteur Γ de la ligne ESR serait d'environ 5 ± 0.5 MHz. Le temps de cohérence (T_2^*) calculé à partir de cette valeur est de 63 ± 2 ns. Des T_2^* comparables sont obtenus pour des centres NV⁻ dans des substrats HPHT Ib contenant une concentration de $N_s \leq 200$ ppm [59]. Dans les films de diamant CVD obtenus dans les réacteur conventionnels, le temps de cohérence T_2^* varie de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanosecondes dans le cas où ces films contiennent une concentration importante d'azote [29,59–61], alors que pour des films ultra-purs et isotopiquement purifiés (enrichis de ^{12}C), le T_2^* le plus long jusqu'à présent observé est d'environ 1.8 ms [62]. En effet, le temps de cohérence T_2^* des centres NV est un paramètre crucial pour leurs applications dans le domaine de la technologie quantique. Par exemple, il limite la sensibilité des magnétomètres à base de centre NV [63] et conditionne l'interaction du spin de ces derniers avec le spin nucléaire du diamant utilisés comme mémoire quantique pour stocker l'information codée sur le bit quantique associé au centre NV [64,65].

V.4.2 Production de centres NV par implantation ionique

Comme nous l'avons vu, l'implantation d'hélium par faisceau ionique est une autre méthode de création de lacunes, mais de manière contrôlée. En effet, contrairement à l'irradiation électronique, les ions peuvent être implantés à différentes profondeurs dans une couche fine de diamant contenant de l'azote afin de produire un grand nombre de lacunes ainsi confinées à une profondeur contrôlée à l'échelle nanométrique.

V.4.2.1 Conditions expérimentales

Nous avons déjà montré qu'il était possible de créer des centres NV dans les films de diamant dopés à l'azote dans le réacteur à plasmas micro-ondes distribués par un faisceau d'ions d'hélium en utilisant le système d'implantation ECR décrit dans le chapitre II.

Dans cette partie, nous faisons varier la durée d'implantation et nous testons différentes fluences afin d'optimiser la production de centres NV et leur conversion en NV⁻.

Des ions He^+ ont été implantés à une profondeur de 180 nm en appliquant une énergie d'accélération de 50 keV sur trois zones différentes à la surface l'échantillon pendant une durée de 15, 20 et 30 s, respectivement. Un masque en molybdène est utilisé pour protéger les zones non traitées lors de l'implantation. Suite aux implantations, un recuit à 800 °C pendant 2 h sous vide secondaire (4×10^{-5} mbar) est effectué.

L'implantation a été réalisée dans un premier temps sur un échantillon élaboré pendant 20 heures avec 400 ppm de N_2 injectée dans le mélange gazeux. L'azote en substitution (centre P1) étant le principal centre paramagnétique coexistant avec le centre NV dans le diamant dopé à l'azote et la principale source de décohérence du spin NV^- [66], l'implantation d'ions He^+ a également été effectuée dans les mêmes conditions sur un deuxième échantillon synthétisé avec une proportion réduite d'azote dans le gaz d'alimentation telle que $[\text{N}_2]_{\text{gaz}} = 200$ ppm dans l'idée d'améliorer les propriétés des centres NV^- . Les conditions d'implantation sont regroupées dans le Tableau V.1

Teneur en N_2 dans le mélange gazeux (ppm)	Durée d'implantation (s)	Fluence (ions. cm^{-2})
400	15	1.18×10^{13}
	20	1.6×10^{13}
	30	2.3×10^{13}
200	15	1.18×10^{13}
	20	1.6×10^{13}
	30	2.3×10^{13}

Tableau V.1 : Conditions d'implantations par faisceau ionique He^+ des films synthétisés avec 400 et 200 ppm de N_2 à une distance des sources de 7 cm.

Comme précédemment, les couches dopées à l'azote sont déposées sur un monocristal CVD de grande pureté de 40 μm d'épaisseur, déposé lui-même sur un substrat HPHT Ib orienté (100) dans le réacteur « bell jar » afin de faciliter la caractérisation en PL des couches minces dopées à l'azote et d'éliminer la contribution du substrat HPHT. Les étapes de préparation des échantillons sont illustrées sur la Figure V.20.

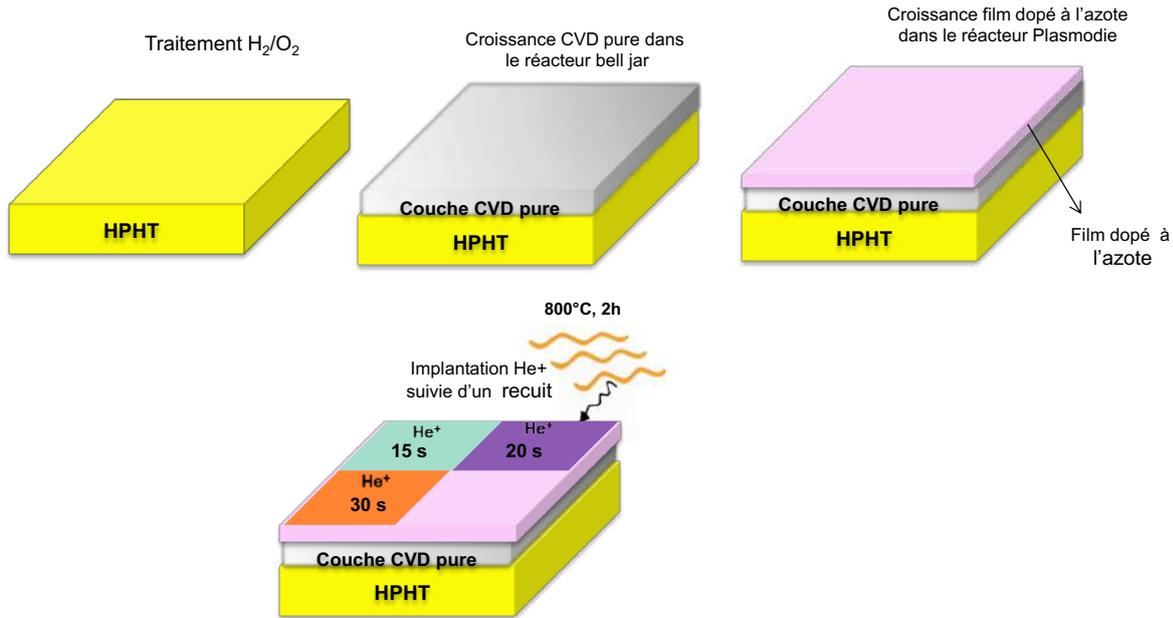


Figure V.20 : Schéma des étapes de préparation des films déposés avec 400 et 200 ppm de N_2 et implantés par faisceau ionique He^+ sur trois zones différentes pendant une durée de 15, 20 et 30 s.

V.4.2.2 Photoluminescence

Les spectres de photoluminescence obtenus avec une excitation de 532 nm sont présentés dans la Figure V.21. Comme précédemment, les intensités de PL des spectres ont été normalisées par rapport au pic Raman du diamant. Pour une valeur de dopage de 400 ppm, les centres NV sont distinctement observés avec une dominance de la charge négative pour les trois zones implantées à l'hélium à différentes durées. L'intensité de PL des centres NV^- (ZPL à 638 nm et ses répliques) atteint une valeur optimale pour un temps d'implantation de 15 s, tandis que l'émission des centres NV^0 devient de plus en plus visible lorsque la durée d'implantation augmente et son intensité rejoint l'intensité de l'émission des centres NV^- pour 30 s. En revanche, la zone non-implantée ne montre aucune présence de centres NV. Pour un taux de dopage de 200 ppm, l'intensité de la ZPL des centres NV^- augmente avec la durée d'implantation. En revanche, comparées à l'échantillon réalisé avec 400 ppm de N_2 , les émissions ZPL des centres NV^- à 200 ppm sont moins définies et la présence des centres NV^0 est observable à 575 nm sur les spectres, et ce même pour une faible durée d'implantation. Une contribution importante de plusieurs émissions dans la bande spectrale de 579 à 595 nm est également constatée pour toutes les zones de l'échantillon, y compris la zone non-implantée.

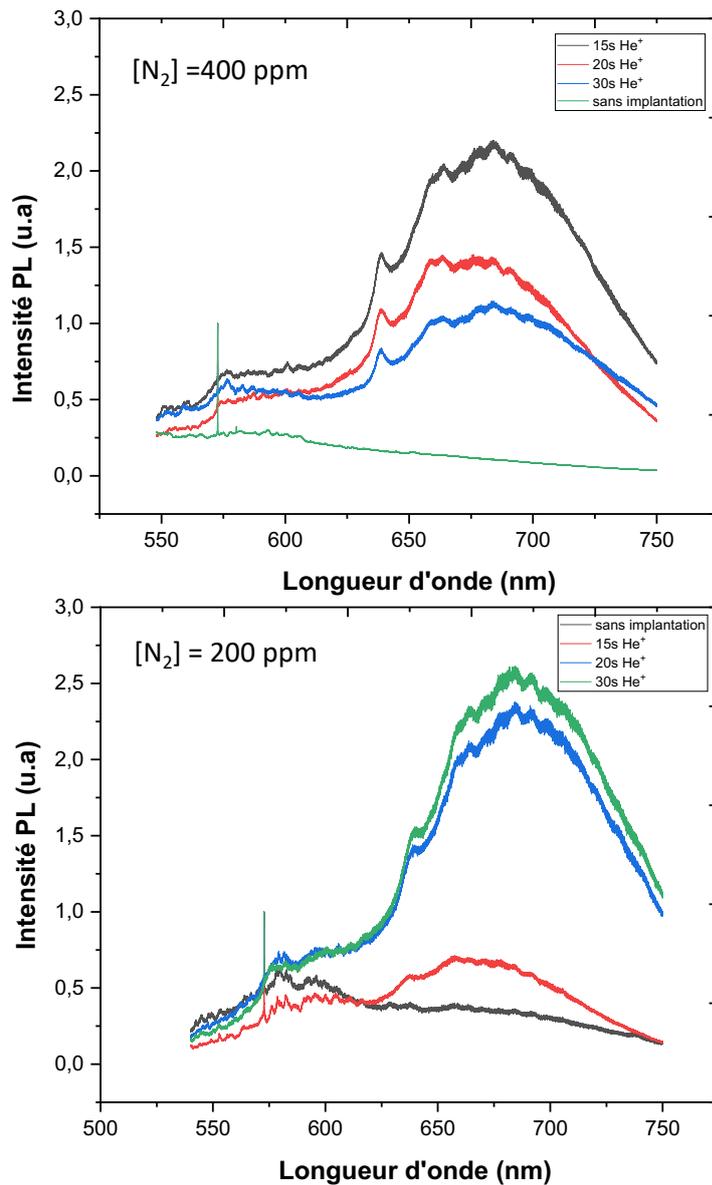


Figure V.21 : Spectres de PL des films déposés avec 400 et 200 ppm de N_2 et implantés par faisceau ionique He^+ sur trois zones différentes pendant une durée de 15, 20 et 30 s, obtenus avec une excitation à 532 nm.

L'augmentation de la durée d'implantation entraîne systématiquement l'augmentation de la fluence comme le montre le Tableau V.1. Plusieurs travaux ont observé une fluence d'implantation par He^+ optimale pour la création de centre NV^- et l'ont attribuée à une saturation de ces derniers [48,67]. La saturation des NV^- serait principalement due à un déficit en électrons résultant d'une réduction de donneurs d'électrons. En effet, l'augmentation de la fluence d'implantation d'ions He^+ conduit à une augmentation de la concentration en NV par l'activation d'un nombre plus important de centres P1 dans le film dopé. Cependant, les

centres P1 sont les principaux donneurs d'électrons pour charger les centres NV négativement après leur activation [68–70]. Par conséquent, la conversion d'un nombre important de centres P1, au-delà de l'optimum, conduit à la création de NV sous leur forme neutre (NV^0) car la concentration des centres P1 restants est insuffisante pour les charger négativement, ce qui conduit à une réduction du ratio de conversion NV^-/NV^0 au fur et à mesure que la fluence d'implantation augmente. En admettant que l'azote soit principalement incorporé dans le film en position substitutionnelle, cette interprétation pourrait constituer une explication valable du résultat observé pour l'implantation de l'échantillon réalisé avec un taux de dopage à l'azote de 400 ppm.

Logiquement, pour un échantillon synthétisé dans les mêmes conditions avec une teneur plus faible en N_2 , la saturation en NV^- est donc attendue à une fluence d'implantation de He^+ plus faible, mais ce n'est pas ce que nous observons pour l'échantillon élaboré avec 200 ppm de N_2 .

Si l'on suppose que pour un taux de dopage de 200 ppm, la concentration d'azote incorporé dans le film de diamant est la moitié de la concentration mesurée par SIMS pour 400 ppm de N_2 ($1.5 \times 10^{19} \text{ atm.cm}^{-3}$), alors la concentration attendue serait de $7.5 \times 10^{18} \text{ atm.cm}^{-3}$. Selon les simulations SRIM, pour une énergie d'implantation de 50 keV, chaque ion d'hélium crée 28 lacunes sur toute la profondeur qu'il traverse. Ainsi, pour une durée d'implantation de 15 secondes, correspondant à une fluence de $1.16 \times 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ sur une profondeur de pénétration de 180 nm, on s'attend à une densité de lacunes créées de $1.8 \times 10^{19} \text{ lacunes.cm}^{-3}$, ce qui est largement supérieur à la densité d'azote attendue ($7.5 \times 10^{18} \text{ atm.cm}^{-3}$).

Nous pensons que dans ce cas, compte tenu de la forte concentration de lacunes, celles-ci deviennent les principaux accepteurs d'électrons des centres P1 et conditionnent l'activation des centres NV. Après le recuit, les lacunes V^- sont largement converties, formant des centres NV proportionnellement à la fluence d'irradiation. Il a également été rapporté que l'implantation d'hélium avec des fluences supérieures à $10^{12} \text{ atm.cm}^{-2}$ entraîne le croisement des trajectoires des ions incidents [67]. Le rayon effectif de formation des centres NV étant estimé à environ 10-20 nm, l'augmentation de la densité de lacunes dans le diamant augmente la probabilité de recombinaisons de lacunes pour former des défauts tels que le centre V_2 ou les petites chaînes de lacunes, ainsi que la probabilité de formation d'autres défauts impliquant des lacunes, tels que les VH, NVH. Il en résulte une diminution des lacunes disponibles pour

la formation de centres NV et de la conversion de NV en NV⁻, en raison de la concurrence avec ces défauts qui jouent le rôle d'accepteurs d'électrons dans le réseau du diamant. Cela pourrait expliquer le comportement différent des spectres de PL observés à 200 ppm de N₂.

V.4.2.3 Caractérisation ODMR

Les spectres ODMR des trois zones implantées par He⁺ à une durée de 15, 20 et 30 s, pour les deux échantillons réalisés avec un taux de dopage de 200 et 400 ppm de N₂ dans la phase gazeuse sont présentés dans la Figure V.22. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) extraites après ajustement avec une gaussienne, les largeurs à mi-hauteur de la raie ESR (Γ) déterminées par décomposition des spectres ODMR par la méthode expliquée au paragraphe V.4 et les temps de cohérences T₂^{*} correspondants, calculés à partir de (Γ) pour les différentes zones implantées, sont compilés dans le Tableau V.2. Plusieurs mesures ont été effectuées à différentes positions à la surface de chacune des zones implantées pour les deux échantillons de manière à obtenir des valeurs représentatives.

La structure hyperfine résultant de l'interaction du spin NV⁻ avec le ¹⁴N n'est résolue pour aucune des conditions de dopage et d'implantation considérées et ne peut être observée sur aucun des spectres ODMR enregistrés. Ceux-ci sont similaires au spectre ODMR obtenu pour les centres NV activés par irradiation électronique dans un film dopé avec 400 ppm de N₂, et présentent une seule ligne de résonance large, qui provient de la superposition des trois lignes de résonances. En fait, lorsque la largeur de ligne ESR est plus grande que l'écart hyperfin (~2 MHz), les trois lignes de résonance s'additionnent pour former une seule ligne élargie [52].

Pour un taux de dopage de 400 ppm, la largeur de raie ajustée (FWHM) est pratiquement inchangée compte tenu des marges d'erreur et est comprise entre 6.6 et 6.8 MHz pour des doses de 1.18×10^{13} à 2.3×10^{13} ions.cm⁻², et un maximum d'intensité de PL est enregistré pour la zone implantée pendant 20 s. En utilisant les mêmes conditions d'implantation de He⁺, avec une concentration de dopage en azote réduite à 200 ppm, inversement à ce qui est attendu, nous constatons des valeurs plus élevées de la largeur de raie ODMR. Une FWHM d'environ 15 MHz est obtenue pour des fluences de 1.18×10^{13} à 1.6×10^{13} ions.cm⁻² (15 à 20 s), alors que pour 2.3×10^{13} ions.cm⁻² (30 s), elle est relativement moins importante et se limite à 10 MHz. Une relation quasi linéaire existe entre l'intensité PL et la largeur de raie FWHM dans ce cas. Nous pensons qu'en raison du nombre limité de centres P1 subsistant dans le film après l'activation de centres NV, la densité de ces derniers,

en plus de la déformation du réseau et de la présence d'autres défauts, est probablement à l'origine de l'élargissement des raies ESR.

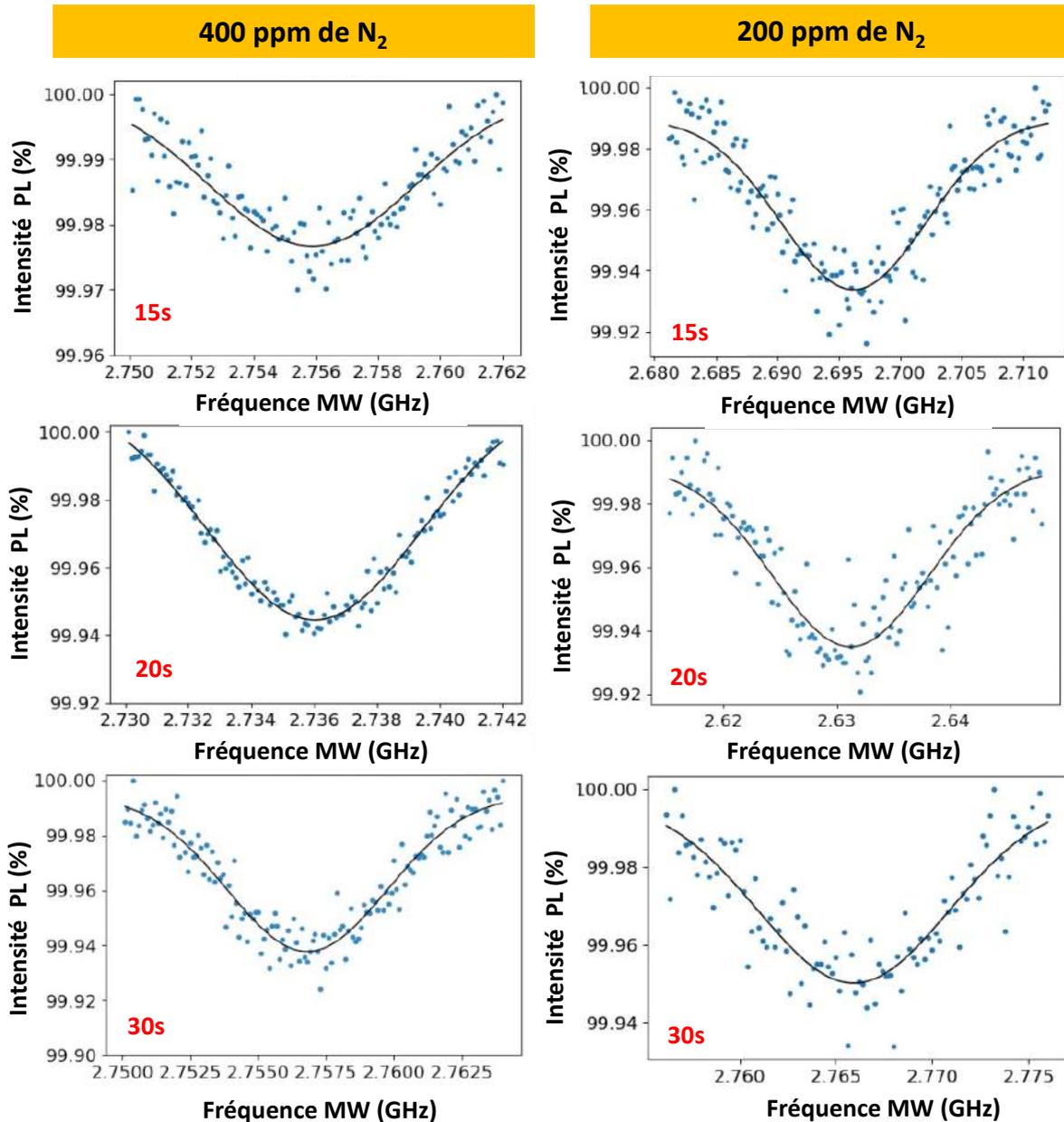


Figure V.22 : Spectres ODMR des films déposés avec 400 et 200 ppm de N₂ après implantation par faisceau ionique He⁺ sur trois zones différentes pendant une durée de 15, 20 et 30 s.

Un temps de cohérence T_2^* entre 95 et 122 ns a été calculé pour les différentes zones implantées pour 400 ppm de N₂. Lorsque la concentration est réduite à 200 ppm, le T_2^* diminue en raison de l'élargissement de la raie de résonance ODMR pour atteindre des valeurs comprises entre 22 et 37 ns. Ces résultats risquent d'être peu représentatifs, car la superposition des trois lignes de résonance dans les spectres ODMR peut conduire à des

mesures ambiguës de la FWHM et à de grandes incertitudes dans la détermination de la largeur de la ligne ESR et du T_2^* correspondant. Par conséquent, il est difficile de dégager une tendance, notamment en fonction des conditions d'implantation au ions He^+ pour le même échantillon. Toutefois, des largeurs de raie plus faibles et des valeurs de T_2^* plus importantes ont été rapportées lorsque des fluences d'implantation par He^+ plus élevées sont utilisées [31] et lorsqu'une moindre teneur en azote est incorporée dans le film de diamant [59,71]. Cela résulte de la diminution de la concentration des centres P1 dont le spin électronique ($S=1/2$) limite principalement la cohérence du centre NV dans le diamant contenant une teneur en azote considérable.

Teneur en N_2 dans le mélange gazeux (ppm)	Durée d'implantation (s)	PL (Mcounts/s)	FWHM (MHz)	(Γ) simulation (MHz)	T_2^* (ns)
400	15	3.2	6.6 ± 0.6	2.6 ± 0.2	122 ± 3.8
	20	4	6.8 ± 0.6	3.16 ± 0.3	100 ± 3.2
	30	2.9	6.9 ± 0.6	3.33 ± 0.3	95 ± 3.0
200	15	2	14.6 ± 1.4	13.16 ± 1.3	24 ± 0.8
	20	2.1	15.75 ± 1.5	14.5 ± 1.4	22 ± 0.7
	30	2.3	10 ± 0.1	8.5 ± 0.8	37 ± 1.2

Tableau V.2 : Intensité de photoluminescence (PL), largeur à mi-hauteur de la raie ODMR (FWHM), largeur de la raie ESR (Γ) déterminée par décomposition et temps de cohérence (T_2^*) des films déposés avec 400 et 200 ppm de N_2 après implantation par faisceau ionique He^+ pendant une durée de 15, 20 et 30 s.

Nos résultats confirment donc qualitativement que la décohérence des spins des centres NV^- dans nos films n'est pas provoquée majoritairement par les centres P1 mais plus vraisemblablement par la forte déformation du réseau cristallin et des concentrations élevées d'impuretés non azotées, en particulier l'hydrogène, qui en présence de lacunes forme des défauts de type H1 [72,73] et VH^- [73], VH_3 et V_nH^- [49,74]. Tous ces défauts sont paramagnétiques et stables à des températures similaires à celle utilisée ici pour le recuit de nos échantillons. La concentration élevée de ces impuretés de spin pourrait expliquer les courtes valeurs du temps de cohérence des centres NV^- dans le cas des faibles valeurs de dopage (200 ppm de N_2) par rapport au cas où le facteur limitant est la présence d'azote en

excès (400 ppm de N₂). Ces interprétations sont faites en fonction de la concentration du centre P1, qui est davantage élevée si le film contient plus d'azote. Cependant, la possibilité de la présence d'une forte densité d'azote dans un état d'agrégation est pertinente dans le cas de films fortement dopés tels que ceux étudiés ici. Des techniques telles que la résonance paramagnétique électronique et la résonance de spin électronique devraient être utilisées pour déterminer la concentration de centres P1 dans le film et pour aider à comprendre la nature et la densité des différents défauts dans le réseau du diamant et leur impact sur les propriétés des centres NV.

V.4.3 Conclusion

A travers les études présentées dans cette partie, les techniques d'irradiation électronique et d'implantation ionique à l'hélium ont été utilisées pour la génération de centres NV dans les films de diamant monocristallin dopé à l'azote synthétisés avec le réacteur Plasmodie. Les propriétés des centres NV créés ont été qualifiées par caractérisation PL et ODMR.

Nous avons étudié dans un premier temps les propriétés des centres NV créés dans des couches dopées avec 400 ppm de N₂ dans le mélange gazeux par irradiation électronique à une énergie de 2.8 MeV et une température de 800 °C. Cette méthode a montré une production importante de centres NV et une grande efficacité de conversion de leur état de charge vers l'état chargé négativement. La caractérisation des propriétés de spin de ce dernier a révélé la présence d'une seule résonance élargie, rendant impossible l'observation de la structure hyperfine résultant de l'interaction du spin électronique du centre NV⁻ avec le spin nucléaire ¹⁴N. Ceci nous a amené à investiguer les propriétés des centres NV dans nos films en utilisant une autre technique de génération de centres NV et en réduisant la concentration d'azote dans la phase gazeuse. La production de centres NV a été ainsi menée par implantation ionique à l'hélium sur deux échantillons élaborés avec 400 et 200 ppm de N₂ en utilisant trois conditions de fluence d'implantation. La structure hyperfine du centre NV⁻ liée au couplage avec le spin nucléaire de son noyau d'azote n'a pu être observée pour aucune des conditions étudiées. Toutefois, des centres NV⁻ présentant des meilleures propriétés de photoluminescence et de spin ont été mis en évidence pour l'échantillon élaboré avec une concentration plus importante d'azote.

Ces résultats nous amènent à supposer que l'élargissement de la ligne de résonance et la non-résolution de la structure hyperfine du centre NV⁻ ne sont pas essentiellement dus à des

défauts induits par la technique de génération de lacunes, ni à la teneur élevée en azote substitutionnel dans le film, mais probablement à des défauts structurels et à des impuretés autres que l'azote. En outre, la présence d'un taux élevé d'azote incorporé dans le film est un facteur déterminant pour la conversion des centres NV en NV^- et donc pour l'amélioration de leurs propriétés.

V.5 Conclusion

Après démonstration de la faisabilité de la synthèse de la structure monocristalline du diamant avec le réacteur Plasmodie dans le chapitre IV, dans ce dernier chapitre nous avons réalisé avec succès le dopage à l'azote des films de diamant monocristallin pendant la croissance avec le réacteur à plasmas micro-ondes distribués. En utilisant des techniques *ex situ* de génération de lacunes notamment l'irradiation électronique et l'implantation ionique d'hélium, nous avons réussi à créer dans ces films de diamant monocristallin des centres NV dans leurs deux états de charge, neutre (NV^0) et négatif (NV^-), dont les propriétés de photoluminescence et de spin, dans le cas des centres NV^- , ont été évaluées par spectroscopie de photoluminescence et par résonance magnétique optiquement détectée, respectivement.

La création de centres NV dans des couches de diamant monocristallin obtenues avec le réacteur Plasmodie constitue une première mondiale et les premiers résultats portant sur leurs propriétés de photoluminescence et de spin s'annoncent très encourageants pour les applications envisagées. Des efforts concernant l'amélioration de la qualité cristalline des films de diamant monocristallin élaborés et le contrôle des impuretés incorporées, en vue d'améliorer les propriétés des centres NV dans ces films, restent à accomplir.

Références

- [1] H. Chatei, J. Bougdira, M. Rémy, P. Alnot, C. Bruch, J.K. Krüger, Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in a $H_2/CH_4/N_2$ microwave discharge, *Diamond and Related Materials*. 6 (1997) 107–119.
- [2] M. Naamoun, A. Tallaire, J. Achard, F. Silva, L. William, P. Doppelt, A. Gicquel, Influence of surface misorientation of HPHT diamond substrates on crystal morphologies and threading dislocations propagation, *Physica Status Solidi (a)*. 210 (2013) 1985–1990.
- [3] A. Tallaire, Croissance de monocristaux de diamant par dépôt chimique en phase vapeur pour des applications en électronique de puissance, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2005.
- [4] D.C. Frost, C.A. McDowell, C.E.H. Bawn, The dissociation energy of the nitrogen molecule, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 236 (1997) 278–284.
- [5] D. Dekkar, Films de diamant nanocristallin synthétisés à très basse température par plasma micro-onde distribué : du procédé de croissance aux applications, Thèse de doctorat, Paris 13, 2020.
- [6] N.M. Marinov, A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation, *International Journal of Chemical Kinetics*. 31 (1999) 183–220.
- [7] D. Moneger, Etude d'un procédé de dépôt de films de diamant nanocristallin par CVD assistée par plasma micro-onde en régimes continu et pulsé : application à la réalisation de filtres à ondes acoustiques de surface, These de doctorat, Paris 13, 2009.
- [8] B. Baudrillart, Etude du procédé de croissance de films de diamant nanocristallin par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde distribué, à basse température et basse pression, Thèse de doctorat, Université Paris 13 - Sorbonne Paris Cité, 2017.
- [9] Th. Frauenheim, G. Jungnickel, P. Sitch, M. Kaukonen, F. Weich, J. Widany, D. Porezag, A molecular dynamics study of N-incorporation into carbon systems: Doping, diamond growth and nitride formation, *Diamond and Related Materials*. 7 (1998) 348–355.
- [10] G.Z. Cao, J.J. Schermer, W.J.P. van Enkevort, W.A.L.M. Elst, L.J. Giling, Growth of {100} textured diamond films by the addition of nitrogen, *Journal of Applied Physics*. 79 (1996) 1357–1364.
- [11] F.K. de Theije, J.J. Schermer, W.J.P. van Enkevort, Effects of nitrogen impurities on the CVD growth of diamond: step bunching in theory and experiment, *Diamond and Related Materials*. 9 (2000) 1439–1449.
- [12] A. Tallaire, V. Mille, O. Brinza, T.N. Tran Thi, J.M. Brom, Y. Loguinov, A. Katrusha, A. Koliadin, J. Achard, Thick CVD diamond films grown on high-quality type IIa HPHT diamond substrates from New Diamond Technology, *Diamond and Related Materials*. 77 (2017) 146–152.
- [13] S.R. Boyd, I. Kiflawi, G.S. Woods, Infrared absorption by the B nitrogen aggregate in diamond, *Philosophical Magazine B*. 72 (1995) 351–361. <https://doi.org/10.1080/13642819508239089>.
- [14] A.M. Zaitsev, K.S. Moe, W. Wang, Defect transformations in nitrogen-doped CVD diamond during irradiation and annealing, *Diamond and Related Materials*. 88 (2018) 237–255.
- [15] S.A. Malykhin, J. Houard, R.R. Ismagilov, A.S. Orekhov, A. Vella, A.N. Obraztsov, Luminescent Characteristics of Needle-Like Single Crystal Diamonds, *Physica Status Solidi (b)*. 255 (2018) 1700189. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700189>.

- [16] K. Iakoubovskii, I. Kiflawi, K. Johnston, A. Collins, G. Davies, A. Stesmans, Annealing of vacancies and interstitials in diamond, *Physica B: Condensed Matter*. 340–342 (2003) 67–75.
- [17] T. Yamamoto, T. Umeda, K. Watanabe, S. Onoda, M.L. Markham, D.J. Twitchen, B. Naydenov, L.P. McGuinness, T. Teraji, S. Koizumi, F. Dolde, H. Fedder, J. Honert, J. Wrachtrup, T. Ohshima, F. Jelezko, J. Isoya, Extending spin coherence times of diamond qubits by high temperature annealing, *Phys. Rev. B*. 88 (2013) 075206.
- [18] J. Narayan, Dislocations, twins, and grain boundaries in CVD diamond thin films: Atomic structure and properties, *Journal of Materials Research*. 5 (1990) 2414–2423.
- [19] K. Ueda, M. Kasu, A. Tallaire, T. Makimoto, High-pressure and high-temperature annealing effects on CVD homoepitaxial diamond films, *Diamond and Related Materials*. 15 (2006) 1789–1791.
- [20] S. Trofimov, S. Tarelkin, S. Bolshedvorskii, V. Bormashov, S. Troshchiev, A. Golovanov, N. Luparev, D. Prikhodko, K. Boldyrev, S. Terentiev, A. Akimov, N. Kargin, N. Kukin, A. Gusev, A. Shemukhin, Y. Balakshin, S. Buga, V. Blank, Spatially controlled fabrication of single NV centers in IIa HPHT diamond, *Optical Materials Express*. 10 (2020) 198.
- [21] A.M. Zaitsev, N.M. Kazuchits, V.N. Kazuchits, K.S. Moe, M.S. Rusetsky, O.V. Korolik, K. Kitajima, J.E. Butler, W. Wang, Nitrogen-doped CVD diamond: Nitrogen concentration, color and internal stress, *Diamond and Related Materials*. 105 (2020) 107794.
- [22] A. Tallaire, A.T. Collins, D. Charles, J. Achard, R. Sussmann, A. Gicquel, M.E. Newton, A.M. Edmonds, R.J. Cruddace, Characterisation of high-quality thick single-crystal diamond grown by CVD with a low nitrogen addition, *Diamond and Related Materials*. 15 (2006) 1700–1707.
- [23] R. Samlenski, C. Haug, R. Brenn, C. Wild, R. Locher, P. Koidl, Incorporation of nitrogen in chemical vapor deposition diamond, *Applied Physics Letters*. 67 (1995) 2798–2800.
- [24] M.A. Lobaev, A.M. Gorbachev, S.A. Bogdanov, A.L. Vikharev, D.B. Radishev, V.A. Isaev, V.V. Chernov, M.N. Drozdov, Influence of CVD diamond growth conditions on nitrogen incorporation, *Diamond and Related Materials*. 72 (2017) 1–6.
- [25] M. Mansoor, M. Mansoor, M. Mansoor, A. Aksoy, S.N. Seyhan, B. Yıldırım, A. Tahiri, N. Solak, K. Kazmanlı, Z. Er, K. Czelej, M. Ürgen, Ab-initio calculation of point defect equilibria during heat treatment: Nitrogen, hydrogen, and silicon doped diamond, *Diamond and Related Materials*. 126 (2022) 109072.
- [26] M. Mrózek, A.M. Wojciechowski, W. Gawlik, Characterization of strong NV⁻ gradient in the e-beam irradiated diamond sample, *Diamond and Related Materials*. 120 (2021) 108689.
- [27] S. Bogdanov, A. Gorbachev, D. Radishev, A. Vikharev, M. Lobaev, S. Bolshedvorskii, V. Soshenko, S. Gusev, D. Tatarskiy, A. Akimov, Investigation of High-Density Nitrogen Vacancy Center Ensembles Created in Electron-Irradiated and Vacuum-Annealed Delta-Doped Layers, *Phys. Status Solidi RRL*. 15 (2021) 2000550.
- [28] A. Jarmola, A. Berzins, J. Smits, K. Smits, J. Prikulis, F. Gahbauer, R. Ferber, D. Ertz, M. Auzinsh, D. Budker, Longitudinal spin-relaxation in nitrogen-vacancy centers in electron irradiated diamond, *Applied Physics Letters*. 107 (2015) 242403.
- [29] M. Mrózek, M. Schabikowski, M. Mitura-Nowak, J. Lekki, M. Marszalek, A. Wojciechowski, G. Wojciech, Nitrogen-Vacancy Color Centers Created by Proton Implantation in a Diamond, *Materials*. 14 (2021) 833.

- [30] S.B. van Dam, M. Walsh, M.J. Degen, E. Bersin, S.L. Mouradian, A. Galiullin, M. Ruf, M. IJspeert, T.H. Taminiau, R. Hanson, D.R. Englund, Optical coherence of diamond nitrogen-vacancy centers formed by ion implantation and annealing, *Phys. Rev. B.* 99 (2019) 161203.
- [31] A. Berzins, H. Grube, E. Sprugis, G. Vaivars, I. Fescenko, Impact of Helium Ion Implantation Dose and Annealing on Dense Near-Surface Layers of NV Centers, *Nanomaterials.* 12 (2022) 2234.
- [32] K. Kimura, S. Onoda, K. Yamada, W. Kada, T. Teraji, J. Isoya, O. Hanaizumi, T. Ohshima, Creation of multiple NV centers by phthalocyanine ion implantation, *Appl. Phys. Express.* 15 (2022) 066501.
- [33] J. Koike, D.M. Parkin, T.E. Mitchell, Displacement threshold energy for type IIa diamond, *Applied Physics Letters.* 60 (1992) 1450–1452.
- [34] L.H.G. Tizei, M. Kociak, Spectrally and spatially resolved cathodoluminescence of nanodiamonds: local variations of the NV0 emission properties, *Nanotechnology.* 23 (2012) 175702.
- [35] L.H.G. Tizei, M. Kociak, Spatially Resolved Quantum Nano-Optics of Single Photons Using an Electron Microscope, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 153604.
- [36] H. Zhang, D.R. Glenn, R. Schalek, J.W. Lichtman, R.L. Walsworth, Efficiency of Cathodoluminescence Emission by Nitrogen-Vacancy Color Centers in Nanodiamonds, *Small.* 13 (2017) 1700543.
- [37] H. Watanabe, T. Kitamura, S. Nakashima, S. Shikata, Cathodoluminescence characterization of a nitrogen-doped homoepitaxial diamond thin film, *Journal of Applied Physics.* 105 (2009) 093529.
- [38] L.H. Robins, L.P. Cook, E.N. Farabaugh, A. Feldman, Cathodoluminescence of defects in diamond films and particles grown by hot-filament chemical-vapor deposition, *Phys. Rev. B.* 39 (1989) 13367–13377.
- [39] M. Solà-Garcia, S. Meuret, T. Coenen, A. Polman, Electron-Induced State Conversion in Diamond NV Centers Measured with Pump-Probe Cathodoluminescence Spectroscopy, *ACS Photonics.* 7 (2020) 232–240.
- [40] J. Forneris, A. Tengattini, S.D. Tchernij, F. Picollo, A. Battiato, P. Traina, I.P. Degiovanni, E. Moreva, G. Brida, V. Grilj, N. Skukan, M. Jakšić, M. Genovese, P. Olivero, Creation and characterization of He-related color centers in diamond, *Journal of Luminescence.* 179 (2016) 59–63.
- [41] A.A. Khomich, R.A. Khmel'nitskii, O.N. Poklonskaya, A.A. Averin, S.N. Bokova-Sirosh, N.A. Poklonskii, V.G. Ralchenko, A.V. Khomich, Photoluminescence Spectra of the 580-nm Center in Irradiated Diamonds, *J Appl Spectrosc.* 86 (2019) 597–605.
- [42] K. Wang, J.W. Steeds, Z. Li, H. Wang, Annealing and lateral migration of defects in IIa diamond created by near-threshold electron irradiation, *Applied Physics Letters.* 110 (2017) 152101.
- [43] N. Aslam, G. Waldherr, P. Neumann, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Photo-induced ionization dynamics of the nitrogen vacancy defect in diamond investigated by single-shot charge state detection, *New J. Phys.* 15 (2013) 013064. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013064>.
- [44] F. Adar, E. Lee, S. Mamedov, A. Whitley, Experimental Evaluation of the Depth Resolution of a Raman Microscope, *Microscopy and Microanalysis.* 16 (2010) 360–361.
- [45] N.J. Overall, Confocal Raman Microscopy: Why the Depth Resolution and Spatial Accuracy Can Be Much Worse Than You Think, *Appl Spectrosc.* 54 (2000) 1515–1520.

- [46] K. Ohno, F. Joseph Heremans, L.C. Bassett, B.A. Myers, D.M. Toyli, A.C. Bleszynski Jayich, C.J. Palmstrøm, D.D. Awschalom, Engineering shallow spins in diamond with nitrogen delta-doping, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 082413.
- [47] C.A. McLellan, B.A. Myers, S. Kraemer, K. Ohno, D.D. Awschalom, A.C. Bleszynski Jayich, Patterned Formation of Highly Coherent Nitrogen-Vacancy Centers Using a Focused Electron Irradiation Technique, *Nano Lett.* 16 (2016) 2450–2454.
- [48] Z. Huang, W.-D. Li, C. Santori, V.M. Acosta, A. Faraon, T. Ishikawa, W. Wu, D. Winston, R.S. Williams, R.G. Beausoleil, Diamond nitrogen-vacancy centers created by scanning focused helium ion beam and annealing, *Applied Physics Letters.* 103 (2013) 081906.
- [49] J.F. Barry, J.M. Schloss, E. Bauch, M.J. Turner, C.A. Hart, L.M. Pham, R.L. Walsworth, Sensitivity Optimization for NV-Diamond Magnetometry, *Rev. Mod. Phys.* 92 (2020) 015004.
- [50] L.C. Bassett, F.J. Heremans, C.G. Yale, B.B. Buckley, D.D. Awschalom, Electrical tuning of single nitrogen-vacancy center optical transitions enhanced by photoinduced fields, *Phys Rev Lett.* 107 (2011) 266403.
- [51] B. Campbell, A. Mainwood, Radiation Damage of Diamond by Electron and Gamma Irradiation, *Physica Status Solidi (a).* 181 (2000) 99–107.
- [52] A. Dréau, M. Lesik, L. Rondin, P. Spinicelli, O. Arcizet, J.-F. Roch, V. Jacques, Avoiding power broadening in optically detected magnetic resonance of single NV defects for enhanced DC-magnetic field sensitivity, *Physical Review B - PHYS REV B.* 84 (2011).
- [53] F. Dolde, H. Fedder, M.W. Doherty, T. Nöbauer, F. Rempp, G. Balasubramanian, T. Wolf, F. Reinhard, L.C.L. Hollenberg, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Electric-field sensing using single diamond spins, *Nature Phys.* 7 (2011) 459–463.
- [54] M.S.J. Barson, P. Peddibhotla, P. Ovarthaiyapong, K. Ganesan, R.L. Taylor, M. Gebert, Z. Mielens, B. Koslowski, D.A. Simpson, L.P. McGuinness, J. McCallum, S. Praver, S. Onoda, T. Ohshima, A.C. Bleszynski Jayich, F. Jelezko, N.B. Manson, M.W. Doherty, Nanomechanical Sensing Using Spins in Diamond, *Nano Lett.* 17 (2017) 1496–1503.
- [55] X. Zhu, Y. Matsuzaki, R. Amsüss, K. Kakuyanagi, T. Shimo-Oka, N. Mizuochi, K. Nemoto, K. Semba, W.J. Munro, S. Saito, Observation of dark states in a superconductor diamond quantum hybrid system, *Nat Commun.* 5 (2014) 3524.
- [56] J. Forneris, S. Ditalia Tchernij, P. Traina, E. Moreva, N. Skukan, M. Jakšić, V. Grilj, F. Bosia, E. Enrico, G. Amato, I.P. Degiovanni, B. Naydenov, F. Jelezko, M. Genovese, P. Olivero, Mapping the Local Spatial Charge in Defective Diamond by Means of N-V Sensors---A Self-Diagnostic Concept, *Phys. Rev. Appl.* 10 (2018) 014024.
- [57] T. Mittiga, S. Hsieh, C. Zu, B. Kobrin, F. Machado, P. Bhattacharyya, N.Z. Rui, A. Jarmola, S. Choi, D. Budker, N.Y. Yao, Imaging the Local Charge Environment of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond, *Phys. Rev. Lett.* 121 (2018) 246402.
- [58] K.O. Ho, M.Y. Leung, P. Reddy, J. Xie, K.C. Wong, Y. Jiang, W. Zhang, K.Y. Yip, W.K. Leung, Y.Y. Pang, K.Y. Yu, S.K. Goh, M.W. Doherty, S. Yang, Probing the Evolution of Electron Spin Wavefunction of NV Center in diamond via Pressure Tuning, *Phys. Rev. Applied.* 18 (2022) 064042.
- [59] T. Nöbauer, K. Buczak, A. Angerer, S. Putz, G. Steinhauser, J. Akbarzadeh, H. Peterlik, J. Majer, J. Schmiedmayer, M. Trupke, Creation of ensembles of nitrogen-vacancy centers in diamond by neutron and electron irradiation, (2013).

- [60] C. Osterkamp, P. Balasubramanian, G. Wolff, T. Teraji, M. Nesladek, F. Jelezko, Benchmark for Synthesized Diamond Sensors Based on Isotopically Engineered Nitrogen-Vacancy Spin Ensembles for Magnetometry Applications, *Advanced Quantum Technologies*. 3 (2020) 2000074.
- [61] A. Tallaire, O. Brinza, P. Huillery, T. Delord, C. Pellet-Mary, R. Staacke, B. Abel, S. Pezzagna, J. Meijer, N. Touati, L. Binet, A. Ferrier, P. Goldner, G. Hetet, J. Achard, High NV density in a pink CVD diamond grown with N₂O addition, *Carbon*. 170 (2020) 421–429.
- [62] G. Balasubramanian, P. Neumann, D. Twitchen, M. Markham, R. Kolesov, N. Mizuochi, J. Isoya, J. Achard, J. Beck, J. Tissler, V. Jacques, P.R. Hemmer, F. Jelezko, J. Wrachtrup, Ultralong spin coherence time in isotopically engineered diamond, *Nature Mater*. 8 (2009) 383–387.
- [63] J.M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P.R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, M.D. Lukin, High-sensitivity diamond magnetometer with nanoscale resolution, *Nature Phys*. 4 (2008) 810–816.
- [64] P.C. Maurer, G. Kucsko, C. Latta, L. Jiang, N.Y. Yao, S.D. Bennett, F. Pastawski, D. Hunger, N. Chisholm, M. Markham, D.J. Twitchen, J.I. Cirac, M.D. Lukin, Room-Temperature Quantum Bit Memory Exceeding One Second, *Science*. 336 (2012) 1283–1286.
- [65] M.V.G. Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, A.S. Zibrov, P.R. Hemmer, M.D. Lukin, Quantum Register Based on Individual Electronic and Nuclear Spin Qubits in Diamond, *Science*. 316 (2007) 1312–1316.
- [66] N. Zhao, S.-W. Ho, R.-B. Liu, Decoherence and dynamical decoupling control of nitrogen vacancy center electron spins in nuclear spin baths, *Phys. Rev. B*. 85 (2012) 115303.
- [67] F. Fávaro de Oliveira, S.A. Momenzadeh, D. Antonov, J. Scharpf, C. Osterkamp, B. Naydenov, F. Jelezko, A. Denisenko, J. Wrachtrup, Toward Optimized Surface δ -Profiles of Nitrogen-Vacancy Centers Activated by Helium Irradiation in Diamond, *Nano Lett*. 16 (2016) 2228–2233.
- [68] A.T. Collins, The Fermi level in diamond, *J. Phys.: Condens. Matter*. 14 (2002) 3743.
- [69] K.-M.C. Fu, C. Santori, P.E. Barclay, R.G. Beausoleil, Conversion of neutral nitrogen-vacancy centers to negatively charged nitrogen-vacancy centers through selective oxidation, *Applied Physics Letters*. 96 (2010) 121907.
- [70] A. Haque, S. Sumaiya, An Overview on the Formation and Processing of Nitrogen-Vacancy Photonic Centers in Diamond by Ion Implantation, *JMMP*. 1 (2017) 6.
- [71] T. Luo, L. Lindner, J. Langer, V. Cimalla, X. Vidal, F. Hahl, C. Schreyvogel, S. Onoda, S. Ishii, T. Ohshima, D. Wang, D.A. Simpson, B.C. Johnson, M. Capelli, R. Blinder, J. Jeske, Creation of nitrogen-vacancy centers in chemical vapor deposition diamond for sensing applications, *New J. Phys*. 24 (2022) 033030.
- [72] K. Iakoubovskii, A. Stesmans, K. Suzuki, A. Sawabe, T. Yamada, Symmetry of the hydrogen-vacancy-like defect H 1 in diamond, *Phys. Rev. B*. 66 (2002) 113203.
- [73] N. Mizuochi, H. Watanabe, H. Okushi, S. Yamasaki, J. Niitsuma, T. Sekiguchi, Hydrogen-vacancy related defect in chemical vapor deposition homoepitaxial diamond films studied by electron paramagnetic resonance and cathodoluminescence, *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 091912.
- [74] M.K. Atumi, J.P. Goss, P.R. Briddon, A.M. Gsies, M.J. Rayson, Hyperfine interaction of H-divacancy in diamond, *Results in Physics*. 16 (2020) 102860.

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait trois objectifs majeurs. Le premier consistait à examiner les potentialités des films de DNC obtenus avec le réacteur Plasmodie pour des applications biomédicales et optiques, en s'appuyant sur le savoir-faire acquis pour leur croissance à basse température à partir par de travaux antérieurs réalisés au LSPM. Les deux autres objectifs avaient un caractère exploratoire et visaient à élargir l'utilisation du réacteur Plasmodie à la croissance de films de diamant polycristallin et monocristallin, ainsi qu'à étudier dans ce dernier cas le dopage à l'azote des films pour la création de centres NV. Au terme de la thèse, ces objectifs ont été atteints.

Le premier chapitre a permis d'inventorier les caractéristiques du diamant et de souligner l'intérêt que présente ce matériau pour différentes applications. Les techniques de synthèse de diamant, incluant la technique MWPACVD utilisée dans le cadre de cette thèse, ont été présentées ainsi que les mécanismes et les phénomènes menant à l'obtention des différentes formes de diamant. La présentation des enjeux liés la croissance par la technique MWPACVD a permis d'introduire les systèmes de croissances existants, dont le système à plasmas micro-ondes distribués que nous avons utilisé. Après un rappel des études antérieures réalisées sur la croissance de films de diamant avec ce réacteur au LSPM, les différents objectifs de notre travail ont été exposés.

Dans le deuxième chapitre, le réacteur Plasmodie utilisé pour la croissance de films de diamant au cours de ce travail de thèse a été présenté, ainsi que le protocole expérimental suivi pour la préparation des différents types de substrats étudiés. Les principes théoriques des techniques expérimentales mises en œuvre pour le traitement et la caractérisation des échantillons, ainsi que le matériel utilisé, ont été détaillés.

Le troisième chapitre a été consacré à la synthèse de films de DNC à basse température sur des substrats en alliage de titane TA6V pour des applications biomédicales et sur des substrats en verre pour des applications optiques. La première étude présentée dans ce chapitre s'est penchée sur l'influence de la rugosité de la surface du substrat TA6V sur les caractéristiques des films de DNC déposés. Des films de DNC ont ainsi été synthétisés sur des substrats de TA6V polis avec une taille de grain de 15 μm , 9 μm et 5 μm , correspondant respectivement à des grades de polissage de 1200, 2400 et 4000. En termes de morphologie, de pureté et de microstructure,

les films de DNC obtenus s'avèrent comparables à ceux déposés sur des substrats conventionnels de silicium dans les mêmes conditions de croissance. Toutefois, des mesures de paramètres de rugosité de surface et de la dureté ont montré que les différences de topographie générées par les différents grades de polissage ont une influence considérable. Ainsi, la comparaison de ces paramètres avant et après le dépôt de films de DNC a permis de mettre en évidence des modifications importantes de l'aspect topographique et des propriétés de surface des substrats de TA6V engendrées par le dépôt du diamant. Les analyses statistiques des données mécaniques issues des mesures de dureté, à l'aide de l'ANOVA à sens unique et du test de Tukey Kramer ont révélé une augmentation sensible de la dureté des substrats TA6V. Les revêtements de DNC apparaissent donc très prometteurs pour améliorer la résistance à l'usure des implants en TA6V, ce qui est susceptible d'accroître leur longévité.

La deuxième étude présentée dans ce chapitre a été dédiée à la synthèse de films de DNC à sur des substrats de verre borosilicate et sodocalcique en vue d'applications optiques. L'influence de la température du substrat, entre 265 et 400 °C, et du temps de dépôt, entre 2 et 4 heures, a été examinée. Les films obtenus dans ces conditions sont homogènes et présentent des caractéristiques typiques de films de DNC obtenus habituellement dans le réacteur Plasmodie et cela quelle que soit la nature du substrat utilisé. L'évaluation des propriétés optiques de ces films de DNC déposés sur des substrats en verre a permis de mesurer une transmittance supérieure à 75 % entre 400 et 900 nm pour les systèmes DNC/verre déposés à une température de substrat inférieure à 400 °C. Le coefficient d'absorption déterminé pour un film de DNC de 100 nm d'épaisseur élaboré à 300 °C diminue de $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 300 nm à moins de 10^3 cm^{-1} entre 480 nm et 900 nm, tandis que le gap optique résultant a été estimé à 3.5 eV, ce qui montre que les films de DNC sont bien transparents dans le visible. Des mesures de l'angle de contact des substrats en verre avant et après dépôt du diamant ont montré que la mouillabilité de la surface évolue d'un régime hydrophile à un régime plus hydrophobe lorsque les substrats en verre sont recouverts de films de DNC. Ces films de diamant transparents déposés à basse température pourraient ainsi faire l'objet d'applications optiques pour améliorer les performances de certains dispositifs en verre, en particulier comme revêtements pour les lunettes solaires ou ophtalmiques ainsi que des revêtements pour les dispositifs optiques opérant à l'extérieur (objectifs de caméra et autres). En outre, la capacité du procédé à plasmas micro-ondes distribués à traiter des substrats larges et tridimensionnels de manière homogène permet d'espérer des applications industrielles à grande échelle.

L'objectif du chapitre IV était d'explorer pour la première fois la synthèse du diamant polycristallin et monocristallin avec le réacteur Plasmodie. La première partie de ce chapitre était centrée sur la détermination d'une fenêtre de conditions de croissance permettant la synthèse de films de DPC. L'étude de l'influence de la teneur en méthane dans le mélange H_2/CH_4 a montré que l'augmentation de cette teneur de 1.2 % à 7 %, contribue à accroître la vitesse de croissance, mais ne permet pas d'obtenir la structure polycristalline du diamant, soulignant ainsi l'importance d'utiliser du CO_2 dans le mélange gazeux dans le système à plasmas micro-ondes distribués. La diminution de la distance entre le porte substrat et les sources micro-ondes de 10 cm à 7 cm étant sans effet sur la vitesse et la qualité, une distance de 10 cm par rapport aux sources de plasma a été maintenue par la suite. En utilisant le mélange gazeux $H_2/CH_4/CO_2$, l'étude de l'effet de la température du substrat entre 400 °C et 810 °C a mis en évidence une température optimale de 650 °C adaptée à l'obtention de films de DPC composés de cristaux facettés et présentant une texture naissante selon l'axe $\langle 100 \rangle$. L'étude de l'aspect énergétique associé à la croissance a dévoilé la présence de deux régimes, séparés par une température de rupture de 710 °C et caractérisés par deux énergies d'activation différentes. À 650 °C, l'étude de l'effet de la pression dans un intervalle de 0.25 à 0.45 mbar, nous a permis de mettre en évidence que la microstructure polycristalline n'est présente qu'à 0.35 mbar avec une vitesse de croissance optimale de 82 nm.h⁻¹. En utilisant l'ensemble de ces conditions de composition gazeuse, de température de surface et de pression, nous avons réussi à déposer avec le réacteur Plasmodie, pour la première fois, un film de DPC dont le mode de croissance colonnaire a été vérifié par analyse MEB de la section transverse, et dont la taille de cristaux déterminée par analyse DRX est de 545 nm.

Ces conditions de croissance optimisées ont ensuite été utilisées dans la deuxième partie de ce chapitre pour réaliser la croissance de couches homoépitaxiées sur des substrats HPHT Ib (100). Les couches obtenues dans ces conditions présentent une mauvaise qualité cristalline et souffre d'une forte densité de germination secondaire. Pour faciliter l'estimation de la vitesse de croissance des couches minces déposées sur des substrats en diamant, nous avons adopté une stratégie fondée sur la mesure de l'épaisseur en utilisant des techniques optiques *in situ* telle que la pyrométrie interférentielle et *ex situ* telle que la réflectométrie UV-Visible en utilisant des substrats dopés au bore. Cette stratégie s'est révélée efficace, mais la piètre qualité des substrats CVD dopés au bore a une influence sur la qualité des couches déposées. Étant donné que le substrat lui-même constitue un paramètre de la croissance, nous avons estimé par la suite

que cette stratégie était inadaptée à la croissance homoépitaxiale du diamant et nous l'avons abandonnée.

Après avoir prouvé que la synthèse homépitaxiale n'était pas possible dans les conditions utilisées pour la croissance de films de DPC dans le réacteur Plasmodie, nous avons procédé à l'augmentation de la température de substrat de 650 °C à 850 °C, combinée à une augmentation de la teneur en CO₂, source d'espèces de gravure oxygénées, dans le mélange de croissance H₂/CH₄/CO₂, de 1.5 à 2 %. À l'issue de cette étude, nous avons montré que l'accroissement de la teneur en CO₂ permet d'inhiber la germination secondaire à des températures de substrat modérées (≤ 750 °C) mais conduit à des surfaces plus rugueuses en raison d'une sursaturation plus importante découlant d'une quantité accrue d'espèces carbonées provenant à la fois du CO₂ et du CH₄ dans le mélange. Pour améliorer davantage la qualité des films homoépitaxiés, nous avons remplacé le CO₂ dans le mélange gazeux par O₂. Ainsi, des concentrations de 2% et 3% de O₂ ont été ajoutées dans le mélange H₂/CH₄, et leur influence sur la croissance a été étudiée dans la gamme de température de 650 °C à 850 °C. L'ajout de O₂ et l'augmentation de sa concentration dans le mélange gazeux semble accroître considérablement la concentration des espèces oxygénées sans augmenter la sursaturation en espèces hydrocarbonées et conduire à des couches épitaxiées de meilleure qualité lorsque la température de substrat est inférieure à 850°C.

Pour les deux systèmes H₂/CH₄/CO₂ et H₂/CH₄/O₂, une augmentation de la vitesse de croissance a été constatée en fonction de la température entre 650 °C et 850 °C. Ainsi, une vitesse de croissance de 122 nm.h⁻¹ à 144 nm.h⁻¹ et de 45 nm.h⁻¹ à 136 nm.h⁻¹ a été obtenue pour une concentration de CO₂ de 1.5 % et de 2 %, respectivement dans le cas du mélange H₂/CH₄/CO₂. En présence du mélange H₂/CH₄/O₂, pour la même gamme de température nous mesurons des vitesses de croissance variant de 46 nm.h⁻¹ à 106 nm.h⁻¹ et de 30 à 122 nm.h⁻¹ pour 2 % et 3 % de O₂, respectivement. Ces faibles vitesses de croissance obtenues dans le réacteur Plasmodie correspondent bien à ce que nous attendions et répondent ainsi aux prérequis des applications que nous avons précédemment évoquées.

Dans les différentes conditions opératoires testées, le film homoépitaxié présentant les meilleures caractéristiques en termes de qualité cristalline et de vitesse de croissance est celui obtenu avec 3 % de O₂ dans un mélange H₂/CH₄/O₂ et à une température de 750 °C. La vitesse de croissance de ce film est estimée à 95 nm.h⁻¹ et sa structure monocristalline a été vérifiée

par analyse TEM et HRTEM. Nous avons ainsi démontré qu'il était possible d'élaborer des films de diamant monocristallin dans le réacteur Plasmodie, malgré des conditions de croissance radicalement différentes des systèmes classiques à cavité résonnante.

Enfin, dans le cinquième chapitre, l'introduction d'azote dans la phase gazeuse avec le réacteur Plasmodie a été étudiée avec pour objectif de doper des films de diamant monocristallin afin de créer des centres NV. Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de la concentration d'azote ajoutée dans la phase gazeuse entre 0 et 1000 ppm et de la position du porte-substrat par rapport aux sources plasmas entre 6 et 10 cm, sur la morphologie, la vitesse de croissance et la microstructure des films homoépitaxiés déposés dans le réacteur Plasmodie. La dissociation de l'azote dans le réacteur Plasmodie étant gouvernée par des processus électroniques à proximité du plasma, pour des concentrations d'azote $[N_2] \leq 400$ ppm, une forte incorporation de l'azote atomique à 6 cm des sources conduit à un phénomène de "mise en paquet" en bloquant le déplacement des marches pendant la croissance. À 7 cm, une moindre incorporation de l'azote atomique est susceptible d'être à l'origine de la formation de couches lisses, tandis qu'à 10 cm, en raison de la diminution des espèces de gravure, la germination secondaire commence à apparaître. Pour une concentration de 1000 ppm de N_2 dans le mélange gazeux, la germination secondaire survient, notamment sur les faces des etch-pits, pour toutes les positions du porte substrat étudiées. Des tendances complexes ont été observées pour la vitesse de croissance selon la teneur en N_2 et en fonction des mécanismes de croissance impliqués. La vitesse reste toutefois inférieure à 200 nm.h^{-1} dans les conditions étudiées ce qui doit faciliter le contrôle de l'épaisseur des films déposés. La présence d'azote et de dislocations a été mise en évidence par analyse de CL des films dopés avec 400 ppm de N_2 à différentes positions du porte-substrat mais les centres NV n'ont pas pu être détectés. L'analyse par HTREM a confirmé la conservation de la structure monocristalline pour la condition de dopage présentant le meilleur compromis entre la morphologie et l'apparition de dislocations, à savoir 400 ppm de N_2 et une distance de 7 cm des sources, mais a révélé également une forte déformation du réseau cristallin.

Du fait de l'absence de centres NV dans les films dopés à l'azote « as-grown », nos efforts ont porté dans la deuxième partie de ce chapitre sur l'identification des facteurs responsables de l'absence de réponse des centres NV dans les films.

Les lacunes étant mobiles à partir de 700°C , le recuit du film dopé à l'azote à 800°C pendant 2 heures a permis d'écarter une hypothèse tenant à la faible mobilité des lacunes initialement

présentes dans le film, la présence de centres NV n'ayant pas été mise en évidence après le post-traitement. La possibilité que l'incorporation d'azote dans le film soit insuffisante a également été exclue par une analyse SIMS qui a permis de mesurer une concentration d'azote de 1.5×10^{19} atm.cm⁻³ dans le film, correspondant à une teneur de 83 ppm et à une efficacité d'incorporation d'environ 1.5×10^{-3} lorsque la concentration de l'azote résiduel de 280 ppm dans l'enceinte est prise en compte. Enfin, la véritable raison de l'absence de centres NV dans les films dopés à l'azote produits dans le réacteur Plasmodie s'est révélée être un déficit de lacunes dans les films « as-grown ». Ceci a été mis en évidence par la détection des centres NV, avec leurs deux états de charge, après implantation des films dopés par un faisceau d'ions He⁺ à une énergie d'accélération de 50 keV et une fluence de 0.9×10^{13} ions.cm⁻², suivi d'un recuit à 800°C pendant 2h, dont l'objectif était de créer et de rendre mobiles les lacunes de carbone.

Pour générer des centres NV dans nos films de diamant monocristallin dopé à l'azote synthétisés avec le réacteur Plasmodie, les techniques d'irradiation électronique et d'implantation ionique à l'hélium ont été utilisées et les propriétés des centres NV ainsi créés ont été qualifiées par spectroscopie PL et ODMR.

L'irradiation électronique à une énergie de 2.8 MeV et une température de 800 °C de couches de diamant dopées avec 400 ppm de N₂ a montré une production importante de centres NV et une grande efficacité de conversion de leur état de charge vers l'état chargé négativement. La caractérisation des propriétés de spin de ce dernier a révélé la présence d'une seule résonance élargie, rendant impossible l'observation de la structure hyperfine résultant de l'interaction du spin électronique du centre NV⁻ avec le spin nucléaire ¹⁴N.

La production de centres NV a été ensuite menée par implantation ionique à l'hélium sur deux échantillons élaborés avec 400 et 200 ppm de N₂ en utilisant trois conditions de fluence d'implantation de 1.18×10^{13} , 1.6×10^{13} et 2.3×10^{13} ions.cm⁻². La structure hyperfine du centre NV⁻ liée au couplage avec le spin nucléaire de son noyau d'azote n'a pu être observée pour aucune des conditions étudiées. Toutefois, des centres NV⁻ présentant de meilleures propriétés de photoluminescence et de spin ont été mis en évidence pour l'échantillon élaboré avec 400 ppm de N₂

Ces résultats nous amènent à supposer que l'élargissement de la ligne de résonance et la non-résolution de la structure hyperfine du centre NV⁻ résultant de défauts structuraux et d'impuretés autres que l'azote, notamment l'hydrogène. Ce travail a permis d'obtenir pour la première fois des films de diamant monocristallin contenant des centres NV avec le réacteur Plasmodie. Ces premiers résultats s'annoncent très encourageants, mais des efforts concernant l'amélioration

de la qualité cristalline des films de diamant monocristallin élaborés et le contrôle des impuretés incorporées restent à accomplir.

Les perspectives de ce travail sont diverses.

En ce qui concerne les dépôts de DNC sur des substrats en verre pour des applications optiques, les travaux à venir doivent porter sur l'amélioration de l'hydrophobicité des films par des traitements par plasma. L'adhérence des films déposés doit être par ailleurs évaluée, et sans doute améliorée, en particulier pour des couches de diamant plus épaisses de quelques centaines de nanomètres.

Concernant les films de DNC élaborés sur TA6V, les travaux se poursuivront dans le cadre d'un projet de prématuration CNRS qui portera à la fois sur l'optimisation de la synthèse sur ce type de substrats, notamment lorsqu'ils sont tridimensionnels, et sur l'évaluation des propriétés biologiques des systèmes DNC/TA6V. Ces études menées en partenariat avec le laboratoire CSPBAT (Chimie, Structures, Propriétés de Biomatériaux et d'Agents Thérapeutiques) UMR CNRS 7244, ont vocation à tester les potentialités d'industrialisation du procédé de synthèse de films de DNC pour les applications biomédicales.

Les recherches effectuées au cours de cette thèse sur la synthèse de films de diamant monocristallin et leur dopage à l'azote avec le réacteur Plasmodie sont axées principalement sur la démonstration de la faisabilité de la croissance homoépitaxiale et de la création de centres NV dans les films obtenus. Les propriétés de ces derniers n'étant pas très adaptées aux applications envisagées en magnéto-métrie, de nombreuses études seront nécessaires pour établir une corrélation entre les propriétés des centres NV et leur environnement afin d'améliorer leurs propriétés, en se projetant sur la possibilité de présence d'impuretés autres que l'azote et sources probables de formation d'autres centres optiques ou paramagnétiques dans les films.

Des centres NV avec des propriétés optimisées pourront par la suite être créés et localisés dans des couches delta-dopées (c'est-à-dire avec une localisation spatiale 2D des centres NV) de diamant synthétique de haute qualité. Ces NV pourront également être localisés spatialement en 3D en fabriquant des réseaux de nano-piliers à partir des couches de diamant delta-dopées via des procédés salle blanche et éventuellement intégrés dans des capteurs et dispositifs quantiques, tels que des capteurs quantiques en lévitation et des pointes pour la magnéto-métrie.

Ces travaux sont envisagés dans le cadre d'une thèse démarrée le 1^{er} octobre 2023 et du projet ANR TRAMPOLINE (2023-2026).

Le prototype de réacteur existant (16 sources) est déjà suffisant pour permettre le dépôt sur de larges surfaces et le traitement simultané de plusieurs substrats HPHT pour la synthèse de films de diamant monocristallin pour envisager un passage à l'échelle industrielle. Toutefois, un second prototype composé de 36 sources disposées en réseau 6 x 6 construit par la société de Vinci Technologies sera installé au LSPM et mis en service durant l'automne 2023. Ce nouveau réacteur sera équipé d'un porte-substrat de 8 pouces avec polarisation RF et offrira une meilleure étanchéité assurée par des joints métalliques, notamment au niveau des sources plasmas, et permettra d'atteindre un vide limite de 10^{-8} mbar. Le système de chauffage a également été revu afin d'assurer une montée en température jusqu'à 800-900 °C homogène sur l'ensemble du porte substrat.

L'augmentation de la surface de dépôt représentera une réelle plus-value pour les applications industrielles contraignantes qui nécessitent des films de diamant sur des substrats de très grande dimension comme, par exemple, l'industrie électronique. Il sera également possible de traiter simultanément plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de substrats plans ou tridimensionnels, notamment des substrats de diamant HPHT pour la synthèse de films de diamant monocristallin. La polarisation RF du porte-substrat permettra d'améliorer l'adhérence des films nano-, micro- et polycristallins, et d'assister par implantation ionique la création *in situ* de centres NV bien localisés dans les couches minces de diamant monocristallin lorsqu'un précurseur azoté (N_2 ou N_2O) sera ajouté dans la phase gazeuse. L'amélioration de l'étanchéité de la chambre permettra de mieux contrôler les impuretés, ce qui conduira à une meilleure qualité des films et garantira des conditions de synthèse plus reproductibles.

Synthèse et caractérisation de films de diamant présentant différentes microstructures par plasmas micro-ondes à sources ponctuelles

Résumé

Cette thèse vise l'étude de la synthèse de films de diamant possédant différentes microstructures par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasmas micro-ondes en utilisant un système de dépôt à sources plasmas ponctuelles et leur caractérisation pour des applications spécifiques.

Il s'agit dans un premier temps d'évaluer les potentialités de films de diamant nanocristallin produits à basse température sur des substrats de TA6V en vue d'applications biomédicales et sur des substrats en verre pour des applications optiques.

Dans un second temps, les aptitudes du système de synthèse pour élaborer des films de diamant polycristallin, puis monocristallin, sont démontrées avec succès en adaptant convenablement les paramètres du procédé tels que la pression, la température et la position du substrat, la composition du mélange gazeux.

Dans un troisième temps, le dopage des couches de diamant monocristallin avec des atomes d'azote afin de créer des centres NV est investigué en vue d'applications dans les technologies quantiques, notamment en magnéto-métrie, tirant profit des faibles vitesses de croissance qui peuvent être obtenues. Si le dopage s'avère efficace avec le système de synthèse considéré, la création des centres NV nécessite des post-traitements tels que l'irradiation électronique et l'implantation ionique à l'hélium afin de générer en quantité suffisante et de mouvoir les lacunes de carbone dans les films dopés. Les propriétés de photoluminescence et de spin de ces centres NV sont évaluées et leur aptitude à répondre aux exigences des applications visées est discutée.

Mots Clés:

Diamant, Films minces, Dépôt chimique en phase vapeur, Plasma micro-onde, Centre colorés, Caractérisation de surface, Applications biomédicales, Applications optiques, Technologies quantiques.

Synthesis and characterization of diamond films with different microstructures using distributed antenna array plasmas

Abstract

The aim of this thesis is to study the synthesis of diamond films with different microstructures by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition using distributed antenna array plasmas, and their characterization for specific applications.

In the first part of this thesis, the aim is to assess the potential of nanocrystalline diamond films produced at low temperature on TA6V substrates for biomedical applications, and on glass substrates for optical applications.

In a second part, the ability of the synthesis system to produce polycrystalline and then single-crystal diamond films is successfully demonstrated by suitably adapting process parameters such as pressure, temperature, substrate position and gas mixture composition.

Thirdly, the doping of single-crystal diamond layers with nitrogen atoms to create NV centers is studied for potential application in quantum technologies, particularly for magnetometry, by taking advantage of the low growth rates that can be achieved. While doping is found to be effective with the considered synthesis system, the creation of NV centers requires post-treatments such as electron irradiation and helium ion implantation to generate sufficient quantities of carbon vacancies in the doped films, and to displace them. The photoluminescence and spin properties of these NV centers are evaluated, and their suitability for targeted applications is discussed.

Keywords:

Diamond, Thin films, Chemical vapour deposition, Microwave Plasma, Coloured centres, Surface characterization, biomedical applications, optical applications, Quantum technologies.